

Особенности структуры и свойств растворов, расплавов и твердых полимеров в ограниченных нанометровых объемах

А.Л.Волынский, А.Ю.Ярышева, Е.Г.Рухля, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Проанализированы литературные данные о влиянии пространственных ограничений на структуру и свойства полимеров. Показано, что при диспергировании полимеров до наноразмерных частиц кардинально изменяются их свойства вследствие конформационных перестроек полимерных цепей. Пространственные ограничения отражаются как на параметрах фазовых переходов кристаллизующихся полимеров (снижаются температуры кристаллизации и плавления, а также теплота плавления и степень кристалличности), так и на процессах ориентации кристаллитов в асимметричных нанометровых объемах. Показано, что это обусловлено в первую очередь изменением соотношения стадий зародышеобразования и роста кристаллитов в ограниченных объемах. Проведен сравнительный анализ влияния пространственных ограничений на кристаллизацию высоко- и низкомолекулярных соединений, а также отмечена общность изменений их термодинамических свойств.

Библиография — 211 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1003
II. Особенности структуры и свойств поверхностных слоев и тонких пленок стеклообразных полимеров	1003
III. Особенности массопереноса полимеров в ограниченных объемах	1010
IV. Влияние пространственных ограничений на фазовые переходы в кристаллизующихся полимерах	1016
V. Крейзованный полимер как матрица, создающая пространственные ограничения	1020
VI. Заключение	1024

I. Введение

В последние годы показано,^{1–7} что переход от микро- к наноразмерным соединениям сопровождается качественным изменением их физических, механических, физико-химических и других свойств. Несмотря на исключительную важность сведений о свойствах веществ в «наносостоянии», в частности полимеров, указанная проблема пока далека от своего решения.

А.Л.Волынский (A.L.Volynskii). Член-корреспондент РАН, профессор, главный научный сотрудник химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–5509, e-mail: volynskii@mail.ru

А.Ю.Ярышева (A.Yu.Yarysheva). Научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–5509, e-mail: alyonusha@gmail.com

Е.Г.Рухля (E.G.Rukhlya). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–1182, e-mail: katrin310@yandex.ru

Л.М.Ярышева (L.M.Yarysheva). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–1182, e-mail: yarishev@gmail.com

Н.Ф.Бакеев (N.F.Bakeev). Академик, профессор того же факультета. Телефон: (495)332–5846, e-mail: kbakeev@online.ru
Область научных интересов авторов: структура и механика полимеров, физико-химические свойства полимеров.

Дата поступления 25 сентября 2013 г.

Неудивительно, что в последние годы число работ по исследованию влияния пространственных ограничений на структуру и свойства соединений лавинообразно нарастает. Например, возрастает интерес к кристаллизации полимеров при двумерных ограничениях.^{8–14} Физические свойства кристаллических полимеров сильно зависят от пространственных ограничений, в которых образуется кристаллическая фаза. Это имеет большое значение для получения таких миниатюрных объектов, как наностержни и нанопроволоки, а также для разработки современных устройств, используемых в микроэлектронике, биомедицине и во многих других областях.^{15–19} Впечатляющие успехи достигнуты при исследовании влияния геометрических ограничений на структуру и свойства аморфных полимеров.²⁰

Данный обзор посвящен обобщению и анализу экспериментальных данных, демонстрирующих влияние объемных ограничений на реологические, механические, физико-химические, диффузионные, термодинамические и другие свойства аморфных и кристаллических полимеров.

II. Особенности структуры и свойств поверхностных слоев и тонких пленок стеклообразных полимеров

Объемные ограничения конденсированных фаз по сути означают необходимость рассмотрения их поверхностных свойств. Действительно, уменьшение объемов твердых и жидких тел автоматически приводит к увеличению их удельной поверхности, а измельчение до наноразмеров — к

тотальному переводу в поверхностный слой. В то же время известно, что высокодисперсные твердые фазы обладают высокоразвитой свободной поверхностью, структура и свойства которой принципиально отличаются от структуры и свойств этих фаз в объеме.

В объеме жидкости или твердого тела силы межмолекулярного взаимодействия, действующие на одну из молекул со стороны соседних молекул, в среднем взаимно скомпенсированы. На поверхности такой компенсации нет, поэтому появляется некоторая равнодействующая сила, направленная в объем. Если молекула переместится с поверхности в объем, силы межмолекулярного взаимодействия совершат положительную работу. Чтобы переместить некоторое количество молекул из объема на поверхность (т.е. увеличить площадь поверхности), надо затратить положительную работу внешних сил, пропорциональную изменению площади поверхности. По этой причине свободная капля жидкости принимает шарообразную форму: жидкость ведет себя так, будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Другими словами, благодаря силам поверхностного натяжения молекулы в поверхностном слое оказываются в большей степени притянуты друг к другу, чем в объеме.

Наличие сил поверхностного натяжения делает поверхность жидкости похожей на упругую растянутую пленку с той разницей, что упругие силы в пленке зависят от площади ее поверхности (т.е. от того, как пленка деформирована), а силы поверхностного натяжения не зависят от площади поверхности. С точки зрения поверхностных явлений между свойствами твердых и жидких тел нет принципиальной разницы. Качественное различие состоит в том, что под действием сил поверхностного натяжения жидкости могут изменять размеры и форму, что позволяет не только выявить существование этих сил, но и количественно оценить некие поверхностные характеристики. В случае твердых тел поверхностные силы также существуют, однако по величине они гораздо меньше сил межмолекулярного взаимодействия, поэтому не могут заметно изменить объем и форму твердого тела. Тем не менее существованием поверхностных сил в твердых телах обусловлен комплекс поверхностных явлений, которые на протяжении многих десятилетий были (и остаются) предметом всесторонних исследований.^{21,22}

Итак, поверхность жидкостей и твердых тел образует некий контейнер, который, аналогично упомянутой выше пленке, стягивает находящийся в нем объем, стремясь минимизировать поверхность.

II.1. Влияние наноразмерных объемных ограничений на температуру стеклования аморфных полимеров

Изложенные выше фундаментальные представления о структуре и свойствах поверхностей раздела носят общий характер. Тем удивительнее сделанное в середине 90-х годов прошлого века открытие весьма необычных свойств аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Речь идет о понижении температуры их стеклования (T_g) в тонких пленках[†] и слоях толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. С помощью методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в таких тонких слоях, открыты необычные эффекты. Полученные результаты оказались столь неожиданными и важными, что для их учета потребуются пересмотр многих казав-

[†] Напомним, что тонкими называют пленки толщиной от 100 до 500 нм, ультратонкими — толщиной от 10 до 100 нм; пленки толщиной < 10 нм считаются монослоями.

шихся сложившимися и установившимися представлений о структуре и свойствах полимеров.

Первое систематическое исследование, посвященное прецизионному измерению T_g в тонких пленках стеклообразного полимера, опубликовано в 1994 г.²³ В этой работе методом эллипсометрии измеряли T_g тонких полистирольных (ПС) пленок, нанесенных на пассивированную водородом кремниевую подложку. Эллипсометрия позволяет с высокой точностью определять толщину полимерной пленки. Более того, такие данные позволяют получить зависимость толщины пленки от температуры. По сути, при этом определяется коэффициент теплового расширения полимера,²⁴ который скачкообразно изменяется в точке его стеклования (рис. 1).

Измеряя температурную зависимость толщины пленки, по скачку коэффициента теплового расширения определяют значение T_g полимера. Подробно данный метод рассмотрен в работе²⁵. В настоящее время эллипсометрия — один из наиболее популярных методов оценки T_g как свободных, так и расположенных на подложках тонких полимерных пленок.

В работе²³ толщину пленок изменяли от 300 до 10 нм. Авторами, видимо впервые, было показано, что, начиная с толщины 40 нм, температура стеклования ПС резко снижается по сравнению с T_g блочного полимера. При толщине пленки 10 нм снижение составило 25 К, что выходило за пределы ошибки определения T_g эллипсометрическим методом. В этой работе средневесовая молекулярная масса (M_w) полистирола составляла $(120–2900) \cdot 10^3$, а соответствующие размеры клубка изменялись от 20 до 100 нм. Во всех случаях не отмечено корреляции T_g и M_w , а полученные данные хорошо описывались соотношением

$$T_g = T_g^{\text{bloc}} \left[1 - \left(\frac{a}{h} \right)^\delta \right]$$

где T_g^{bloc} — температура стеклования ПС в блоке, h — толщина пленки, $a = 3.2$ нм, $\delta = 1.8$.

В дальнейшем было опубликовано большое число работ, посвященных данной тематике. В частности, были разработаны методики получения и исследования свойств тонких пленок полимеров, нанесенных на твердые подложки, и свободных тонких пленок аморфных полимеров. В поверхностных слоях стеклообразных полимеров, в отличие от поверхностных слоев низкомолекулярных твердых тел, молекулы не «притянуты» друг к другу, а образуют тонкий

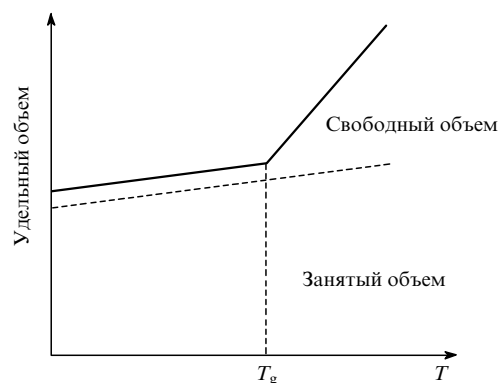


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема для линейного аморфного полимера.²⁴

слой с большим свободным объемом, о чем свидетельствует понижение T_g .

II.2. Температура стеклования тонких пленок стеклообразных полимеров, нанесенных на твердые подложки

Развитие работ по изучению температуры стеклования тонких пленок стеклообразных полимеров на твердых подложках сопровождалось расширением как методов исследования, так и круга исследуемых объектов. В большинстве работ использовали тонкие пленки классических аморфных полимеров: ПС, полиметилметакрилата (ПММА) и др. Одна поверхность таких пленок контактировала с твердым субстратом, а вторая — с воздухом; T_g полимера определяли на поверхности раздела полимер/воздух.

В статье²⁶ для оценки T_g измеряли релаксацию двулучепреломления в ультратонких ПС-пленках на стеклянных субстратах. Показано, что с уменьшением толщины пленки от 10 мкм до 5.8 нм температура стеклования уменьшается на 15–20°C. В толстых пленках (> 10 мкм) молекулы, близкие к поверхности полимер/воздух, релаксируют быстрее остальных молекул. Сочетание метода фотонной корреляционной спектроскопии с техникой кварцевых весов позволило исследовать динамику релаксации ультратонких (< 40 нм) ПС-пленок.²⁷ Показано, что в таких пленках T_g более чем на 70°C ниже, чем в объеме. Формы графиков релаксационной функции и температурной зависимости времен релаксации выше T_g аналогичны тем, что наблюдаются для блочного ПС, хотя для пленок указанные графики сдвинуты по температурной шкале на ~70°C. Близкие результаты получены в работе²⁸, в которой с помощью кварцевого резонатора измеряли высокочастотную сдвиговую податливость в очень тонких (10 и 93 нм) ПС-пленках на кварцевых подложках. Обнаружено, что для пленок толщиной ≥ 10 нм наблюдается снижение сдвиговой податливости, в то время как при толщинах < 10 нм податливость увеличивается более чем на 50%. Полагают, что это следствие геометрических ограничений, обуславливающих парашютоподобные конформации полимерных цепей.

Эффективным оказалось использование метода аннигиляции позитронов для изучения свободного объема в тонких пленках.²⁹ В работах^{30,31} измеряли время жизни аннигиляции позитронов и доплеровское смещение аннигиляционного излучения для ПС-пленки с использованием моноэнергетического слабопозитронного зонда. Сильные изменения сигнала аннигиляции позитронов наблюдались на малом (20 нм) расстоянии от поверхности образца. Время жизни ортопозитрона в полимере возрастало вблизи поверхности, в то время как его интенсивность снижалась. 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 работы³² получали для эпоксидного полимера спектры времени жизни аннигиляции позитронов с энергией 0.2–3.0 кэВ с помощью слабопозитронного электротехнического устройства. Показано, что ортопозитронное время жизни в блоке возрастает, а вблизи поверхности — уменьшается. Данный метод дает возможность определить долю свободного объема полимера (f_v) с использованием принципа температурно-временной суперпозиции³³

$$f_v = f_m + (T - T_g)\Delta\alpha$$

где f_m — доля свободного объема при T_g , T — температура эксперимента, $\Delta\alpha$ — разность коэффициентов термического

расширения выше и ниже T_g . Показано, что в приповерхностном слое увеличиваются размер «дырок» свободного объема и их доля в объеме (до 4%), при этом T_g понижается с 50 до 10°C.

Аналогичные изменения обнаружены и для полиэтилен-терефталата (ПЭТФ), который, в отличие от ПС, способен к кристаллизации. В работе³⁴ для определения T_g в тонких слоях ПЭТФ использован метод эллипсометрии. Показано, что в этом случае T_g также сильно зависит от удаленности слоя от межфазной границы полимер/воздух. Например, если T_g в объеме составляет 71°C, то на глубине 25 нм она равна 65°C, а на глубине 15 нм — 56°C.

Существование градиента T_g в приповерхностных слоях полимеров подтверждается результатами работ^{36–38}, проанализированными в обзоре³⁵. В этих работах описан метод синтеза ПС, содержащего пиреновую флуоресцентную метку. Тонкий слой меченого ПС наносили на ПС-пленку, не содержащую метки. Толщины и положения слоев ПС с меткой и без метки варьировали. С помощью флуоресцентного анализа определяли локальное значение T_g тонких пленок меченого ПС в зависимости от их толщины и положения в многослойной системе. Показано, что температура стеклования ПС-слоя с меткой, помещенного на поверхность толстой (270 нм) ПС-пленки без метки, сильно снижается по мере его утолщения. Температура стеклования тонкого (14 нм) ПС-слоя с флуоресцентной меткой (T_{gf}) немонотонно изменяется в зависимости от его расположения в многослойной пленке. Если данный слой покрыт слоем ПС без метки толщиной > 18–30 нм, то T_{gf} равно T_g блочного ПС. Для меньших толщин покрывающего ПС-слоя T_{gf} снижается относительно T_g блока. Разность этих температур возрастает с уменьшением толщины покрывающего слоя. Авторы пришли к заключению, что наибольшее возмущение, приводящее к снижению температуры стеклования, наблюдается в поверхностном слое полимера. В то же время слои, прилегающие к возмущенному слою, также изменяются, что обуславливает отличие их молекулярного движения от молекулярного движения в объеме полимера. Другими словами, существует не просто поверхностный тонкий слой, а некий градиент в структуре полимера, направленный от его поверхности в объем и связанный со снижением T_g на поверхности по сравнению с T_g в объеме полимера. Авторы полагают, что для описания такого явления можно использовать двух- или трехслойную модель. Эффект снижения T_g поверхностного слоя подтверждается, в частности, данными работы²⁵, в которой исследовалось взаимодействие металлических наночастиц с поверхностью стеклообразного полимера.

Важную информацию о структуре и свойствах поверхностных слоев полимеров позволяют получить многочисленные разновидности зондовой микроскопии. Так, в работе³⁹ охарактеризовано поверхностное молекулярное движение монодисперсного ПС, наблюдаемое с использованием методов латеральной силовой микроскопии, сканирующей вязкоупругой микроскопии и дифференциальной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в поверхностном слое молекулярное движение более интенсивное, чем в объеме. В работе⁴⁰ методы силовой модуляционной сканирующей микроскопии и латеральной силовой микроскопии использованы для изучения поверхностного молекулярного движения в монодисперсном ПС. Метод силовой модуляционной сканирующей микроскопии позволяет измерять динамический модуль сдвига (E') и тангенс угла сдвига фаз ($\tan \phi$) в поверхностных слоях. Показано, что для полимера с $M_w < 2.6 \cdot 10^4$ значение E' у поверхности меньше, а $\tan \phi$ больше, чем соответствующие величины в объеме. У гра-

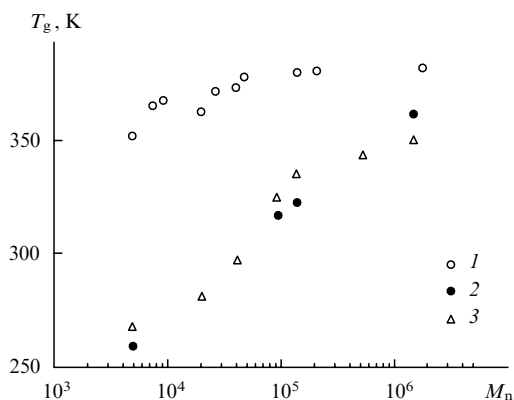


Рис. 2. Зависимости температуры стеклования ПС в объеме (1) и на поверхности (2, 3) от среднечисленной молекулярной массы полимера.⁴¹

Значения T_g определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1), с помощью латеральной силовой (2) и сканирующей вязкоупругой микроскопии (3).

ницы полимер/воздух температура стеклования ПС ниже комнатной (рис. 2).

Снижение T_g в тонких пленках наблюдается и для смесей совместимых полимеров. В работе⁴² исследованы зависимости T_g от толщины пленок и состава совместимых смесей поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) и ПС. Тонкие пленки получали испарением толуола из полимерного раствора на силиконовом носителе и методом эллипсометрии измеряли T_g . Показано, что в тонких пленках, как и в объеме полимера, состав смеси влияет на T_g : для всех составов с уменьшением толщины пленок наблюдалось снижение T_g (рис. 3).

В случае тонких пленок на подложках природа межфазного контакта оказывает большое влияние на интенсивность молекулярного движения.⁴³ Такое влияние отчетливо выявлено, например, в работе⁴⁴, в которой с помощью метода отражательной рентгеновской спектроскопии определяли электронную плотность в поверхностных слоях тонких пленок ПС, ПММА и поли(4-винилпиридина) (П4ВП) на подложках SiO_2 . Толщина пленок составляла $\sim 4 R_g$, где R_g — радиус вращения макромолекулы. Показано, что для ПС и ПММА электронная плотность вблизи свободной поверхно-

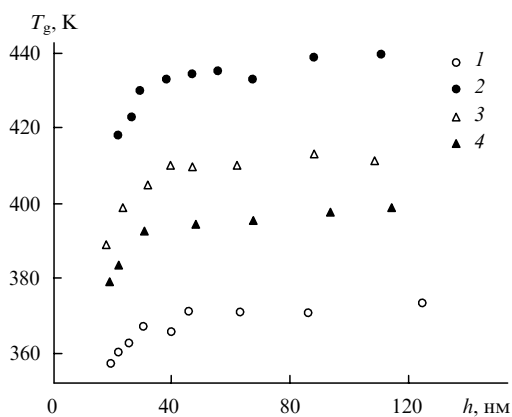


Рис. 3. Зависимости температуры стеклования чистого ПС (1), его смесей с ПФО (2–4) от толщины пленки (h).⁴² Соотношение ПФО: ПС = 7:3 (2), 5:5 (3), 3:7 (4).

сти пленки уменьшается, а для П4ВП увеличивается. Авторы считают, что это обусловлено разной интенсивностью взаимодействия гидрофобных (ПС и ПММА) и гидрофильного (П4ВП) полимеров с полярной подложкой.

Существенное влияние природы подложки на молекулярную подвижность полимера в прилегающем к ней тонком слое обнаружено в работе⁴⁵, в которой изучалась подвижность меченных по концам флуоресцентными метками цепей в пленках ПС на кварцевых субстратах. Методом флуоресценции измеряли коэффициент диффузии макромолекул (D). Обнаружено, что при толщине пленки < 150 нм значение D уменьшается. Как и в работе⁴⁶, такое изменение D объяснено сильным взаимодействием полимера с носителем, ограничивающим молекулярную подвижность цепей.

К аналогичному выводу пришли и авторы публикации⁴⁷, в которой методами бриллиэновского светорассеяния и эллипсометрии измеряли T_g в тонких пленках ПС разной молекулярной массы как функцию их толщины. Проведено сравнение результатов для свободных пленок и пленок на подложках из оксида кремния. Показано, что резкое (более чем на 60°C) падение T_g для свободных пленок наблюдается, если их толщина меньше размера невозмущенного макромолекулярного клубка. Для пленок на подложках также наблюдали снижение T_g , но только на 4°C . С помощью метода нейтронного рассеяния выявлено сильнейшее влияние подложки на коэффициент термического расширения в тонких пленках дейтерированного ПС.⁴⁸ Оказалось, что существует значительный градиент коэффициента термического расширения для дейтерированного ПС по толщине пленки, зависящий от природы межфазного контакта. Обнаруженный эффект авторы объяснили взаимодействием полимера с подложкой.

Влияние межфазной энергии на T_g тонких (18–80 нм) пленок ПС и ПММА продемонстрировано в работе⁴⁹. Полимерные пленки наносили на силиконовую подложку; для измерения T_g использовали три метода — локальный термический анализ, эллипсометрию и отражательную рентгеновскую спектроскопию, — которые дали сходные результаты. Для пленок различной толщины установлено, что уменьшение T_g линейно зависит от межфазной энергии.

Исследование релаксации двулучепреломления позволило оценить T_g в ультратонких ПС-пленках на стеклянных подложках.²⁶ Показано, что с уменьшением толщины пленки от 10 мкм до 5.8 нм T_g уменьшается на 15–20 градусов. В толстых пленках (> 10 мкм) молекулы, близкие к границе полимер/воздух, релаксируют быстрее, чем молекулы, находящиеся в контакте с подложкой. Значительные ограничения молекулярной подвижности в тонких ПС-пленках на кремниевой подложке обнаружены и в работе⁵⁰, несмотря на то, что толщина пленок была намного больше радиуса вращения молекулы. Полагают, что обнаруженные ограничения молекулярной подвижности возникают из-за сильного взаимодействия полимера с подложкой. В работе⁵¹ с помощью рентгенофазового анализа определяли градиент электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости тонких (20–80 нм) пленок стереорегулярного ПММА на кремниевой подложке. С помощью данного метода можно оценить слабые флуктуации плотности. Показано, что в полимере, находящемся в контакте с подложкой, электронная плотность возрастает независимо от тактичности полимера и толщины пленки. Обнаруженный эффект объяснен более плотной упаковкой макромолекул на границе раздела благодаря межфазному взаимодействию и селективной адсорбции стереорегулярных последовательностей.

В работе⁵² с использованием метода диэлектрической спектроскопии исследовалась динамика изотактического

ПММА в температурном интервале 273–392 К. Были зарегистрированы два пика диэлектрических потерь, соответствующих переходам α и β . Показано, что β -переход не зависит от толщины пленки, а α -переход зависит и заметно снижается с ее уменьшением. По данным эллипсометрических измерений, T_g полимера, контактирующего с кремнеземной подложкой, постепенно возрастает с уменьшением толщины, что, по мнению авторов, свидетельствует об интенсивном взаимодействии с подложкой.

Расчет показал,⁵³ что на свободной поверхности полимера всегда наблюдается уменьшение T_g по сравнению с T_g в объеме. Температура стеклования тонкой пленки полимера, расположенной на твердом субстрате, может повыситься. В то же время на значение T_g полимера влияет топография поверхности подложки. Показано,^{54–56} что даже без сильного взаимодействия полимера и подложки динамика макромолекул может заметно снизиться (T_g возрастет), если частица полимера (фаза) находится в некой «клетке» (нанометровой полости) на поверхности субстрата.

Адсорбционные эффекты на границе раздела фаз, ведущие к ограничению подвижности полимерных цепей, могут быть настолько сильными, что вызовут повышение T_g полимера. В работе⁵⁷ с помощью метода модулированной сканирующей дифференциальной калориметрии исследовалось поведение ПММА, адсорбированного на кремниевой подложке. Показано, что T_g адсорбированного ПММА увеличивается от 108 (T_g блочного полимера) до 136°C.

III.3. Температура стеклования свободных тонких пленок стеклообразных полимеров

Выше отмечалось, что взаимодействие полимера с подложкой может существенно влиять на характер молекулярного движения в тонких полимерных пленках. Разработаны методики, позволяющие получать свободные пленки толщиной несколько десятков нанометров, а также методики измерения в них T_g .⁵⁸ Такие пленки можно изготовить двумя способами:

— получив пленку на подложке, флотировать ее на поверхность воды, затем поместить пленку на опорную сетку;

— путем испарения растворителя из тонкого слоя раствора полимера, нанесенного на поверхность более плотной жидкости, как правило воды;[‡] после формирования пленки ее помещают в специальный держатель для изучения свойств.

Большинство исследований свободных пленок выполнено при изучении ПС, поэтому экспериментальные данные обобщены на одном рисунке (рис. 4).⁵⁹ Оказалось, что понижение T_g в этом случае выражено значительно сильнее, чем в случае пленок на твердых подложках. Более того, для свободных ПС зависимости T_g от толщины пленки не только выражена сильнее, но и имеет качественно иной вид. Такие зависимости можно разделить на две группы. При относительно низких значениях молекулярной массы зависимость T_g от толщины пленки похожа на аналогичную зависимость для ПС-пленок на подложках: T_g уменьшается постепенно, начиная с толщины 50–70 нм, и не зависит от молекулярной массы. Однако при более высоких значениях молекулярной массы ПС такое влияние отчетливо проявляется, а именно: зависимость приобретает линейный характер и существует некоторая толщина пленки, при которой T_g начинает резко снижаться. Чем больше молекулярная масса полимера, тем более резко снижается T_g с уменьше-

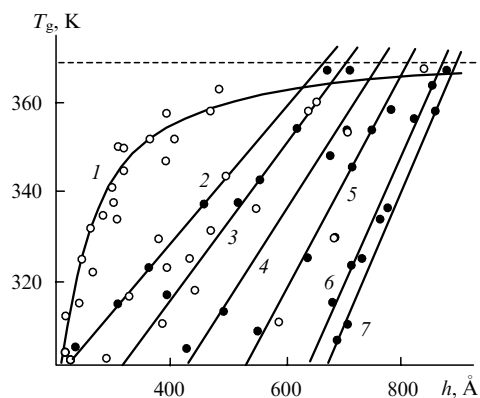


Рис. 4. Зависимости температуры стеклования свободных ПС-пленок от их толщины, определенные методами эллипсометрии (светлые точки) и бриллюэновского рассеяния света (темные точки).⁵⁹
 $M_w \cdot 10^{-3}$: 1 — 116–347, 2 — 541, 3 — 691, 4 — 1250, 5 — 2077, 6 — 6700, 7 — 9000. Пунктирная линия показывает температуру стеклования блочного ПС.

нием толщины пленки (в случае высоких молекулярных масс T_g начинает снижаться при меньшей толщине пленки).

Таким образом, для свободных пленок, как и для пленок на подложках, наблюдается значительное снижение T_g по сравнению с соответствующей величиной в объеме, причем снижение зависит от молекулярной массы полимера и для свободных пленок оно значительно более интенсивное, чем для пленок на подложке.

Следует отметить, что резкое снижение механических характеристик в поверхностных слоях и тонких пленках стеклообразных полимеров подтверждается измерениями их модуля упругости (E). В серии работ^{60–63} для оценки модуля упругости полимерных пленок использован подход, основанный на анализе микрорельефа, возникающего при деформировании двухслойных полимерных систем.^{64,65} Результаты приведены на рис. 5. Видно, что, как только толщина ПС-пленки становится < 50 –70 нм, ее модуль упругости резко уменьшается (в 4–5 раз), независимо от молекулярной массы полимера, что полностью соответствует приведенным выше результатам измерения T_g в тонких пленках стеклообразных полимеров (сравните рис. 4 и 5).

Обобщая имеющиеся данные по изменению T_g нанометровых слоев полимеров, важно отметить, что температура

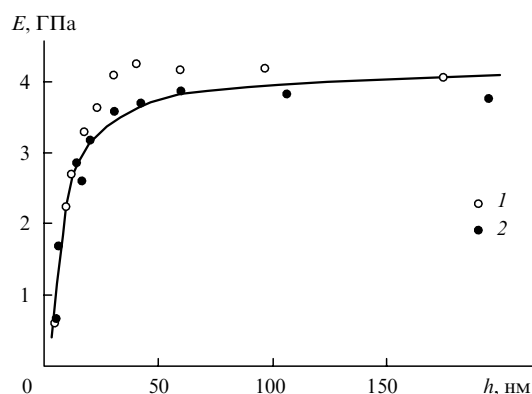


Рис. 5. Зависимость модуля упругости от толщины пленки ПС.⁶³
 $M_w \cdot 10^{-3}$: 1 — 1800, 2 — 114.

‡ По сути, это методика получения опорных пленок-подложек для просвечивающей электронной микроскопии.

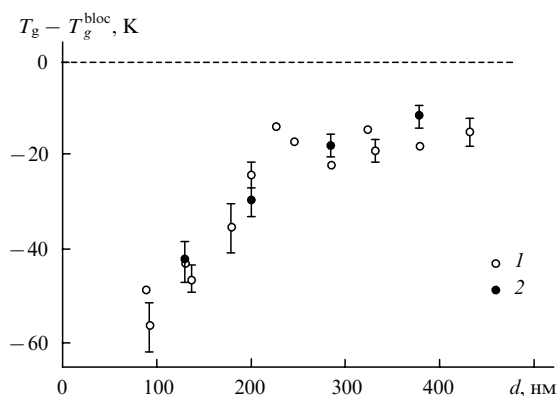


Рис. 6. Понижение температуры стеклования ($T_g - T_g^{\text{bloc}}$) для сферических наночастиц ПС разного диаметра (d).⁷⁰ Значения T_g и T_g^{bloc} определяли методами дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и дилатометрии (2); пунктирная линия — T_g блокного ПС.

стеклования свободных пленок обычно понижается по сравнению с T_g в объеме, причем величина снижения зависит от молекулярной массы полимера (наряду с результатами рассмотренных выше исследований это подтверждают и данные работ^{53, 66–68}). Если поверхность пленки контактирует с другими поверхностями, сдвиг T_g зависит от характера взаимодействия. Достаточно интенсивное взаимодействие полимера и подложки может привести к неизменности или даже увеличению T_g в тонких пленках.^{57, 67–69} Последний эффект, очевидно, связан с адсорбцией полимера на межфазной границе, что резко замедляет движение полимерных цепей. В настоящее время отсутствует количественная теория, позволяющая в полной мере описать впервые обнаруженное в работе²³ понижение T_g в тонких пленках аморфных полимеров. В работе³⁵ высказано предположение, что это связано с недостаточной изученностью как данного явления, так и механизма самого процесса стеклования полимеров.

Важно отметить, что обнаруженный в работе²³ эффект понижения T_g полимера при уменьшении его объема наблюдается не только в пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров. В работе⁷⁰ приведена методика получения наноразмерных сферических частиц ПС методом эмульсионной полимеризации в особых условиях. Указанным способом можно получать сообщество наночастиц, имеющих размеры в интервале от 100 до 500 нм. Показано, что и для них отчетливо наблюдается понижение T_g (рис. 6).

Итак, эффект понижения T_g в тонких пленках и поверхностных нанометровых слоях аморфных полимеров действительно существует; в неискаженном виде он наблюдается только на свободных поверхностях, не граничащих с твердой подложкой.

II.4. О возможных причинах снижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров

Выше было показано, что в свободных тонких пленках, а часто и в тонких пленках на подложках, наблюдается значительное снижение T_g и существенно облегчается крупномасштабная молекулярная подвижность (α -релаксация). Естественно, усилия многих ученых были направлены на установление механизма этого явления, однако к настоящему времени не сложилась единая точка зрения на его механизм.

Один из подходов к решению указанной задачи связан с рассмотрением особенностей процесса стеклования поли-

мера 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). Известно,⁷¹ что стеклование обусловлено кооперативным молекулярным движением, для осуществления которого необходима достаточно протяженная полимерная фаза. В работе⁷² методом генерации второй гармоники измеряли молекулярную подвижность в поверхностных слоях низкомолекулярных стеклообразующих жидкостей. Показано, что в поверхностных слоях нарушается коллективная динамика молекулярного движения (возрастает его интенсивность по сравнению с интенсивностью в объеме), и это приводит к стеклообразному состоянию.

Значительное увеличение интенсивности молекулярного движения в поверхностных слоях полимера продемонстрировано в работе⁷³, в которой особенности молекулярного движения в поли(4-метилстироле), ПС и поли(*n*-трет-бутилстироле) исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что значение поверхностной энергии активации диффузии твердого полимера при комнатной температуре ($92 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) много меньше значения энергии активации самодиффузии ПС в расплаве при существенно более высокой температуре $170\text{--}190^\circ\text{C}$ ($167.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Вероятно, это свидетельствует об уменьшении масштаба молекулярного движения, что отражает нарушение коллективной динамики полимера в поверхностном слое по сравнению с динамикой в объеме. В работе⁷⁴ с помощью локального термического анализа определили T_g тонких пленок ПС и ПММА на SiO_2 -подложках, обработанных гексаметилдисилазаном (ГМДС). Обнаружено, что температура стеклования ПММА возрастает на полярных SiO_2 -подложках, а на неполярных SiO_2 -ГМДС-подложках снижается. Для ПС снижение наблюдалось на обеих подложках.

В случае аморфных полимеров коллективная динамика нарушается, если толщина полимерной фазы меньше среднеквадратичного расстояния между концами цепи. В результате уменьшается размер «расстекловывающегося» участка цепи и, как следствие, снижается температура стеклования. Зависимость температуры стеклования пленок ПС с $M_w = 767 \cdot 10^3$ и $2240 \cdot 10^3$ от их толщины представлена на рис. 7. Видно, что начало снижения T_g в определенной степени коррелирует с невозмущенными размерами клубков макромолекул.

Влияние пространственных ограничений на характер молекулярного движения полимерных цепей подтверждают и некоторые теоретические исследования. В работе⁷⁵ предложена модель взаимодействия, на которой показано, что T_g резко снижается, если толщина свободной пленки меньше расстояния между концами невозмущенной цепи. Полагают, что именно в этом причина сильной зависимости T_g от молекулярной массы в тонких полимерных пленках. Предположено, что свободные пленки большей молекулярной массы, во-первых, индуцируют плоскостную ориентацию полимерных цепей (в этом случае расстояние между концами невозмущенной цепи становится сравнимым с толщиной пленки) и, во-вторых, в них уменьшается кооперативная длина цепных сегментов вблизи поверхности. Как следствие, уменьшается масштаб локального сегментального движения молекулярных единиц вблизи межфазной поверхности. Снижение T_g , в частности, приписывают уменьшению параметра взаимодействия. Результаты расчета T_g по этой модели хорошо соответствуют экспериментальным данным.

В работе⁷⁶ методом Монте-Карло исследована молекулярная подвижность в свободных пленках в зависимости от их толщины и рассмотрены конформации макромолекул в

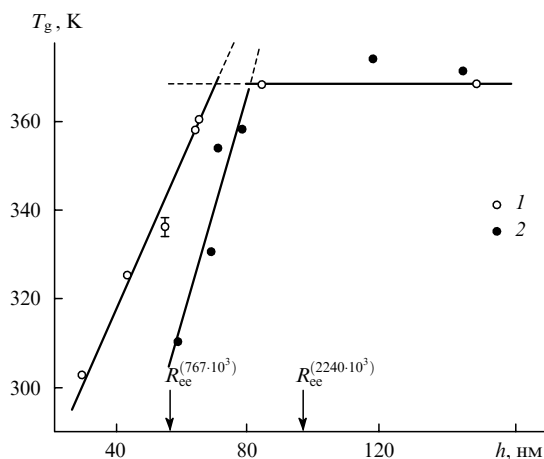


Рис. 7. Зависимости температур стеклования свободных пленок ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 767$ (1) и 2240 (2) от их толщины.⁴⁷ Невозмущенные размеры клубков (R_{cc}) отмечены стрелками.

зависимости от расстояния от межфазной поверхности, а также рассчитан коэффициент диффузии для линейных и циклических молекул. Показано, что T_g снижается с уменьшением толщины пленки. В свободных пленках конформации существенно плотнее (компактнее), чем должны быть при их гауссовом распределении. Для кольцевых конформаций все эффекты выражены значительно слабее, чем для линейных молекул, хотя в обоих случаях теория предсказывает существование жидкоподобного межфазного слоя, в котором подвижность молекул значительно выше, чем в объеме. К аналогичным выводам пришли и авторы теоретической работы⁷⁷, в которой методом молекулярной динамики показано, что подвижность молекул аморфного полиэтилена (ПЭ) возрастает, а плотность уменьшается в направлении от объема к поверхности. Де Женом⁷⁸ высказана идея о возможности существования «скользящего» молекулярного движения полимерных цепей в ограниченных объемах. Как показали расчеты, в таком случае температура стеклования должна снижаться, если геометрические размеры полимерной фазы соизмеримы с невозмущенными размерами макромолекул.

Не менее популярна точка зрения, согласно которой причина снижения T_g в поверхностных слоях — сегрегация в них концевых групп макромолекул.^{39–42} Концепция сегрегации у поверхности раздела концевых групп основана на том, что, согласно теории Флори–Фокса,⁷⁹ концы цепей по существу являются пластификаторами, понижающими T_g . Полагают, что именно при повышенной по сравнению с объемом концентрации концевых групп в поверхностных слоях полимеров в последних увеличивается свободный объем, а следовательно, понижается T_g . Для проверки этого предположения в работе³⁹ методом динамической вторично-ионной масс-спектрометрии изучали дейтерированный ПС с протонированными концевыми группами. Получен концентрационный профиль концевых водородсодержащих групп по направлению, перпендикулярному поверхности пленки. Обнаружено возрастание концентрации таких групп в поверхностном слое по сравнению с дейтерийсодержащими группами, что подтверждает гипотезу об увеличении концентрации концевых групп в этом слое.

Для выяснения механизма снижения T_g в поверхностных слоях и тонких пленках аморфных полимеров в работе⁸⁰ синтезированы три образца ПС, имеющие разные концевые группы (обычный ПС, а также ПС2 и ПС3 с концевыми

группами NH_2 и $COOH$ соответственно), и получено большое число монодисперсных фракций всех трех образцов. Для выявления влияния концевых групп и кооперативной длины стеклующегося элемента структуры на поверхностное снижение T_g варьировали природу концевых групп и молекулярную массу. Значения T_g находили с помощью методов атомно-силовой и сканирующей вязкоупругой микроскопии, позволяющих определять динамические характеристики в поверхностных слоях полимеров. С использованием фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии оценивали концентрацию концевых групп у поверхности. Показано, что как в объеме, так и на поверхности проявляется эффект снижения T_g , связанный с изменением молекулярной массы, причем во всем интервале изменения молекулярной массы наблюдается уменьшение поверхностной T_g по сравнению с объемной. Поверхностная T_g начинает снижаться при меньшей молекулярной массе и, в зависимости от величины последней снижается интенсивнее, чем объемная. Исключение составляет ПС с концевыми группами $COOH$, который не показал зависимости снижения T_g от молекулярной массы. Используя принцип температурно-временной суперпозиции, определяли эффективную энергию активации α -релаксации. Показано, что во всех случаях энергия активации α -перехода в поверхностном слое равна 230 ± 10 кДж·моль⁻¹, в то время как для блока эта величина, по разным данным, составляет от 360 до 880 кДж·моль⁻¹ (см.⁸¹). Результаты указанной работы свидетельствуют о том, что оба рассмотренные выше фактора могут влиять на понижение T_g на поверхности полимера.

В некоторых публикациях (см., например,^{82–84}) предложена трехслойная модель для описания понижения T_g в тонких полимерных слоях. Динамика каждого из слоев была своя. Вблизи свободной поверхности молекулярная подвижность выше, чем в объеме, в центре — эквивалентна подвижности в объеме, а на межфазной границе ограничена по сравнению с подвижностью в объеме. Результаты, полученные с использованием такой модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Важно отметить, что T_g в поверхностных слоях снижается не только у стеклообразных полимеров. Так, в работе⁸⁵ показано, что аналогичный эффект наблюдается и для аморфного компонента кристаллического полиэтилена высокой плотности.

В заключение необходимо отметить, что открытое в середине 90-х годов прошлого века значительное снижение T_g в тонких пленках аморфных полимеров является их фундаментальным свойством. Ранее это явление не было замечено, поскольку при изучении блочных полимеров вклад в свойства поверхностных слоев был пренебрежимо мал и не учитывался. Однако если при деформировании происходит развитие высокого уровня межфазной поверхности, этот вклад необходимо учитывать.

Развитие высокого уровня межфазной поверхности характерно для одного из фундаментальных видов неупругой деформации твердых полимеров — крейзинга.^{86–88} Важнейшей особенностью крейзинга полимеров является то, что развитие данного вида пластической деформации сопровождается возникновением и ростом особых зон — крейзов, содержащих ориентированный полимер. ПЭМ-Изображение единичного крейза в деформированной тонкой пленке ПС представлено на рис. 8.⁸⁸

Крейз виден как некое нарушение сплошности в полимере. Особенность структуры крейза состоит в том, что блоки исходного (недеформированного) материала соединяют тончайшие тяжи (фибриллы) ориентированного полимера, разобщенные в пространстве. Диаметры таких фибрилл и расстояния между ними составляют от единиц до

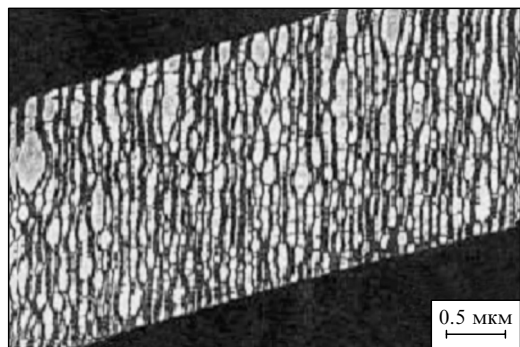


Рис. 8. ПЭМ-Изображение единичного крейза в деформированной (ось растяжения вертикальна) тонкой пленке ПС.⁸⁸

десятков нанометров. Очевидно, что столь малый размер агрегатов макромолекул не может не сказаться на их свойствах.

Первое систематическое исследование механических свойств крейзов поликарбоната (ПК) проведено Камбуром и Коппом,⁸⁹ которые получали единичные крейзы путем деформирования стеклообразного ПК в активной жидкости (этанол). С помощью специального устройства авторы определяли изменение расстояния между краями единичного крейза в зависимости от силы, приложенной к концам образца. Полученные таким образом кривые растяжения для отдельного крейза имели характерную форму (рис. 9). Как видно, предел текучести материала крейза существенно меньше предела текучести исходного блочного полимера.

При проведении нескольких последовательных циклов деформация – восстановление было обнаружено, что начальные модуль упругости и предел текучести уменьшаются с увеличением ширины исходного крейза. Модуль упругости в ~ 4 раза меньше модуля упругости недеформированного полимера. В этой же работе было показано, что «сухие» крейзы ПК, деформированные на 50–60%, способны самопроизвольно восстанавливать свои размеры после снятия нагрузки. Следует отметить, что это не характерно для стеклообразного полимера, ориентированного в режиме холодной вытяжки. Как видно, механические свойства высокодисперсного материала отдельного крейза кардинально отличаются от свойств исходного блочного полимера. Из приведенных выше данных следует, что диспергирование стеклообразного полимера до нанометровых агрегатов

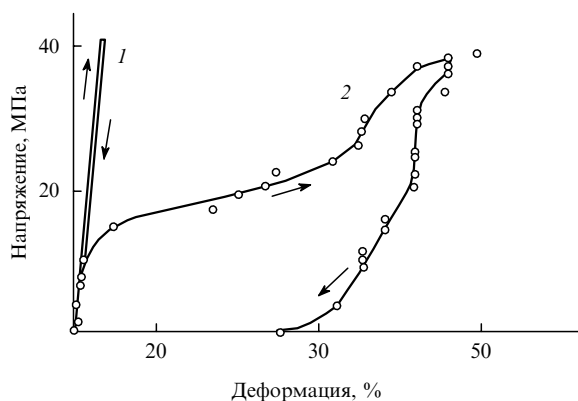


Рис. 9. Кривые растяжения и сокращения с постоянной скоростью ПК (1) и индивидуального крейза в ПК (2).⁸⁹

макромолекул отражается на его механическом поведении. Такое влияние проявляется, в первую очередь, в увеличении податливости полимера и появлении у него большой обратной деформации, что не характерно для стеклообразного состояния. Более подробно силовое размягчение аморфных и кристаллических полимеров рассмотрено в работе⁹⁰, где показано, что оно носит общий характер и является фундаментальным свойством твердых полимеров.

III. Особенности массопереноса полимеров в ограниченных объемах

Рассмотренный выше экспериментальный материал свидетельствует о сложном влиянии пространственных ограничений на структуру и свойства полимеров. Полимерные пленки, в том числе и нанометровой толщины, получают путем выделения полимера из раствора или отверждения расплава. Очевидно, что необычные свойства полимера в нанометровых объемах закладываются на ранних этапах его формирования, т.е. в растворах или расплавах. В связи с этим актуальны исследования влияния нанобъемных ограничений на особенности массопереноса полимеров при их течении и диффузии. В методическом плане такие исследования представляют серьезную проблему, поскольку необходимо изучать процессы массопереноса в чрезвычайно узких пространствах (порах), размеры и геометрию которых трудно контролировать.

Реальные пути получения таких объектов открывают недавно разработанные методы изготовления алюминиевых пористых пластин,^{91,92} в которых можно в широких пределах изменять диаметр пор, сохраняя при этом их цилиндрическую форму. СЭМ-Изображения двух пористых мембран с порами диаметрами 200 и 80 нм представлены на рис. 10.

III.1. Фазовый массоперенос в ограниченных объемах полимеров

Используя алюминиевые пластины с нанометровыми цилиндрическими порами, можно исследовать процессы массопереноса в растворах и расплавах полимеров в каналах, имеющих объемные ограничения на наноуровне. Главная особенность полимеров состоит в том, что объемные ограничения должны влиять на конформацию их цепей. Действительно, если, например, толщина пленки будет меньше размера гауссова клубка, то конформация этого клубка неизбежно должна измениться. Такое изменение было обнаружено в работе⁹⁴. Неожиданно оказалось, что размеры клубка уменьшились только в направлении, нормальном к боковой поверхности цилиндрической нанопоры, в то время как в направлении оси нанопоры они оставались постоянными и равными размерам клубка в объеме. Другими словами, цепь, проникающая в цилиндрическую пору, сжимается в направлении, нормальном ее оси, но остается невозмущенной в направлении этой оси даже при широком варьировании размеров поры и молекулярной массы макромолекулы.

Схема конформационных изменений макромолекулы, находящейся в поре, диаметр которой меньше радиуса инерции клубка макромолекулы, представлена на рис. 11. Такой результат был получен по данным исследования обычного и дейтерированного ПС методом малоуглового рассеяния нейтронов.^{94,96} Считается, что это уникальное явление обусловлено изменением взаимопроникновения полимерных цепей. Допустив несжимаемость полимерных цепей в условиях пространственных ограничений, взаимопроникновение вдоль оси поры можно считать понижающимся, так как

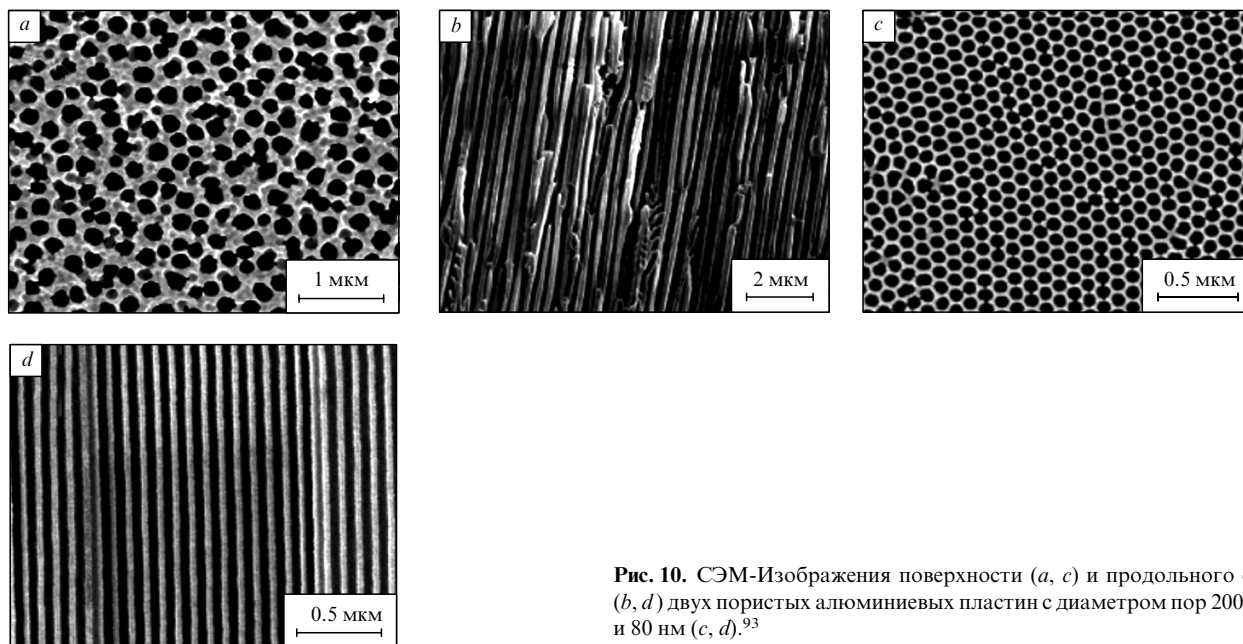


Рис. 10. СЭМ-Изображения поверхности (a, c) и продольного среза (b, d) двух пористых алюминиевых пластин с диаметром пор 200 (a, b) и 80 нм (c, d).⁹³

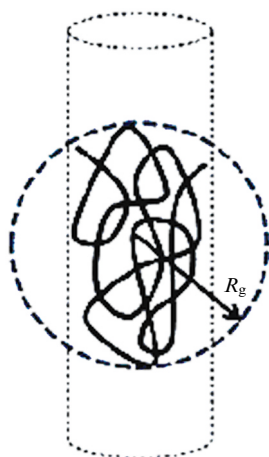


Рис. 11. Схематическое изображение изменения конформации макромолекулы при ее введении в нанопору, диаметр которой меньше радиуса вращения макромолекулы (R_g).⁹⁵

полимерные цепи ограничены в радиальном направлении. Под этим подразумевается, что взаимопроникновение цепей должно понижаться с увеличением молекулярной массы полимера, в связи с чем цепи могут оставаться в невозмущенной конформации в осевом направлении.

Такая ситуация аналогична той, что имеет место при крейзинге полимера.^{86–88} Напомним, что по сути крейзинг является диспергированием полимера на нанометровые агрегаты, состоящие из ориентированных цепей (рис. 12). Образование таких агрегатов аналогично возникновению полимерной структуры, заполняющей наноразмерную цилиндрическую пору (см. рис. 11). В то же время при образовании фибриллярных агрегатов макромолекул в структуре крейза возникает «геометрическая необходимость» потери части зацеплений, имевшихся в полимере до начала крейзинга. Схема прорастания наноразмерных пор в структуру деформируемого полимера представлена на рис. 13. В работе⁹⁸ теоретически и экспериментально показано, что при крей-

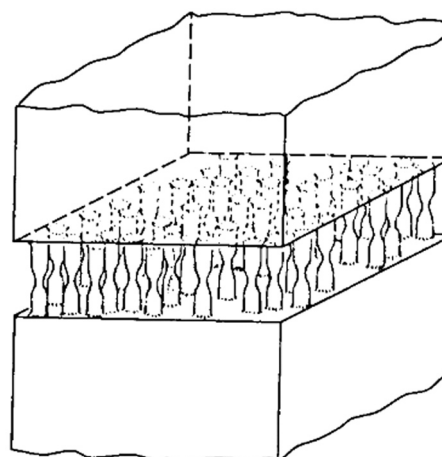


Рис. 12. Схематическое изображение структуры крейза.⁸⁷ Ось растяжения вертикальна.

зинге полимера должно происходить или распутывание, или разрушение сетки зацеплений.

В литературе рассмотрены два разных явления: проникновение расплава полимера в наноразмерные поры под действием внешней силы и образование наноразмерных агрегатов макромолекул в структуре крейзов также под действием внешней силы. Различие заключается в том, что в первом случае имеются жесткие стенки (при течении расплава), а во втором (при крейзинге) — их нет. Однако между этими явлениями имеется очень важное сходство: в обоих случаях сплошная перепутанная сетка полимерных макромолекул диспергируется до наноразмерных агрегатов. Трудно представить, что такой процесс происходит без потери (разрыва или распутывания) части зацеплений. Неудивительно поэтому, что авторы, исследовавшие эти явления, пришли к сходному выводу: взаимопроникновение макромолекул в первом случае уменьшается, а во втором случае теряется часть зацеплений.

Для возникновения фибриллярно-пористой структуры крейза необходимо, чтобы часть зацеплений в исходном

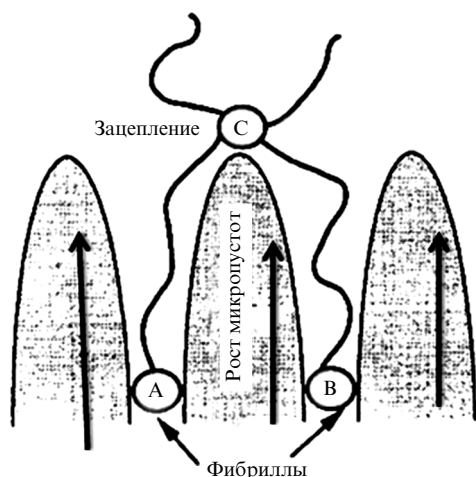


Рис. 13. Схематическое изображение прорастания наноразмерной поры в блочный полимер при крейзинге.⁹⁷ Показана индивидуальная цепь, «оказавшаяся на пути» растущей поры, которая должна распутаться или разрушиться для продолжения роста.

блочном полимере, «оказавшихся на пути» развивающейся нанопоры, должна или распутаться, или разрушиться. В противном случае невозможно возникновение высококоразвитой поверхности, характерной для структуры крейза.

Этот вывод однозначно следует из экспериментальных данных работы⁹⁹, в которой получена зависимость деформации иницирования крейзов в неотожженных и подвергшихся отжигу в течение 10 мин при 130°C образцах ПС от температуры деформации. В результате отжига в оптическом микроскопе исчезали изображения крейзов. Хорошо видно (рис. 14), что повторное иницирование крейзов происходит при значительно меньших деформациях независимо от температуры растяжения ПС.⁹⁹ Однако восстановление оптической прозрачности полимера при его отжиге еще не свидетельствует о полном «залечивании» межфазных поверхностей, которое должно сопровождаться восстановлением свойств полимера. Это явление связано с упомянутой выше «геометрической необходимостью» потери части зацеплений при крейзинге. Стеклообразный полимер представляет собой совокупность перепутанных макромолекул, которые связаны системой физических узлов. При деформировании происходит изменение конформаций цепей и узлы смещаются относительно друг друга без их заметного разрушения. Существованием этих устойчивых узлов объясняется, в частности, явление естественной вытяжки полимера, которое проявляется в образовании и развитии шейки.¹⁰⁰ При отжиге ориентированного стеклообразного полимера выше T_g под действием энтропийных сил происходит усадка цепей, и узлы зацеплений возвращаются к равновесным положениям относительно друг друга.

Итак, при крейзинге, кроме ориентации макромолекул появляется нанопористая структура, т.е. происходит развитие межфазной поверхности. Образование свободной поверхности в стеклообразном полимере возможно только при условии разрыва части цепей в системе сетки зацеплений или распутывания ее узлов.^{101, 102} для полимеров с высокой молекулярной массой и низкой плотностью зацеплений (например, ПС) благоприятен разрыв, а распутывание¹⁰² — для низкомолекулярных полимеров с высокой плотностью зацеплений (например, ПК). В таких полимерах, как низкомолекулярный ПС, разрыв цепей доминирует лишь при

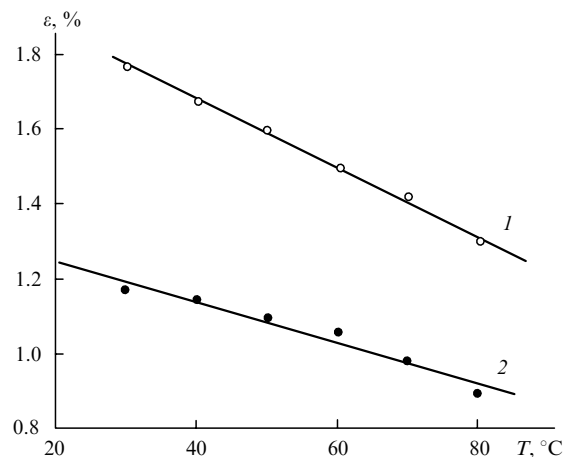


Рис. 14. Температурные зависимости деформации иницирования крейзов в ПС.⁹⁹ 1 — перед отжигом, 2 — после отжига в течение 10 мин при 130°C предварительно крейзованных образцов.

высоких скоростях деформации и относительно низких температурах, но распутывание также имеет место вблизи T_g и при низких скоростях деформации.^{101, 102} Если доминирует разрыв цепей при крейзинге, для полного залечивания потребуются значительно более длительный отжиг, чем при преобладании механизма распутывания зацеплений. Именно эту ситуацию иллюстрируют данные, представленные на рис. 14.

Очевидно, что похожие процессы потери части зацеплений имеют место в растворах и расплавах полимеров при их проникновении в наноразмерные поры, поскольку процессы «перетекания» полимера в наноразмерные фибриллярные агрегаты в структуре крейза и заполнения полимером наноразмерных цилиндрических пор аналогичны.

Потеря части зацеплений при проникновении расплава полимера в наноразмерные поры парадоксальным образом отражается на молекулярной подвижности полимера в ограниченном объеме. Зависимости скорости потока расплава ПС от его молекулярной массы в макроскопическом объеме и в нанопоре представлены на рис. 15. В обоих случаях, как и следовало ожидать, скорость потока уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера. Однако в ограниченном объеме (в нанопорах) влияние молекулярной массы на подвижность полимера существенно меньше, чем в объемном потоке.⁹⁶ Вязкость в блоке обычно пропорциональна величине $(M_w)^{3,4}$, когда превышена молекулярная масса, при

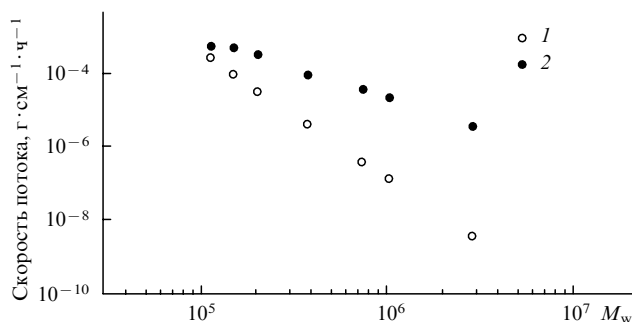


Рис. 15. Зависимости скорости течения расплава ПС в макроскопическом потоке (1) и в нанопоре диаметром 15 нм и длиной 120 мкм (2) от M_w полимера.⁹⁶

которой в объеме реализуются зацепления. В то же время в случае нанопоры показатель степени равен не 3.4, а 1.5 (см. рис. 15). Другими словами, диффузия цепей в нанопоре слабее зависит от молекулярной массы. Сетка зацеплений в растворах и (особенно) в расплавах полимеров сильнейшим образом влияет на динамику полимерных цепей, а следовательно, на процессы массопереноса: чем больше число зацеплений, тем, очевидно, менее интенсивна динамика цепей и медленнее процессы массопереноса. При проникновении раствора (расплава) полимера в узкую (сравнимую с размером молекулярного клубка или даже меньшего диаметра) пору образование сетки зацеплений затрудняется, что и отражается на процессах массопереноса.

III.2. Влияние пространственных ограничений на диффузионный массоперенос в полимерах

Рассмотренный выше массоперенос в полимерных растворах и расплавах имеет свои особенности, связанные с транспортом макромолекул в узких сквозных порах. В этом случае внешнее давление способствует проникновению полимера в ограниченные объемы, даже если размеры полимерного клубка превышают диаметр пор.

Однако и в отсутствие внешней силы макромолекулы способны самопроизвольно проникать в ограниченные объемы. Результаты моделирования и экспериментальных наблюдений¹⁰³ показали, что пространственные ограничения (толщина слоя в пленке^{94, 104} или диаметр пор в пористом материале^{105–107}), сравнимые или меньше гидродинамического радиуса, не препятствуют их проникновению в ограниченные объемы.

Кажется очевидным, что геометрический фактор является лимитирующим для проникновения малых частиц в узкие поры, если диаметр частиц превышает диаметр пор. Это подтверждают данные по диффузии и течению жестких молекул белков и полимеров низкой молекулярной массы через разнообразные пористые среды (компактные кремниевые шарики,¹⁰⁸ пористые кварцевые стекла,^{109, 110} ядерные мембраны с цилиндрическими порами^{101–113}).

Может показаться необычным, что большие гибкие макромолекулы отклоняются от этого правила и легче проникают в малые поры, чем сферические частицы. Более того, эффект более легкого проникновения гибких молекул наблюдался в случаях, когда возрастала скорость потока и концентрация полимера.^{114–116}

Авторы работы¹¹⁷, изучавшие диффузию ПС с различной молекулярной массой в пористые стекла (диаметр пор 27.5 нм) из растворов в 2-фтортолуоле, обнаружили, что кажущийся коэффициент диффузии внутри поры быстро возрастает в зависимости от концентрации раствора, если она превышает концентрацию кроссовера. Этот рост более выражен в случае высокомолекулярных полистиролов.

Для исследования диффузии через цилиндрические поры в работе¹⁰⁷ использовали ядерные ПК-фильтры, в которых размер пор регулировали, изменяя время травления после облучения. Оказалось, что в разбавленных растворах, в которых гидродинамический радиус молекулярного клубка сравним с радиусом поры, диффузия существенно затруднена. В то же время при достаточно больших концентрациях диффузия цепей в наноразмерные поры резко облегчается. Кинетика диффузии становится неэкспоненциальной и концентрационно зависимой.

В работе¹¹⁸ изучали адсорбцию из водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) с $M_w = 9 \cdot 10^3$, $78 \cdot 10^3$ и $1300 \cdot 10^3$ на стекла с диаметром пор 8 и 89 нм. Неожиданно оказалось, что в случае ПЭО с $M_w = 9 \cdot 10^3$ и $78 \cdot 10^3$ полимер мгновенно

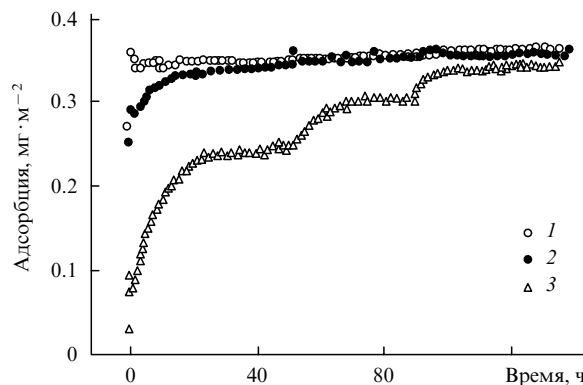


Рис. 16. Кинетические кривые адсорбции ПЭО из его водных растворов на пористое стекло с диаметром пор 8 нм.¹¹⁸ Начальные концентрации раствора: 0.0157 (1); 0.0039 (2) и 0.0010 (3) г·см⁻³.

адсорбируется на обоих образцах пористых стекол. Скорость адсорбции ПЭО с $M_w = 1300 \cdot 10^3$ была меньше (хотя вполне сравнима) скорости адсорбции ПЭО с меньшим значением M_w . Необычное поведение наблюдалось при использовании сорбента с размерами пор 8 нм. В этом случае скорость адсорбции зависела от концентрации раствора ПЭО: чем меньше концентрация, тем медленнее адсорбция и наоборот (рис. 16).

Наличие множественных плато, наблюдаемых при низких концентрациях полимера (см. на рис. 16 кривую 3), по мнению авторов, отражает типичное поведение отдельных цепей, которые для проникновения в пору должны развернуться. Область плато на графике отражает ситуацию, когда множество отдельных цепей еще не сложены, а только немного проникли в поры и эффективно блокируют доступ в них другим полимерным молекулам. Это устраняется при концентрациях выше точки кроссовера, в этом случае зацепления между цепями образуют непрерывную сетку (см. на рис. 16 кривую 1).

Наконец, следует отметить работы по введению макромолекул в нанопористую структуру развивающихся крейзов. Напомним, что крейзинг — это один из фундаментальных видов неупругой деформации стеклообразных и кристаллических полимеров.⁸⁸ Полимеры при растяжении в активных жидких средах деформируются вследствие развития нанопористой структуры с размерами пор от единиц до десятков нанометров, непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. Предприняты попытки включения второго полимерного компонента с достаточно высокой молекулярной массой (от $4 \cdot 10^3$ до 10^6) в пористую структуру крейзов. При комнатной температуре полиэтиленоксида с такими молекулярными массами находятся в твердом состоянии, поэтому для их введения в ПЭТФ и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) использовали водно-этанольные растворы ПЭО, в которых деформировали пленки ПЭТФ и ПЭВП.^{119–121}

Неожиданно оказалось, что полимеры со столь высокими молекулярными массами эффективно проникают в нанопористую структуру крейзованного ПЭТФ и образуют соответствующий полимер-полимерный нанокомпозит. Электронные микрофотографии ПЭТФ, крейзованного в чистом растворителе, и ПЭТФ, деформированного в растворе ПЭО с $M_w = 10^6$, представлены на рис. 17. Видно, что высокомолекулярный ПЭО проникает в нанопористую структуру крейзованного полимера и эффективно ее заполняет.

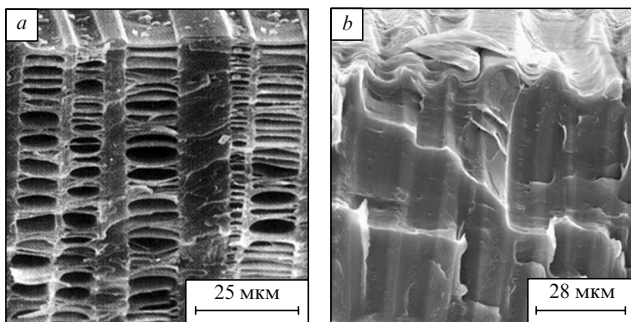


Рис. 17. СЭМ-Изображения образцов ПЭТФ, деформированных на 100% в чистой адсорбционно-активной среде (а) и в 5%-ном растворе ПЭО с молекулярной массой 10^6 (b).¹¹⁹

Деформирование ПЭТФ в растворе ПЭО с молекулярной массой до 10^6 позволяет получить полимер-полимерные нанокомпозиты со значительным содержанием второго компонента (рис. 18). Напомним, что проникновение ПЭО в пористую структуру ПЭТФ осуществляется в условиях, когда размеры клубков макромолекул заметно превышают размеры пор полимера, деформируемого по механизму крейзинга. Эффективный диаметр пор ПЭТФ при вытяжке в адсорбционно-активной среде, определенный методом протекания жидкости под действием градиента давления или методом малоуглового рентгеновского рассеяния, составляет 5–10 нм, в то время как гидродинамический радиус клубка макромолекул ПЭО с молекулярной массой от $4 \cdot 10^4$ до 10^6 равен 9.2–63 нм.¹¹⁹ Более того, количество проникающего ПЭО в процессе крейзинга значительно превышает количество, которое может быть рассчитано в предположении, что пористая структура полностью заполнена раствором полимера той же концентрации, что и в объеме (см. рис. 18). Другими словами, существует некий механизм обогащения раствора ПЭО, проникающего в пористую структуру ПЭТФ, развивающуюся в процессе его крейзинга при деформации в растворе второго полимерного компонента (ПЭО).

Важно отметить, что аналогичное проникновение макромолекул ПЭО в структуру полимера, деформированного по механизму крейзинга, наблюдается и в чисто диффузионном

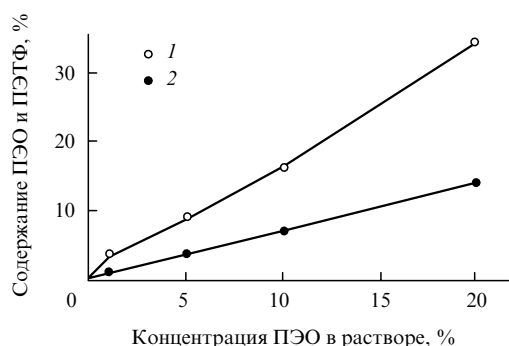


Рис. 18. Зависимость количества ПЭО с молекулярной массой $4 \cdot 10^4$, включенного в ПЭТФ в процессе его растяжения в водно-спиртовом растворе ПЭО, от концентрации этого раствора (1) и вычисленная зависимость количества ПЭО, которое может быть включено в ПЭТФ в предположении максимального заполнения пористой структуры крейзов раствором ПЭО с исходной концентрацией (2).¹²²

варианте. В последнем случае предварительно крейзованный полимер помещают в раствор ПЭО известной концентрации; происходит диффузия ПЭО из его раствора в крейзованную полимерную матрицу, и количество сорбированного компонента оказывается близким тому, что представлено на рис. 18.

Итак, диффузионный транспорт макромолекул в узкие (нанометровые) поры существенно отличается от диффузионного массопереноса макромолекул при их адсорбции из раствора на плоскую поверхность.^{123–125} Важными особенностями такого транспорта является резкое увеличение скорости диффузии макромолекул из растворов в поры, которое наблюдается при высоких (выше точки кроссовера) концентрациях раствора полимера независимо от его молекулярной массы. Другими словами, существуют два режима диффузии макромолекул в узкие поры: быстрый, характерный для высоких концентраций растворов, и медленный, имеющий место в разбавленных растворах. Заметим, что аномальной скоростной диффузии полимера из его концентрированного раствора в поры не препятствует то, что невозмущенные размеры макромолекулы сравнимы (или даже превышают) с диаметром пор, в которые они проникают. Возникает вопрос о механизме наблюдаемого явления.

Диффузия в полимерных растворах — одна из старейших проблем физики полимеров.^{126, 127} В соответствии с отмеченными выше режимами диффузии (скоростным и замедленным), предполагаются по крайней мере два механизма транспорта макромолекул в их растворах. В этой связи отметим, что диффузионный массоперенос цепных макромолекул может характеризоваться двумя коэффициентами диффузии: коэффициентом самодиффузии (D_s) и коэффициентом кооперативной диффузии (D_c). Коэффициент самодиффузии описывает движение макромолекул относительно окружающих молекул благодаря тепловому движению, а коэффициент кооперативной диффузии — движение множества молекул в градиенте плотности.^{128–132} Для реализации кооперативной диффузии полимера необходимо, чтобы макромолекулы были связаны в растворе единой сеткой зацеплений, которая не позволяет им независимо двигаться в растворе. Считается общепринятым, что резкое ускорение диффузии в растворах полимеров с концентрацией выше точки кроссовера связано именно с процессами кооперативной диффузии.

Каким же образом связанные единой сеткой зацеплений макромолекулы, невозмущенные размеры которых превышают диаметр пор, проникают в объем пор? Зацепления в макромолекулярной сетке описываются эквивалентной «трубкой», которой ограничена подвижность индивидуальных цепей.^{126, 127} Движение цепей в трубке названо рептацией, что подчеркивает способность гибких макромолекул к «змееподобному» молекулярному поступательному движению. Именно рептационное движение макромолекул в растворе позволяет понять и объяснить их проникновение в узкие поры. Проиллюстрируем это на примере данных работы¹³³. В этой работе исследовали статические и динамические неравновесные свойства полимерной цепи методом Монте-Карло. Результаты этого исследования иллюстрирует рис. 19. Полимерная цепь из 50 звеньев, ограниченная в цилиндрических порах различного диаметра, существенно изменяет свою конформацию. По сути показано, что с усилением пространственных ограничений наблюдается конформационный переход клубок – вытянутая цепь. Другими словами, указанный переход может быть инициирован в условиях равновесной диффузии (без фазового потока) изменением только пространственных ограничений полимерной цепи.

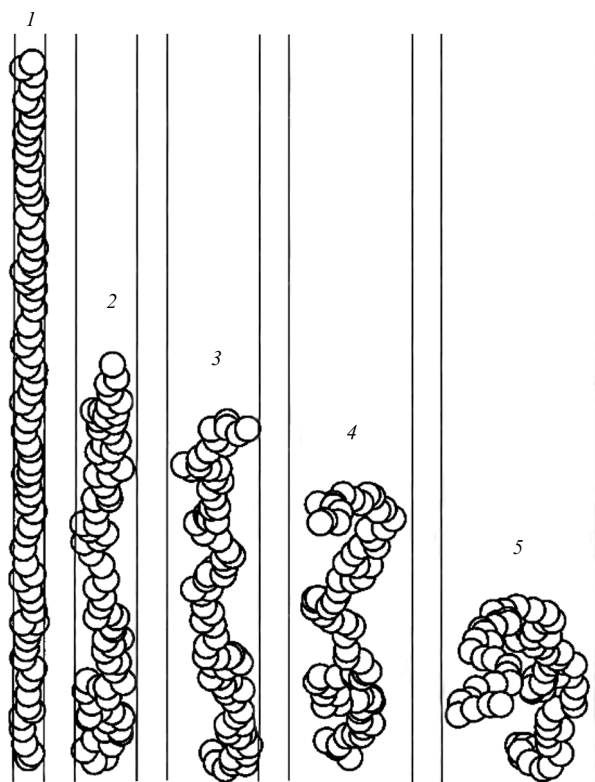


Рис. 19. Конформация полимерной цепи из 50 звеньев, ограниченной в цилиндрических порах диаметром 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4) и 10 нм (5).¹³³

Динамическое поведение макромолекул полимера при его проникновении в нанометровые поры теоретически охарактеризовано в работе¹³⁴, в которой рассчитан коэффициент разделения — отношение концентрации частиц в поре и вне поры — для гибких цепей и для жестких стержней при бесконечном разбавлении. Позднее с помощью скейлингового подхода были исследованы конформации больших гибких цепей в хорошем растворителе, «захваченных» в малые цилиндрические поры, в зависимости от концентрации полимера.¹³⁵ Показано, что гибкие цепные макромолекулы могут проникать в ограниченные пространства вследствие репационных молекулярных движений, которые по сути являются движением, обусловленным постоянным изменением конформаций макромолекул.

Именно благодаря конформационным переходам полимерные цепи могут проникать в очень узкие ограниченные пространства. В работе¹³⁶ показано, что цепные молекулы могут проникать даже в каналы цеолитов. В этой работе в качестве сорбента использовали цеолит с каналами диаметром всего 0.74 нм, тем не менее (рис. 20) в его структуру сорбируется не только этиленгликоль (кривая 1), но и его высокомолекулярные гомологи с различными молекулярными массами. Более того, как следует из рис. 20, высокомолекулярные гомологи сорбируются намного эффективнее, чем мономерный этиленгликоль. Даже адсорбция полиэтиленгликоля со степенью полимеризации 900 в области невысоких равновесных концентраций во много раз превышает количество сорбированного этиленгликоля. Авторы полагают, что проникновение в столь узкие поры полимерных цепей возможно только вследствие их репации, а гидрофобные взаимодействия сорбируемого вещества со стенками пор способны компенсировать потери энтропии, неизбежно про-

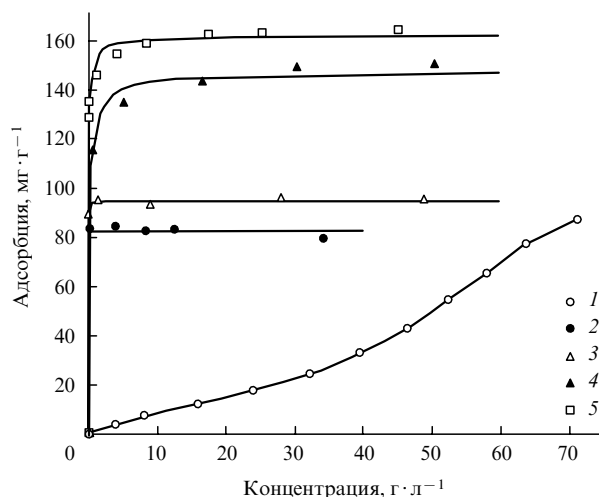


Рис. 20. Изотермы сорбции цеолитом FAU этиленгликоля (1) и ПЭО со степенью полимеризации 900 (2), 200 (3), 6.8 (4) и 13.6 (5).¹³⁶

исходящие при проникновении полимерных клубков в столь узкие поры.

Необходимо также кратко коснуться движущих сил, заставляющих полимерную молекулу проникать в узкие поры (см. рис. 19), хотя очевидно, что при отмеченных выше конформационных переходах будут ощутимые энтропийные потери. Очевидно, проникновение полимерных цепей в узкие поры обусловлено взаимодействием полимера со стенками пор, иными словами, адсорбцией полимера на стенках. С одной стороны, проникновение макромолекул в узкие поры должно приводить к потере энтропии из-за ограничения числа конформаций цепей, близко расположенных к стенкам,¹³³ а с другой — ненулевым значением сегментальной энергии адсорбции может быть обусловлен выигрыш свободной энергии, за счет которого возможна компенсация потери энтропии вследствие сжатия цепей в поре. Следова-

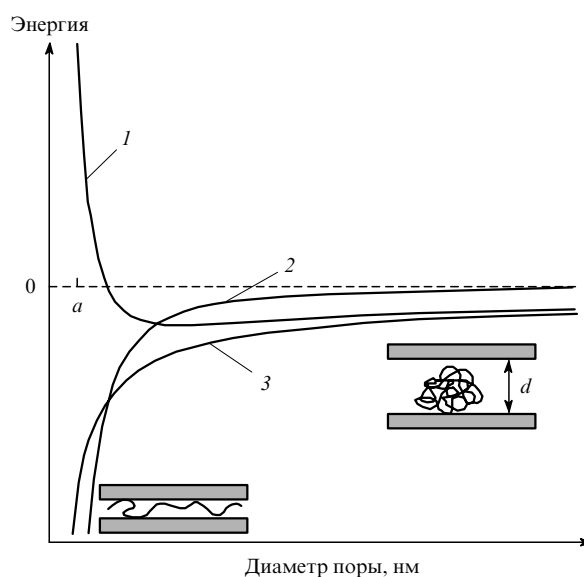


Рис. 21. Зависимости свободной энергии (1), энтропии (2) и энтальпии адсорбции (3) от диаметра поры, в которую адсорбируется макромолекула из раствора.¹¹⁸ *a* — размер мономерного звена.

тельно, при адсорбции концентрация цепей внутри поры должна быть выше, чем в отсутствие адсорбции. Эти рассуждения схематически иллюстрирует рис. 21.

Оба подхода (и динамический, и статический) предсказывают, что большие гибкие цепи проникают в малые поры намного легче, когда их концентрация возрастает. Экспериментальные данные качественно это подтверждают,^{115, 116} но количественные сравнения трудно провести, так как необходимо использовать идентичные полимерные цепи, а также совершенные пористые структуры (цилиндрические поры контролируемого радиуса).

В заключение данного раздела необходимо отметить еще один возможный вклад в повышение свободной энергии, способствующее проникновению макромолекул в узкие поры. Речь идет о кристаллизующихся полимерах (в большинстве цитированных выше работ в диффузионных экспериментах использовали именно такие полимеры). Дело в том, что ориентация макромолекул полимера при его проникновении в узкие поры инициирует его ориентационную кристаллизацию.¹³⁷ Теплота кристаллизации существенно выше теплоты адсорбции, и этим, очевидно, обусловлен большой выигрыш в свободной энергии.

IV. Влияние пространственных ограничений на фазовые переходы в кристаллизующихся полимерах

Рассмотренный выше материал свидетельствует о том, что полимеры, измельченные до наноразмеров, приобретают комплекс свойств, не характерных для полимера в объеме. Естественно, что пространственные ограничения сильно влияют и на фазовые переходы в кристаллизующихся полимерах. Наиболее существенно такое влияние должно сказываться на процессах кристаллизации, поскольку при этом решающее значение имеет такая фундаментальная характеристика, как размер фазового зародыша.¹³⁸ Типичный размер фазового зародыша составляет единицы – десятки нанометров, поэтому очевидно, что нанометровые пространственные ограничения должны сказываться в первую очередь на процессах зародышеобразования при кристаллизации полимеров, а следовательно, на их структуре и свойствах.

IV.1. Влияние пространственных ограничений на кристаллизацию полимеров

Для исследования влияния nanoобъемных ограничений на структуру и свойства полимеров обычно изучают их тонкие пленки (см. раздел II).⁵⁹ В последние годы стала популярной методика получения полимерных нанотрубок и наностержней.^{139–142} В работах^{143, 144} рассмотрен так называемый темплатный синтез, когда полимер синтезируют внутри темплатной мембраны с последующим удалением из нее наноразмерных полимерных включений путем растворения пористой матрицы. Разновидностью указанного подхода является введение полимерных расплавов и растворов полимеров в наноразмерные поры темплата (мембраны) путем его смачивания.^{145, 146} Движущей силой нагнетания полимера в нанопоры может быть и внешнее давление.¹⁴⁷ Отмеченный способ используют также для заполнения полимером таких идеальных темплатов, какими являются анодные алюминиевые мембраны (см. рис. 10), с последующим растворением алюминиевой матрицы. Во всех отмеченных выше случаях удалось получить полимерные наностержни или нанотрубки.

СЭМ-Изображения полученных продуктов, которые позволяют изучать свойства полимеров в наносостоянии, представлены на рис. 22. Свойства такого рода nanoобъектов

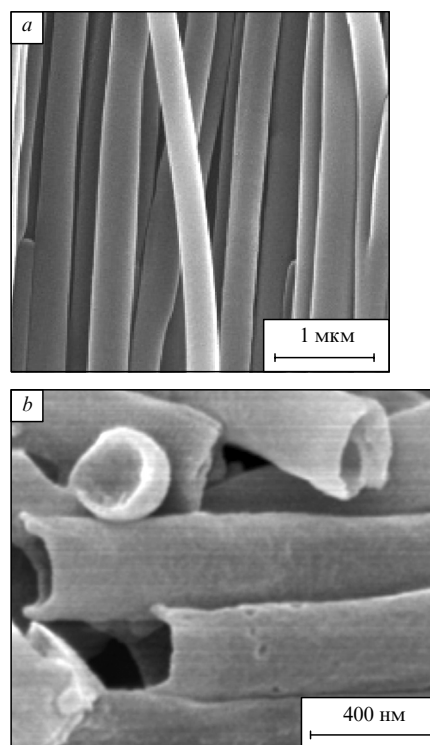


Рис. 22. СЭМ-Изображения наностержней из синдиотактического ПС (а)⁹³ и нанотрубок из поливинилиденфторида (ПВФ) (б)⁸.

Наностержни получены путем заполнения алюминиевой пористой матрицы расплавом ПС и раствором ПВФ в диметилформамиде с последующим растворением алюминиевой матрицы.

были предметом многочисленных исследований (см., например, работы^{8, 9, 13, 148}), и к настоящему времени накопился достаточно обширный материал, позволяющий сделать некоторые обобщения. Например, в статье⁹³ показано, что наностержни из синдиотактического ПС в расплавленном состоянии в цилиндрических порах алюминиевой матрицы не показывают молекулярной ориентации. Если твердый аморфный синдиотактический ПС нагревают выше комнатной температуры, то в наностержнях он кристаллизуется так же, как и в блоке, при этом формируются кристаллы с той же степенью кристалличности и без предпочтительной ориентации. Если же синдиотактический ПС кристаллизуется из расплава непосредственно в нанопорах, то образуется структура с осями *c*, ориентированными нормально к оси наностержня. Кристалличность в таких наностержнях значительно ниже, чем в блоке, и чем меньше размер пор, тем ниже кристалличность.

В работе¹² использовали алюминиевые темплаты для исследования влияния пространственных ограничений на кристаллизацию линейного ПЭ. Влияние размеров нанопор на температуру плавления (T_m) демонстрирует рис. 23,а, а на степень кристалличности полимера (α) — рис. 23,б. Хорошо видно, что размер ПЭ-фазы влияет как на T_m полимера, так и на его степень кристалличности.

Работа¹⁴⁹ посвящена исследованию теплофизических свойств ПЭО в виде нанотрубок с толщиной стенок ~ 100 нм. Трубки получали путем пропитки раствором или расплавом ПЭО алюминиевых темплатов с цилиндрическими порами диаметром 400 нм. Условия пропитки подбирали такими, чтобы цилиндрическая пора была заполнена частично, а в ее центре возникала цилиндрическая пустота

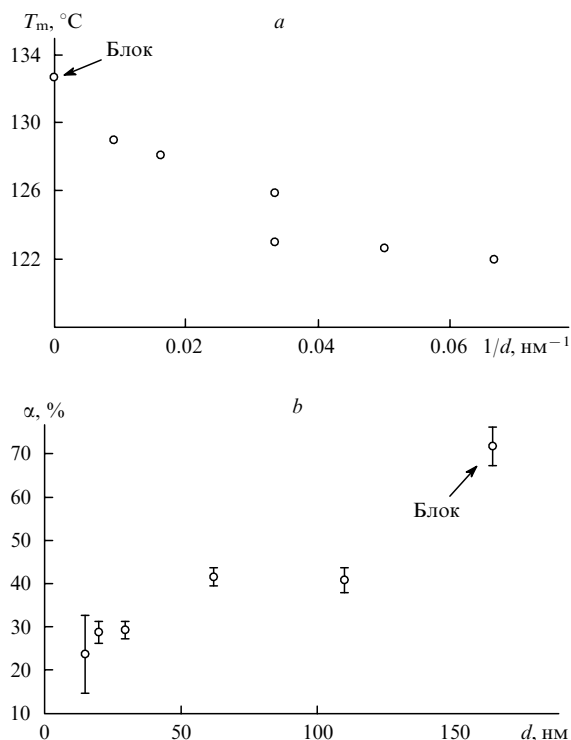


Рис. 23. Зависимости температуры плавления линейного ПЭ (a) и степени его кристалличности (b) от диаметра пор в алюминиевом темплате, в котором проводят кристаллизацию и плавление.¹²

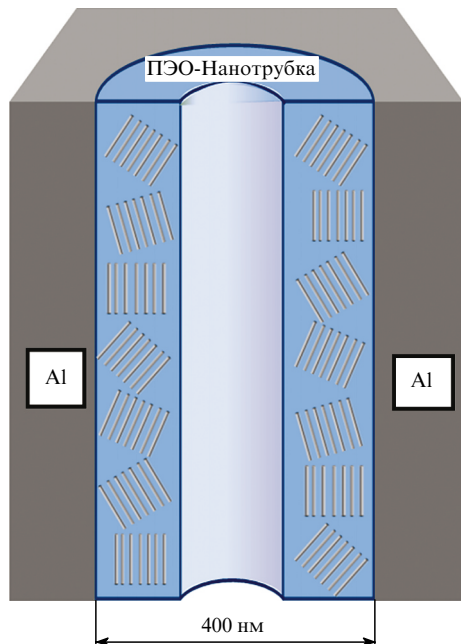


Рис. 24. Схематическое изображение ПЭО-нанотрубки в алюминиевой цилиндрической матрице.¹⁴⁹

(рис. 24). Приготовленные этим способом образцы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК процессов кристаллизации и плавления блочного ПЭО и ПЭО в виде нанотрубки с толщиной стенки ~ 100 нм представлены на рис. 25. Хорошо видно,

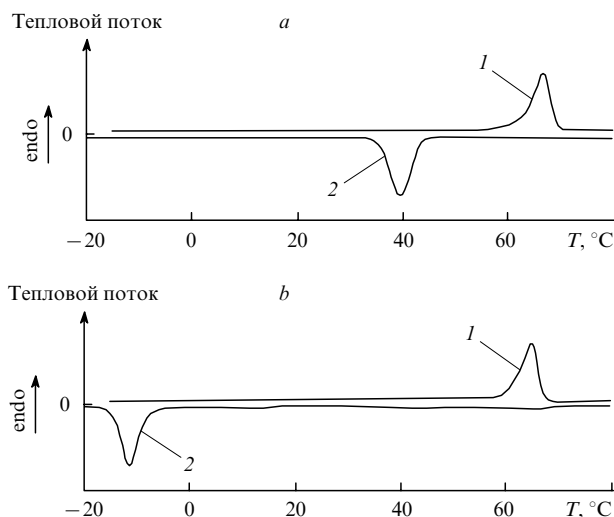


Рис. 25. ДСК-Термограммы плавления (1) и кристаллизации (2) ПЭО в блочном состоянии (a) и в нанотрубке с толщиной стенки ~ 100 нм (b).¹⁴⁹

что во втором случае температура кристаллизации ПЭО снижается примерно на 50 градусов.

Похожие зависимости наблюдали также при кристаллизации нанотрубок на основе поливинилиденфторида,⁸ синдиотактического ПС,^{93, 150} ПЭ,¹² некоторых блок-сополимеров¹⁵¹ и других соединений.¹⁵² Авторы публикаций^{12, 152} сделали следующий обобщающий вывод: при нанометровых объемных ограничениях кристалличность полимеров снижается, степень переохлаждения (разность $\Delta T = T_m - T_{cr}$) возрастает, а температура плавления уменьшается.

Таким образом, объемные ограничения влияют и на механизм кристаллизации.¹⁵³ Обычно при обсуждении механизма кристаллизации используют соотношение между скоростью кристаллизации и степенью переохлаждения. В больших порах ($d > 50$ нм) кристаллизация протекает при небольших значениях ΔT и сильно зависит от T_{cr} . В меньших порах ($d < 50$ нм), напротив, кристаллизация протекает в более широком интервале значений ΔT и в меньшей мере выражена зависимость от T_{cr} .¹⁵³ Сильную температурную зависимость скорости кристаллизации в больших порах можно четко интерпретировать с позиций теории классического зародышеобразования как кинетику кристаллизации с гомогенным зародышеобразованием.

На основании анализа опубликованных данных можно заключить, что при кристаллизации полимеров в ограниченном пространстве процесс зародышеобразования превалирует над процессом роста зародышей, что отражается на структуре и свойствах получаемого продукта. Гомогенное зародышеобразование имеет место в протяженном объеме полимера и реализуется на флуктуациях плотности, в результате отсутствует предпочтительное направление роста кристаллитов, в то время как в узких порах стенка поры служит основой гетерогенного зародыша. Эту важную особенность кристаллизации полимера в узких порах демонстрирует рис. 26. Видно, что кристаллизация полимера сопровождается ориентацией кристаллитов по отношению к оси поры. Следует отметить, что при гетерогенном зародышеобразовании, наблюдаемом в узких порах, переохлаждение обычно значительно меньше, чем при гомогенном зародышеобразовании. Наблюдаемые в экспериментах большие переохлаждения при кристаллизации полимера в узких порах авторы

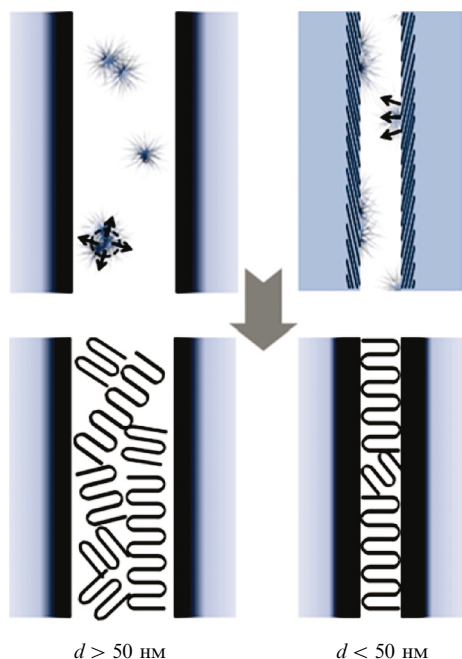


Рис. 26. Схематическое изображение зародышеобразования (вверху) и кристаллизации (внизу) полимера в широких (> 50 нм) и узких (< 50 нм) порах.¹⁵⁴

публикации¹⁴⁹ связали с уменьшением размеров кристаллитов и увеличением площади их межфазной поверхности.

Возможность гомогенного зародышеобразования существует и в ограниченных нанофазах кристаллизующегося полимера, например в наноразмерных каплях.^{155–158} Кристаллизация происходит практически в монодисперсных каплях размером ~ 100 нм. В этом случае переход от гетерогенного к гомогенному зародышеобразованию обусловлен именно геометрическими ограничениями. Во-первых, в таких условиях кристаллизующийся полимер не контактирует с твердой поверхностью, поэтому практически устранена возможность реализации гетерогенного зародышеобразования. Во-вторых, небольшое число случайных зародышей, всегда находящихся в реальном блочном полимере и ответственных за гетерогенное зародышеобразование, распределены в огромном количестве капелек, т.е. зародыши находятся далеко не в каждой капельке и, как следствие, не могут эффективно «сработать».^{159, 160} В отсутствие гетерогенных зародышей в капельке происходит гомогенное зародышеобразование, поэтому для кристаллизации в этих условиях необходимо большое переохлаждение. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 27. Видно, что при диспергировании полимера в микроэмульсии резко увеличивается степень переохлаждения процесса кристаллизации и, вероятно, действительно реализуется гомогенный механизм зародышеобразования.¹⁶¹

Существует еще один способ выявления закономерностей кристаллизации полимеров в условиях пространственных ограничений. Пространственные ограничения полимерных слоев практически любого масштаба можно реализовать путем так называемой силовой сборки многослойных полимерных систем. Процесс слоевой мультипликации основан на использовании вязкоупругих свойств полимерных расплавов во время соэкструзии двух полимерных потоков, приводящей к последовательному увеличению числа слоев несовместимых полимеров в получаемой пленке. Многослойные системы на основе несовместимых полимерных пар — удоб-

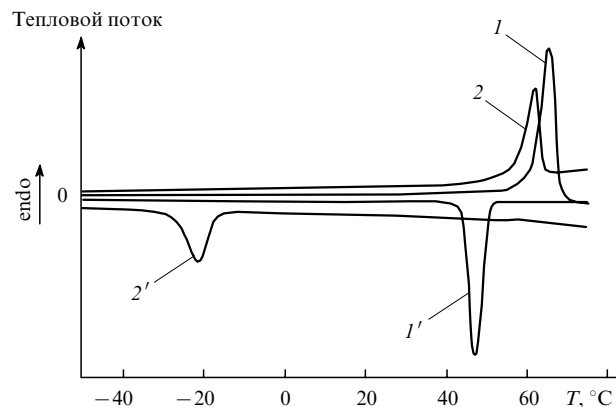


Рис. 27. ДСК-Термограммы ПЭО (молекулярная масса $40 \cdot 10^3$) в блочном состоянии (I, I') и в микроэмульсии ($2, 2'$).¹⁶¹ $I, 2$ — нагрев; $I', 2'$ — охлаждение.

ные объекты для экспериментальных исследований структуры полимерных композиций.^{162–167} Усовершенствование процесса многослойной соэкструзии позволило уменьшить толщину слоев на два порядка — от микро- до наноразмера.¹⁶⁸

Очевидно, если в качестве одного из компонентов использовать кристаллизующийся полимер, можно изучать влияние пространственных ограничений на особенности его кристаллизации. Так, в работе¹⁶⁹ методом соэкструзии получали многослойные пленки, состоящие из тысяч чередующихся слоев аморфного ПС и кристаллизующегося ПЭО. Показано, что с уменьшением толщины слоев ПЭО сначала изменяется морфология от трехмерных сферолитов к двумерным дискоидам. Начиная с толщины слоя 25 нм, ПЭО кристаллизуется в виде отдельных ламелей, напоминающих сообщество полимерных монокристаллов. Неожиданно оказалось, что проницаемость кислорода резко (на 2 порядка) снижается с уменьшением толщины ПЭО-слоев. Полагают, что это связано с морфологией кристаллической фазы, в которой существенно возрастает извилистость диффузионного пути для низкомолекулярного компонента. Позднее в работе¹⁷⁰ было показано, что скорость кристаллизации стремительно снижается с уменьшением толщины ПЭО-слоя.

Замедление кристаллизации полимеров в тонких (нанометровых) слоях — общее явление. Как было отмечено выше, в условиях ограниченного объема существенно уменьшаются степень кристалличности полимера (см. рис. 23) и скорость кристаллизации.^{171–174} Например, скорость кристаллизации ПЭО в тонких слоях (13 нм – 2 мкм) может снизиться в 40 раз по сравнению со скоростью кристаллизации в блоке, начиная с толщины 150 нм.¹⁷⁵ Одновременно изменится и морфология кристаллов.

Авторы публикации¹⁷⁶ исследовали кристаллизацию ПЭО, адсорбированного в виде монослоя на силиконовой поверхности. При охлаждении такой системы начинается кристаллизация адсорбированного слоя полимера. Схема структурных перестроек, сопровождающих кристаллизацию, представлена на рис. 28. Кристаллизация инициируется на некоем гетерогенном зародыше и происходит путем прикрепления макромолекул вертикально с образованием ламеллярной структуры. Очевидно, при прикреплении молекул к кристаллу высвобождается энергия кристаллизации. Эта энергия больше, если молекулы «стоят» вертикально, так как в этом случае у них больше соседей. Критической стадией данного процесса является транспорт молекул к месту кристаллизации, который лимитируется диффузией.¹⁷⁷ Изменение структуры от хаотического расположения макромолекул

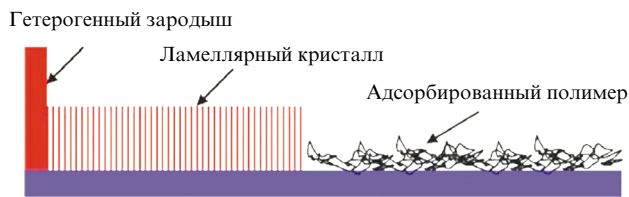


Рис. 28. Схема структурных перестроек, сопровождающих рост ламеллярного кристалла из тонкого адсорбированного слоя полимера.¹⁷⁶

в адсорбированном слое к их вертикальной ориентации приводит к обеднению зоны позади фронта кристаллизации, вследствие чего появляется свободная (или пустая) зона на поверхности, поскольку площадь, занятая адсорбированными молекулами, больше площади, занятой вертикально закристаллизованными. Чтобы прикрепиться к кристаллу, молекула должна диффундировать через пустую зону. Естественно, такой вид диффузии лимитирует и резко замедляет скорость кристаллизации в целом.

Адсорбированный на твердой подложке кристаллизующийся полимер имеет неупорядоченную структуру (см. рис. 28). Только при отжиге слоев, когда макромолекулы становятся достаточно подвижными, начинается кристаллизация, которая, как правило, существенно медленнее кристаллизации в объеме полимера. В этой связи следует отметить исследование процессов кристаллизации в ограниченных объемах, которые реализуются при интеркаляции кристаллизующегося полимера в слоевые силикаты (монтмориллониты).^{178–184} Поры в таких силикатах могут заполняться (интеркалироваться) полимером. Введенный полимер локализуется в слоях толщиной 0.8 нм между силикатными пластинами. Используя расплавы или растворы полимера разной концентрации, можно заполнять указанные поры в различной степени.

В работе¹⁸⁴ интеркалировали ПЭО в разных количествах в монтмориллонит, после чего исследовали его кристаллизацию в нанопорах. Оказалось, что на начальных этапах заполнения нанопор в структуре слоевого силиката ПЭО не кристаллизуется (рис. 29). Однако когда количество ПЭО стано-

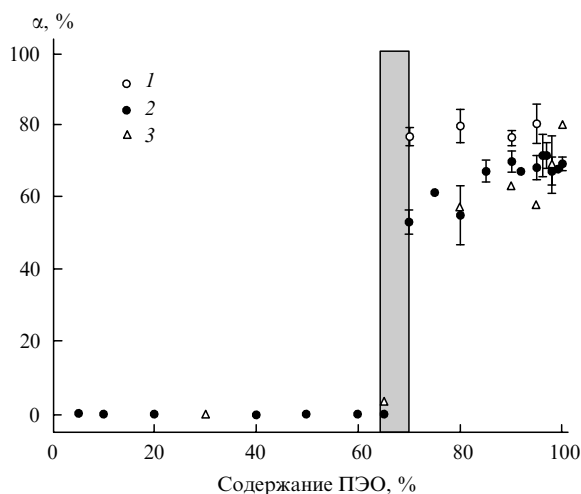


Рис. 29. Зависимость степени кристалличности ПЭО от его содержания в монтмориллоните по данным рентгеноструктурного анализа (1), ДСК (2) и рамановского рассеяния (3).¹⁸⁴

вится существенным, начинается интенсивная кристаллизация, в результате степень его кристалличности становится значительной и возрастает с увеличением содержания ПЭО. Можно полагать, что, как и в рассмотренном выше случае кристаллизации ПЭО в монослой, адсорбированные слои вводимого в нанопоры полимера не способны к кристаллизации, и только придание полимеру подвижности путем отжига (см. рис. 28) или образование достаточно протяженной фазы (см. рис. 29) приводит к кристаллизации полимера в столь ограниченном объеме.

IV.2. Влияние молекулярной ориентации на особенности кристаллизации полимеров

Напомним, что твердая кристаллическая фаза, как правило, формируется из растворов или расплавов полимеров. В этой связи необходимо кратко напомнить основные представления о структурных перестройках, имеющих место в полимерах при их течении.

При течении полимерного раствора или расплава при деформациях сдвига и растяжения происходят разворачивание и взаимная ориентация макромолекул. В то же время конформационные переходы и взаимная ориентация макромолекул в потоке влияют на их взаимодействие между собой и с растворителем, что может кардинально изменить фазовую диаграмму полимер–растворитель.¹⁸⁵ Термодинамически устойчивый прозрачный раствор полимера может претерпеть фазовое разделение только под действием внешнего механического поля без изменения температуры или состава (концентрации) раствора.

В данном обзоре мы ограничимся кратким упоминанием только фазового разделения с выделением кристаллической полимерной фазы из раствора под действием механического напряжения. Кристаллизацию полимеров из растворов и расплавов, вызванную механическим воздействием, наблюдали авторы многих работ. Это явление детально рассмотрено в монографии¹⁸⁶ и обзорах^{187–189}.

В работах^{190–193} проведены систематические исследования кристаллизации ПЭ из текущих растворов. Обнаружено, что при течении температура кристаллизации полимера повышается на 15–20 градусов, а скорость кристаллизации возрастает на несколько порядков. В работе¹⁹⁴ впервые детально исследовано влияние напряжения сдвига на положение пограничной кривой при кристаллическом разделении фаз. Авторы показали, что в механическом поле происходит смещение пограничной кривой в область более высоких температур. Смещение зависит от скорости сдвига и обусловлено уменьшением энтропии системы из-за разворачивания макромолекул и их ориентацией при течении.

Кратко сформулируем основные положения влияния процессов течения на особенности кристаллизации полимеров из их растворов и расплавов. Как отмечено выше, указанное влияние связано главным образом с растяжением цепей и их взаимной ориентацией в потоке.^{195, 196}

Именно ориентация цепей индуцирует ориентационную кристаллизацию. Исследования *in situ* методом мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния прямо доказывают образование кристаллов в растворах и расплавах полимера, инициируемое исключительно механическим воздействием.^{197–200} В работе¹³⁷ методом малоугольного рентгеновского рассеяния исследованы процессы кристаллизации ПЭО с молекулярной массой $\sim 10^3$ в его расплавах непосредственно в ячейке реометра при изменении скоростей сдвига от 0.1 до 100 с⁻¹. Показано, что во всем исследованном интервале скоростей сдвига наблюдается ориентационная кристаллизация ПЭО. Скорость сдвига заметно влияет на

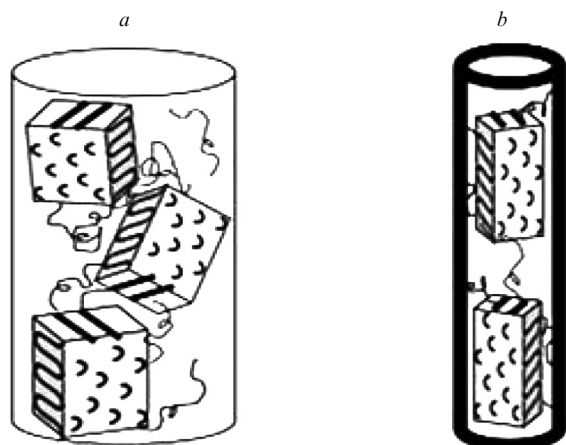


Рис. 30. Схема ориентированной упаковки кристаллитов в широких (> 50 нм) (a) и узких (< 50 нм) (b) цилиндрических порах.⁹⁵

структуру возникающих кристаллов: в области высоких скоростей большой период кристаллов увеличивается, достигает постоянного значения, а затем уменьшается; в области малых скоростей большой период только уменьшается. Обнаруженные различия авторы связали с особенностями зародышеобразования в текущем расплаве полимера.

Итак, взаимная ориентация макромолекул в жидкой фазе может вызывать их кристаллизацию задолго до достижения равновесного значения T_{cr} . Необходимо отметить, что пространственные ограничения в растворах и расплавах полимеров также влияют на процессы ориентации макромолекул.

В работе⁹⁵ с помощью рентгеноструктурного анализа была исследована ориентация кристаллитов ПЭ в нанопорах, полученных пропиткой алюминиевого шаблона расплавом полимера. Показано, что ПЭ в этих условиях кристаллизуется с образованием выраженных текстур, а ориентация кристаллитов зависит от диаметра пор (рис. 30).

Важно отметить, что асимметричные кристаллиты ориентируются вдоль оси пор, в то время как оси с макромолекулы направлены нормально их главной оси. Сообщено также о перпендикулярной боковой поверхности поры ориентации цепей для ПВФ,⁸ синдиотактического ПС⁹³ и ПЭ²⁰¹ в алюминиевых темплатах различных размеров.

В то же время при синтезе полимера непосредственно в нанопорах нормальное положение цепей по отношению к стенке поры может нарушаться. Так, в работах^{202,203} показано, что проводящие полимеры, синтезированные в нанотрубках, могут иметь как параллельную, так и нормальную ориентацию цепей относительно оси поры.

IV.3. Влияние размеров кристаллитов на температуру и теплоту плавления полимеров

Выше отмечалось что, при кристаллизации полимера в нанопорах стадия образования зародыша превалирует над стадией их роста, и это автоматически приводит к образованию продукта с очень малыми размерами кристаллитов. Уменьшение размеров кристаллов сопровождается увеличением межфазной поверхности, в результате снижается температура плавления.

Для описания зависимости уменьшения T_m от размеров кристаллитов и межфазной поверхностной энергии широко применяется уравнение Гиббса – Томсона^{187–189}

$$\Delta T_m = T_m^\circ - T_m = \frac{4\sigma T_m^\circ}{d\Delta H_m \rho_{cr}} \quad (3)$$

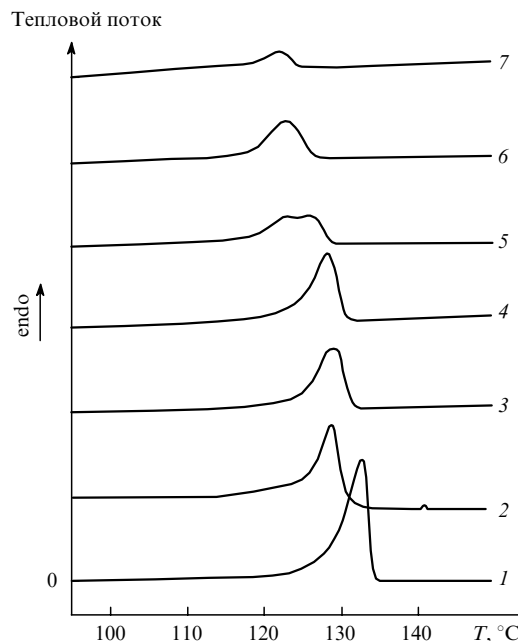


Рис. 31. ДСК-Термограммы блочного ПЭ (1) и ПЭ, закристаллизованного в нанопористых матрицах алюминия с диаметром пор 220 (2), 110 (3), 62 (4), 30 (5), 20 (6) и 15 нм (7).¹²

где T_m° — равновесная температура плавления кристалла с бесконечными размерами, σ — межфазная поверхностная энергия, ρ_{cr} — плотность кристалла, ΔH_m — удельная теплота плавления, d — размер кристаллита (в случае плавления в ограниченном объеме d — размер нанопоры, в которой закристаллизован полимер). Из приведенного уравнения следует, что снижение температуры плавления обратно пропорционально диаметру нанопор.

ДСК-Термограммы плавления ПЭ в узких цилиндрических порах различного диаметра представлены на рис. 31. Видно, что с уменьшением диаметра пор температура плавления заметно снижается.¹² Расширение интервала температур плавления связывают с переходом от гомогенного зародышеобразования при кристаллизации в блоке к гетерогенному в узких порах, в результате чего изменяется морфология образующегося продукта.

В заключение необходимо отметить, что и теплота плавления полимера зависит от его пространственных ограничений. Эта зависимость проявляется, в частности, во влиянии диаметра пор, в которых кристаллизуется полимер, на степень его кристалличности (см. рис. 23,b).

V. Крейзованный полимер как матрица, создающая пространственные ограничения

Выше было отмечено, что по сути крейзинг полимера является методом его диспергирования на мельчайшие (нанометровые) агрегаты ориентированных макромолекул (см. рис. 12). Развитие этой уникальной структуры возможно, только если активная жидкость своевременно и в достаточном количестве поступает в зону локального перехода полимера в ориентированное состояние.

Поскольку размер пор в крейзованном полимере не превышает нескольких нанометров, крейзинг является эффективным способом диспергирования не только полимеров, но и растворенных в адсорбционно-активной среде веществ другой химической природы, т.е. открываются возможности

получения и исследования практически любых веществ в высокодисперсном наноразмерном состоянии. В отличие от рассмотренных выше способов «приготовления» образцов твердых тел для выявления влияния нанобъемных ограничений на их свойства (алюминиевые темплеты, ядерные фильтры, нанопористые стекла и пр.), крейзинг поражает своей простотой и доступностью. Действительно, для получения вещества, диспергированного до наноразмеров, достаточно всего лишь растянуть пленку практически любого синтетического полимера в расплаве или растворе изучаемого вещества. Важно отметить, что рассматриваемый подход позволяет провести сравнительный анализ влияния пространственных ограничений на кристаллизацию полимеров и низкомолекулярных соединений.

Первым примером такого рода исследований было изучение влияния нанобъемных ограничений на структуру и свойства легкоплавкого *n*-октадекана (ОД) ($T_m = 28^\circ\text{C}$).²⁰⁴ Образец ПЭТФ растягивали в среде жидкого ОД при 50°C и охлаждали в зажимах растягивающего устройства. В результате этой процедуры ОД, являющийся эффективной адсорбционно-активной средой, заполняет пористую структуру крейзов, после чего кристаллизуется. Таким простым способом удается получить нанокомпозиты: в полимерной матрице оказывается кристаллическое вещество, диспергированное на мельчайшие агрегаты, очевидно, не превышающие по размерам диаметра пор в структуре крейзов (единицы – десятки нанометров). Полученный продукт позволяет исследовать свойства введенного низкомолекулярного соединения, имеющего пространственные ограничения на наноуровне.

Типичные калориметрические кривые кристаллизации предельного углеводорода (ОД) в свободном состоянии и включенного в пористую структуру ПЭТФ представлены на рис. 32.²⁰⁴ Видно (см. кривую 1), что в свободном состоянии углеводород кристаллизуется при 24°C (несимметричный экзотермический пик, видимо, обусловленный известным для предельных углеводородов переходом в области плавления от ромбической к гексагональной упаковке).²⁰⁵ В то же

время пространственные ограничения отражаются на теплофизических свойствах ОД, находящегося в полимерной матрице, кристаллизация которого проходит как бы в два этапа (см. кривую 2). Сначала наблюдается переход, практически совпадающий по температуре с соответствующим переходом в свободном ОД, а затем достаточно широкий экзотермический пик при температуре на 6–8 градусов ниже температуры кристаллизации свободного ОД. Основной вклад ($\sim 80\%$) в теплоту кристаллизации вносится на втором этапе кристаллизации (широкий низкотемпературный пик).

Причины указанных различий в значительной степени удается выяснить, изучая процесс отмывания ОД из пористой структуры ПЭТФ. Оказалось, что с помощью некоторых растворителей удаляется значительная часть введенного ОД, однако заметное его количество остается в полимерной матрице. Калориметрические кривые кристаллизации образцов ПЭТФ, подвергнутых отмыванию в *n*-гексане, представлены на рис. 33. В первую очередь отмывается та часть введенного *n*-октадекана, температура кристаллизации которого совпадает с температурой кристаллизации свободного ОД (см. кривые 1, 2). В процессе дальнейшего отмывания постепенно из полимера удаляется часть ОД, ответственного за низкотемпературный широкий пик кристаллизации (см. кривые 2–7). Несмотря на то что длительное отмывание приводит к полному исчезновению температурных переходов в системе ПЭТФ–*n*-октадекан и к исчезновению соответствующих рефлексов на рентгенограммах, значительная доля углеводорода (до 30 мас.%) остается в нанопористой структуре крейзов.

Очевидно, что высокотемпературный кристаллизационный пик связан с небольшим количеством ОД, находящимся на поверхности образца в макроскопических неровностях его рельефа или в крупных порах. Естественно, что по теплофизическим свойствам эта часть ОД заметно не отличается от свободного *n*-октадекана. Широкий низкотемпературный пик кристаллизации, вероятно, связан с частью ОД, находя-

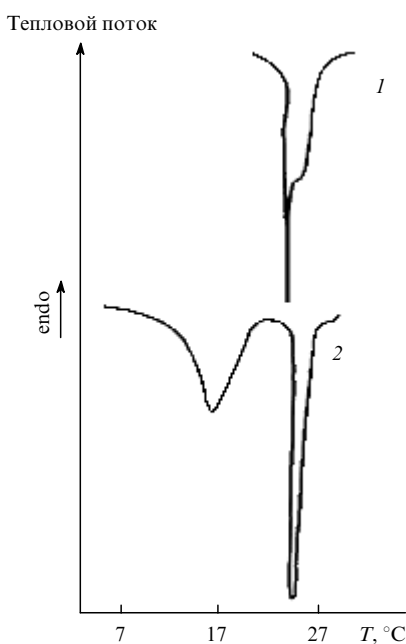


Рис. 32. ДСК-Термограммы кристаллизации ОД (1) и ОД, введенного в крейзы ПЭТФ (2).²⁰⁴ Степень вытяжки ПЭТФ в ОД составляет 50%.

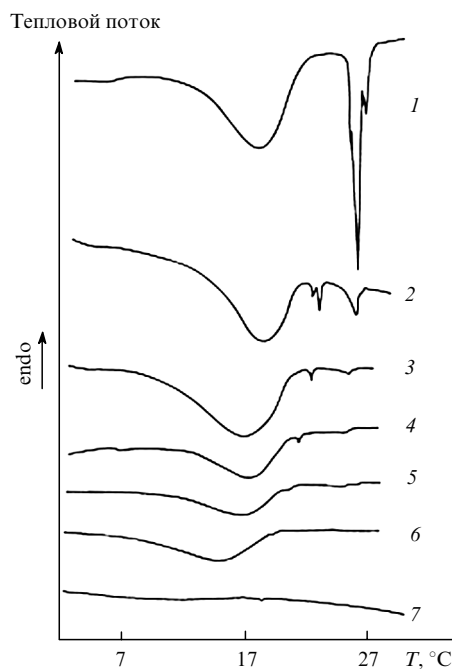


Рис. 33. ДСК-Термограммы кристаллизации образцов ПЭТФ, содержащих ОД, полученные после отмывания образцов в *n*-гексане в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) и 60 мин (7).²⁰⁶

щейся непосредственно в пористой структуре крейзов полимера. Снижение температуры кристаллизации обусловлено зависимостью температуры фазового перехода от размера образующегося кристаллического зародыша. Согласно формальной теории зародышеобразования, чем меньше размер зародыша или протяженность участка новой фазы, тем ниже температура кристаллизации.²⁰⁷ По величине переохлаждения можно оценить и размер характеристического зародыша при кристаллизации свободного ОД. Этот размер, вычисленный по данным ДСК, составил ~ 16.5 нм, что значительно превышает размер большей части пор в структуре ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде. Размеры кристаллизующейся фазы, ограниченные стенками и протяженностью поры, оказываются меньше размеров зародыша в свободном ОД, поэтому температура кристаллизации диспергированного вещества заметно снижается.

Распределение пор по размерам в полимере достаточно широкое, так как низкотемпературный пик кристаллизации растянут по температурной шкале. Это позволило использовать обнаруженное явление для оценки распределения пор по размерам, которое характерно для полимера, деформированного в данной адсорбционно-активной среде. Методика такого расчета приведена в работе²⁰⁴. Полученные результаты представлены на рис. 34 в виде распределений пор по размерам для образцов ПЭТФ, растянутых в ОД на 50 и 400%. Увеличение степени вытяжки полимера приводит к заметному уменьшению эффективного радиуса пор, определенного по снижению температуры кристаллизации. Такая корреляция соответствует известным данным, полученным другими методами, об эволюции пористой структуры полимера в процессе его деформации в адсорбционно-активных средах.²⁰⁶

Однако кривые распределения не могут в полной мере описать пористую структуру полимера. Как было показано выше, в результате отмывания в образцах остается значительное количество ОД. В работе²⁰⁴ показано, что доля *n*-октадекана, которую невозможно удалить из структуры крейза путем отмывания, растет с увеличением степени растяжения и достигает $\sim 30\%$. В крейзованном полимере, деформированном в адсорбционно-активной среде до высоких степеней вытяжки, имеются замкнутые внутренние микропустоты, недоступные для растворителя, из которых введенное низкомолекулярное соединение не может быть

извлечено путем экстракции. Такие пустоты возникают в результате коллапса структуры крейзов при больших удлинениях полимера. В то же время замкнутые микропустоты оказываются столь малого размера, что находящийся в них ОД не может образовать протяженную кристаллическую фазу, поэтому на ДСК-термограммах не регистрируются его фазовые переходы, а на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллической структуры ОД. Появляется интересная возможность оценить размер агрегата молекул, меньше которого к нему не применимо термодинамическое понятие «фаза». В случае *n*-октадекана этот размер равен ~ 2.5 нм (см. рис. 34).

В дальнейших исследованиях показано, что рассмотренные выше особенности фазовых переходов низкомолекулярных соединений в крейзованных полимерных матрицах (расширение фазовых переходов и их сдвиг в низкотемпературную область) имеют общий характер. Эти особенности наблюдаются для различных низкомолекулярных соединений (углеводородов, жирных кислот и спиртов) и практически любых крейзованных полимеров (ПЭТФ, ПЭВП, полипропилен, полиамида-6, политетрафторэтилена, ПММА, поливинилхлорида).²⁰⁶ Очевидно, что общность указанных явлений обусловлена особенностями фибриллярно-пористой структуры крейзов.

Кристаллизация полимеров в ограниченных нанобъемах, рассмотренная выше, имеет много общего с аналогичным процессом для низкомолекулярных соединений. К таким особенностям следует отнести расширение фазовых переходов и сдвиг их в низкотемпературную область, а также отсутствие кристаллизации вводимого в крейзы вещества, если размер пор слишком мал. Как показано выше, в нанобъемах кристаллизация полимеров приводит к резкому уменьшению степени кристалличности (см. рис. 23). Возможно, что основная причина этого — неспособность к кристаллизации полимера, заполнившего слишком малые поры.

Рассмотренные выше особенности теплофизических свойств низкомолекулярных соединений, введенных в структуру крейзов, обусловлены условиями их кристаллизации в узких (1–30 нм) порах. Столь малые размеры пор оказываются не единственной особенностью; очень важно, чтобы фибриллы в структуре крейза были расположены примерно параллельно (см. рис. 12). В этом случае узкие асимметричные поры, разделяющие отдельные фибриллы, также будут взаимно ориентированы относительно оси растяжения полимера. Ярко выраженная асимметрия структуры крейзов должна влиять и на процесс кристаллизации низкомолекулярного соединения в их объеме.

Такое влияние было обнаружено и изучено при рентгеноструктурном исследовании множества систем крейзованных полимер–низкомолекулярный наполнитель.^{206, 208–210} Оказалось, что независимо от используемого полимера и природы вводимого кристаллизующегося вещества, во всех случаях низкомолекулярное соединение кристаллизуется с образованием высокоупорядоченных текстур. Это явление на примере крейзованных ПЭТФ и ПК, содержащих низкомолекулярные соединения различной природы, иллюстрирует рис. 35.

Видно, что во всех случаях низкомолекулярные соединения кристаллизуются с образованием высокоупорядоченных текстур, и их рентгенограммы напоминают рентгенограммы монокристаллов. Описываемое явление носит общий характер и наблюдается при использовании в качестве матриц как крейзованных кристаллизующихся (ПЭТФ, ПК), так и аморфных (атактический ПММА) полимеров. Все отмеченные особенности сохраняются при введении в крейзованные

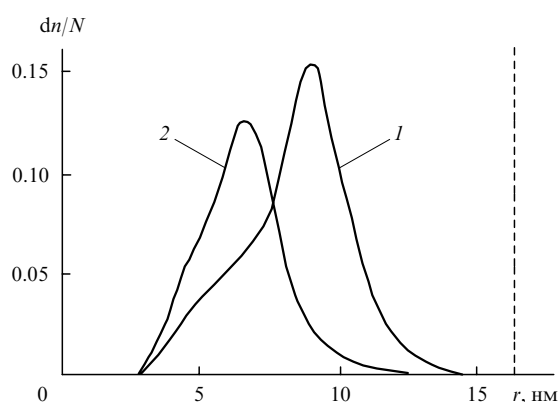


Рис. 34. Кривые распределения пор по размерам в структуре образцов ПЭТФ, деформированных в ОД на 50 (1) и 400 (2)%.²⁰⁴ Пунктирная линия отсекает на оси абсцисс значение размера критического зародыша кристаллизации ОД в свободном состоянии.

dn/N — вероятность распределения.

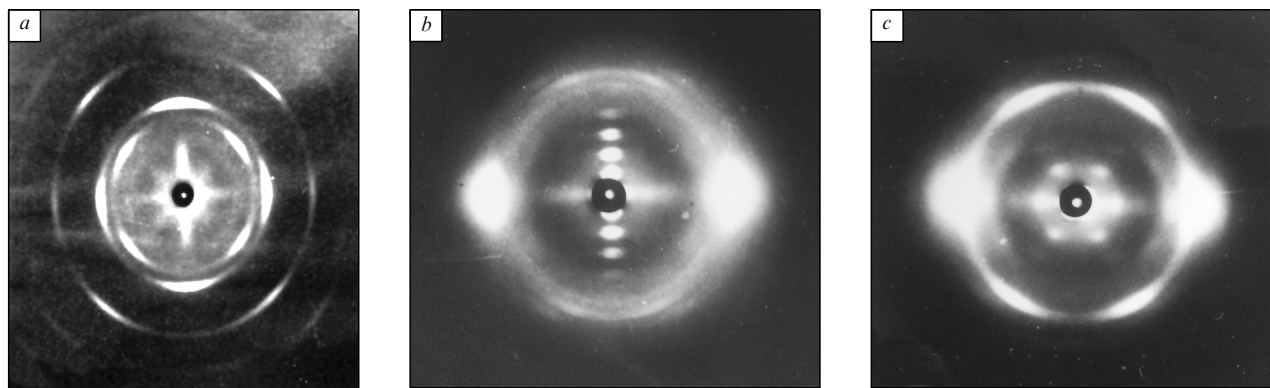


Рис. 35. Рентгенограммы крейзованных образцов ПЭТФ, содержащих КИ (а) и ОД (b), а также крейзованного образца ПК, содержащего пентадекановую кислоту (с).²⁰⁶
 Ось растяжения полимеров в адсорбционно-активной среде вертикальна.

полимерные матрицы ионных и молекулярных кристаллов. Важно отметить, что, как и в случае полимеров (см. рис. 30), кристаллизация низкомолекулярных соединений независимо от их природы сопровождается ориентацией кристаллитов.

Однако, помимо отмеченного выше сходства кристаллизации полимеров и низкомолекулярных соединений в условиях объемных ограничений, существуют и отличия, обусловленные цепным строением макромолекул. Эти различия выявляются при исследовании кристаллизации полимеров и низкомолекулярных соединений сходной химической природы. Рассмотрим морфологию ОД, закристаллизованного в структуре крейза. В этом случае четко выявляются несколько порядков меридиональных рефлексов (см. рис. 35, b). Оценка размера большого периода дает точное значение длины углеводородной цепи ОД. Это означает, что ОД кристаллизуется в регулярных слоях, в которых углеводородные цепочки ориентированы вдоль оси асимметричной поры в структуре крейза полимера-матрицы. В то же время линейный углеводород кристаллизуется с образованием складчатых кристаллов, в которых оси с макромолекул ориентированы перпендикулярно главной оси поры (см. рис. 30). Как видно, пространственные ограничения, влияющие на кристаллизацию вещества в нанобъемах, обусловлены не только его взаимодействием со стенками поры, но и соотношением ее диаметра и размера молекулы (длины цепей).

В заключение данного раздела необходимо высказать предположения о природе обнаруженного и описанного в работах^{206, 209, 210} явления ориентации низкомолекулярных соединений в структуре крейзов. Ориентирующее влияние крейзованной полимерной матрицы на кристаллизацию введенных низкомолекулярных соединений не может быть названо эпитаксией. Эпитаксия — это образование одномерно относительно друг друга ориентированных кристаллов одного вещества на грани кристалла другого вещества.²¹¹ Как показано в работе²⁰⁶, низкомолекулярный компонент кристаллизуется с образованием высокоупорядоченных текстур независимо от того, крейзованная полимерная матрица кристаллическая или полностью аморфная. В рассматриваемом случае главным ориентирующим фактором, видимо, является строго упорядоченное расположение асимметричных пор в структуре крейза (см. рис. 12).

Тем не менее в структуре крейза ориентируются именно кристаллиты, а не индивидуальные молекулы низкомолекулярного компонента. Об этом, в частности, свидетельствуют зависимости ИК-дихроизма (полоса 2925 см^{-1}) и теплоты плавления тридекановой кислоты (ТДК) в крейзованной

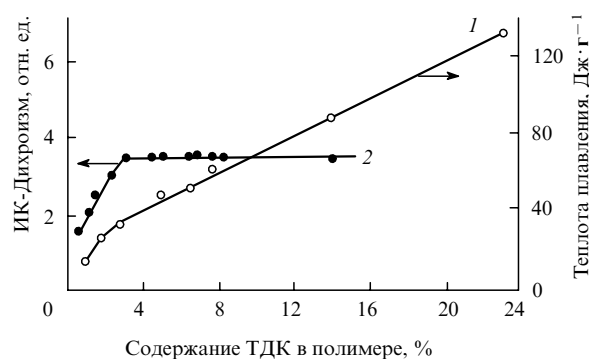


Рис. 36. Зависимости теплоты плавления (1) и ИК-дихроичного отношения полосы поглощения 2925 см^{-1} ТДК (2), введенной в крейзованную ПТФЭ-матрицу, от содержания ТДК в полимере.²⁰⁸

матрице ПЭТФ от содержания низкомолекулярного компонента (рис. 36). Количество ТДК в полимерной матрице можно регулировать, проводя крейзинг полимера в ее растворах различной концентрации. Как следует из рис. 36 (см. кривую 1), теплота плавления ТДК снижается во всем изученном диапазоне ее концентраций. Видимо, это связано с тем, что с уменьшением содержания ТДК в крейзованной полимерной матрице уменьшается размер образующихся кристаллитов. Уменьшение размера сопровождается увеличением удельной поверхности и, как следствие этого, уменьшением теплоты плавления, поскольку поверхностный слой кристаллита не вносит энергетического вклада в процесс плавления, так как в нем не образуется трехмерная кристаллическая решетка.

В то же время ИК-дихроичное отношение, характеризующее степень ориентации низкомолекулярного компонента в полимерной матрице, изменяется принципиально иначе (см. кривую 2 на рис. 36). Ориентация ТДК остается постоянной вплоть до ее содержания 3% в полимерной матрице. После достижения этого концентрационного порога ИК-дихроизм начинает резко снижаться (видимо, до содержания 3% ТДК находилась в полимерной матрице главным образом в кристаллическом состоянии). Дальнейшее уменьшение концентрации ТДК приводит к ее молекулярному диспергированию в объеме крейза, в результате чего вводимый компонент оказывается не в кристаллическом, а в адсорбированном состоянии. Хорошо видно, что именно в этой концентрационной области количество кристаллической фазы

начинает резко снижаться. Полученный результат свидетельствует о том, что в структуре крейзов имеет место ориентация кристаллитов, а не индивидуальных молекул. Это соответствует данным рассмотренной выше работы¹⁷⁶ (см. рис. 28), в которой показано, что адсорбированный слой полимера на твердой поверхности имеет неупорядоченную структуру. Кристаллизация этого слоя, естественно, придает ему молекулярную упорядоченность.

VI. Заключение

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что при диспергировании полимеров на наноразмерные агрегаты кардинально изменяются их свойства. Изменения касаются таких фундаментальных характеристик полимеров, как температуры стеклования и фазовых переходов в кристаллизующихся полимерах. Пространственные ограничения заметно влияют на массоперенос в растворах полимеров при их течении и диффузии. Указанные аномалии обусловлены в первую очередь тем, что при нанометровых пространственных ограничениях имеют место конформационные перестройки в полимерных цепях. Изменение конформаций макромолекул и наличие сетки зацеплений ответственны за резкое падение температуры стеклования в тонких пленках и аномалии в процессах сорбции, диффузии, течения растворов и расплавов полимеров. Пространственные ограничения отражаются как на параметрах фазовых переходов кристаллизующихся полимеров (снижение температур кристаллизации и плавления, а также теплот плавления и степени кристалличности), так и на процессах ориентации кристаллитов в нанометровых объемах. Указанные аномалии обусловлены в первую очередь коренным изменением соотношения стадий зародышеобразования и роста кристаллитов в ограниченных объемах, когда зарождение кристаллитов облегчается, а их рост ограничивается малым (нанометровым) пространством. Сравнительный анализ влияния пространственных ограничений на кристаллизацию полимеров и низкомолекулярных соединений показал, что отмеченные выше изменения термодинамических свойств являются общими как для высоко-, так и низкомолекулярных веществ.

Авторы выражают искреннюю признательность А.В.Ефимову за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 12-03-00617-а, 12-03-00338-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1683.2014.3.

Литература

- M.D.Soucek, Z.Zong, A.J.Johnson. *JCT Res.*, **3**, 133 (2006)
- D.D.Dlott. *Mater. Sci. Technol.*, **22**, 463 (2006)
- K.Friedrich. *J. Mater. Sci.*, **33**, 5535 (1998)
- И.П.Суздаев. *Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКнига, Москва, 2006
- S.S.Ivanchev, A.N.Ozerin. *Polym. Sci., Ser. B*, **48**, 213 (2006) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. B*, **48**, 1531 (2006)]
- R.Qiao, H.Deng, K.W.Putz, L.C.Brinson. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 740 (2011)
- A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Polym. Sci., Ser. C*, **53**, 35 (2011) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. C*, **53**, 1203 (2011)]
- M.Steinhardt, S.Senz, R.B.Wehrspohn, U.Gosele, J.H.Wendorff. *Macromolecules*, **36**, 3646 (2003)
- M.Steinhardt, P.Goring, H.Dernaika, M.Prabhakaran, U.Gosele, E.Hempel, T.Thurn-Albrecht. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 027801 (2006)
- J.Martin, J.Maiz, J.Sacristan, C.Mijangos. *Polymer*, **53**, 1149 (2012)
- H.Wu, W.Wang, Y.Huang, C.Wang, Z.Su. *Macromolecules*, **41**, 7755 (2008)
- K.Shin, E.Woo, Y.G.Jeong, C.Kim, J.Huh, K.-W.Kim. *Macromolecules*, **40**, 6617 (2007)
- Z.Hu, G.Baralia, V.Bayot, J.-F.Gohy, A.M.Jonas. *Nano Lett.*, **5**, 1738 (2005)
- Y.Liu, L.Cui, F.Guan, Y.Gao, N.E.Hedin, L.Zhu, H.Fong. *Macromolecules*, **40**, 6283 (2007)
- C.R.Martin. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995)
- J.Jang. *Adv. Polym. Sci.*, **199**, 189 (2006)
- A.Arinstein, E.Zussman. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 691 (2011)
- D.Liang, B.S.Hsiao, B.Chu. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **59**, 1392 (2007)
- C.P.Barnes, S.A.Sell, E.D.Boland, D.G.Simpson, G.L.Bowlin. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **59**, 1413 (2007)
- G.B.McKenna. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **189**, 285 (2010)
- Е.А.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия*. Высшая школа, Москва, 2004
- С.С.Воюцкий. *Курс коллоидной химии*. Химия, Москва, 1975
- J.L.Keddie, R.A.L.Jones, R.A.Cory. *Europhys. Lett.*, **27**, 59 (1994)
- I.M.Ward, J.Sweeney. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley, Chichester, 2004
- J.S.Sharpl, J.H.Teichroeb, J.A.Forrest. *Eur. Phys. J., E*, **15**, 473 (2004)
- A.D.Schwab, D.M.G.Agra, J.-H.Kim, S.Kumar, A.Dhinojwala. *Macromolecules*, **33**, 4903 (2000)
- J.A.Forrest, C.Svanberg, K.Revesz, M.Rodahl, L.M.Torell, B.Kasemo. *Phys. Rev. E*, **58**, 1226 (1998)
- O.Wolff, D.Johannsmann. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4182 (2000)
- Y.P.Yampolsky. *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 59 (2007) [Учену хумуи, **76**, 66 (2007)]
- H.Cao, J.-P.Yuan, R.Zhang, C.S.Sundar, Y.C.Jean, R.Suzuki, T.Ohdaira, B.Nielsen. *Appl. Surf. Sci.*, **149**, 116 (1999)
- L.Xie, G.B.DeMaggio, W.E.Frieze, J.DeVries, D.W.Gidley, H.A.Hristov, A.F.Yee. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4947 (1995)
- Y.C.Jean, H.Cao, G.H.Dai, R.Suzuki, T.Ohdaira, Y.Kobayashi, K.Hirata. *Appl. Surf. Sci.*, **116**, 251 (1997)
- Д.Ферри. *Вязкоупругие свойства полимеров*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1963
- J.Hyun, D.E.Aspenes, J.J.Cuomo. *Macromolecules*, **34**, 2396 (2001)
- M.Alcoutlabi, G.B.McKenna. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 461 (2005)
- C.J.Ellison, J.M.Torkelson. *Nat. Mater.*, **2**, 695 (2003)
- C.J.Ellison, J.M.Torkelson. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2745 (2002)
- C.J.Ellison, S.D.Kim, D.B.Hall, J.M.Torkelson. *Eur. Phys. J., E*, **8**, 155 (2002)
- T.Kajiyama, K.Tanaka, A.Takahara. *Polymer*, **39**, 4665 (1998)
- T.Kajiyama, K.Tanaka, A.Takahara. *Macromolecules*, **30**, 280 (1997)
- T.Kajiyama, K.Tanaka, N.Satomi, A.Takahara. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 31 (2000)
- J.H.Kim, J.Jang, D.-Y.Lee, W.-C.Zin. *Macromolecules*, **35**, 311 (2002)
- R.M.Overney, C.Buenviaje, R.Luginbuhl, F.Dinelli. *J. Therm. Anal. Cal.*, **59**, 205 (2000)
- C.Bollinne, V.W.Stone, V.Carlier, A.M.Jonas. *Macromolecules*, **32**, 4719 (1999)
- B.Frank, A.P.Gast, T.R.Russel, H.R.Brown, C.Hawker. *Macromolecules*, **29**, 6531 (1996)
- X.Zheng, B.B.Sauer, J.G.V.Alsten, S.A.Schwartz, M.H.Rafailovich, J.Sokolov, M.Rubinstein. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 407 (1995)
- J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress, J.R.Dutcher. *Phys. Rev. E*, **56**, 5705 (1997)
- D.J.Pochan, E.K.Lin, S.K.Satija, W.-L.Wu. *Macromolecules*, **34**, 3041 (2001)

49. D.S.Fryer, R.D.Peters, E.J.Kim, J.E.Tomaszewski, J.J.de Pablo, P.F.Nealey, C.C.White, W.-L.Wu. *Macromolecules*, **34**, 5627 (2001)
50. J.Wang, M.Tolan, O.H.Seec, S.K.Sinha, O.Bahr, M.H.Rafailovich, J.Sokolov. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 564 (1999)
51. A.Lee, L.Hamon, Y.Holl, Y.Grohens. *Langmuir*, **17**, 7664 (2001)
52. L.Hartmann, W.Gorbatschow, J.Hauwede, F.Kremer. *Eur. Phys. J., E*, **8**, 145 (2002)
53. J.Baschnagel, F.Varnik. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 851 (2005)
54. P.Scheidler, W.Kob, K.Binder. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6673 (2004)
55. P.Scheidler, W.Kob, K.Binder. *Europhys. Lett.*, **59**, 701 (2002)
56. G.D.Smith, D.Bedrov, O.Borodin. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 226103 (2003)
57. C.E.Porter, F.D.Blum. *Macromolecules*, **33**, 7016 (2000)
58. J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress, J.R.Stevens, J.R.Dutcher. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2002 (1996)
59. J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **94**, 167 (2001)
60. C.M.Stafford, S.Guo, C.Harrison, M.Y.M.Chiang. *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 062207 (2005)
61. C.M.Stafford, B.D.Vogt, C.Harrison, D.Julthongpiput, R.Huang. *Macromolecules*, **39**, 5095 (2006)
62. C.M.Stafford, C.Harrison, K.L.Beers, A.Karim, E.J.Amis, R.Vanlandingham, H.C.Kim, W.Volkens, R.D.Miller, E.E.Simonyi. *Nat. Mater.*, **3**, 545 (2004)
63. R.Huang, C.M.Stafford, B.D.Vogt. *J. Aerosp. Eng.*, **20**, 38 (2007)
64. N.Bowden, S.Brittain, A.G.Evans, J.W.Hutchinson, G.M.Whitesides. *Nature (London)*, **393**, 146 (1998)
65. A.L.Volynskii, S.Bazhenov, O.V.Lebedeva, N.F.Bakeev. *J. Mater. Sci.*, **35**, 547 (2000)
66. G.Xu, W.L.Mattice. *J. Chem. Phys.*, **118**, 5241 (2003)
67. T.R.Bohme, J.de Pablo. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9939 (2002)
68. J.A.Torres, P.F.Nealey, J.J.de Pablo. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3221 (2000)
69. A.R.C.Baljon, M.H.M.van Weert, R.Barber DeGraaf, R.R.Khare. *Macromolecules*, **38**, 2391 (2005)
70. C.Zhang, Y.Guo, R.D.Priestle. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **51**, 574 (2013)
71. В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1987
72. V.Jerome, J.Commandeur. *Nature (London)*, **386**, 589 (1997)
73. J.H.Rouse, P.L.Twaddle, G.S.Ferguson. *Macromolecules*, **32**, 1665 (1999)
74. D.S.Fryer, P.F.Nealey, J.de Pablo. *Macromolecules*, **33**, 6439 (2000)
75. K.L.Ngai, A.K.Rizos, D.J.Plazek. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 435 (1998)
76. T.S.Jain, J.de Pablo. *Macromolecules*, **35**, 2167 (2002)
77. P.Doruker, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **32**, 194 (1999)
78. P.G.de Geness. *Eur. Phys. J., E*, **2**, 201 (2000)
79. T.G.Fox, P.J.Flory. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **14**, 315 (1954)
80. N.Satomi, K.Tanaka, A.Takahara, T.Kajiyama, T.Ishizone, S.Nakahama. *Macromolecules*, **34**, 8761 (2001)
81. P.G.Santagelo, C.M.Roland. *Macromolecules*, **31**, 4581 (1998)
82. J.A.Forrest, J.Mattsson. *Phys. Rev. E*, **61**, R53 (2000)
83. K.Fukao, Y.Miyamoto. *Phys. Rev. E*, **61**, 1743 (2000)
84. J.H.Kim, J.Jang, W.-C.Zin. *Langmuir*, **16**, 4064 (2000)
85. D.V.Lebedev, E.M.Ivan'kova, V.A.Marikhin, L.P.Myasnikova, V.Seydewitz. *Phys. Solid State*, **51**, 1744 (2009) [*Физика тв. тела*, **51**, 1645 (2009)]
86. R.P.Kambour. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **7**, 1 (1973)
87. E.Passaglia. *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 1075 (1987)
88. A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Solvent Cracking of Polymers*. Elsevier, Amsterdam; New York, 1996
89. R.P.Kambour, R.W.Kopp. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **7**, 183 (1969)
90. A.L.Volynskii, A.Y.Yarysheva, E.G.Rukhlya, A.V.Efimov, L.M.Yarysheva, N.F.Bakeev. *Russ. Chem. Rev.*, **82**, 998 (2013) [*Успехи химии*, **82**, 988 (2013)]
91. H.Masuda, K.Fukuda. *Science*, **268**, 1466 (1995)
92. G.Sauer, G.Brehm, S.Schneider, K.Nielsch, R.B.Wehrspohn, J.Choi, H.Hofmeister, U.Gosele. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3243 (2002)
93. H.Wu, W.Wang, H.Yang, Z.Su. *Macromolecules*, **40**, 4244 (2007)
94. R.L.Jones, S.K.Kumar, D.L.Ho, R.M.Briber, T.P.Russel. *Nature (London)*, **400**, 146 (1999)
95. G.Yu, W.Cho, K.Shin. In *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*. (Eds L.J.Dunne, G.Manos). Springer, London; New York, 2009. P. 101
96. K.Shin, S.Obukhov, J.-T.Chen, J.Huh, Y.Hwang, S.Mok, P.Dobriyal, P.Thiyagarajan, T.P.Russell. *Nat. Mater.*, **6**, 961 (2007)
97. C.J.G.Plummer, A.M.Donald. *Macromolecules*, **23**, 3929 (1990)
98. H.Z.Y.Han, C.B.T.McLeish, R.A.Duckett, N.J.Ward, A.F.Johnson, A.M.Donald, M.Butler. *Macromolecules*, **31**, 1348 (1998)
99. C.J.G.Plummer, A.M.Donald. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1399 (1989)
100. A.M.Donald, E.J.Kramer. *Polymer*, **23**, 1183 (1982)
101. A.M.Donald, E.J.Kramer. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 899 (1982)
102. E.J.Kramer. *Adv. Polym. Sci.*, **52–53**, 116 (1983)
103. S.Granick. In *Polymers in Confined Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 1999
104. G.Reiter. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 75 (1992)
105. M.Daoud, P.G.de Gennes. *J. Phys. (Paris)*, **85**, 35 (1977)
106. F.Brochard-Wyart, E.Raphael. *Macromolecules*, **23**, 2276 (1990)
107. G.Guillot, L.Leger, F.Rondelez. *Macromolecules*, **18**, 2531 (1985)
108. C.N.Satterfield, C.K.Colton, W.H.Pitcher. *AIChE J.*, **19**, 628 (1973)
109. C.K.Colton, C.N.Satterfield, C.J.Lai. *AIChE J.*, **21**, 289 (1975)
110. W.Haller. *Macromolecules*, **10**, 83 (1977)
111. R.E.Beck, S.J.Schultz. *Biochim. Biophys. Acta*, **255**, 273 (1972)
112. S.J.Schultz, R.Valentine, C.Y.Choi. *J. Gen. Physiol.*, **73**, 49 (1976)
113. T.D.Long, D.L.Jacobs, J.L.Anderson. *J. Membr. Sci.*, **9**, 13 (1981)
114. C.N.Satterfield, C.K.Colton, B.de Turckheim, T.M.Copeland. *AIChE J.*, **24**, 937 (1978)
115. D.Cannell, F.Rondelez. *Macromolecules*, **13**, 1599 (1980)
116. T.D.Long, J.L.Anderson. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **22**, 1261 (1984)
117. I.Teraoka, K.H.Langley, F.E.Karasz. *Macromolecules*, **26**, 287 (1993)
118. H.Grull, R.Shaulitch, R.Yerushalmi-Rozen. *Macromolecules*, **34**, 8315 (2001)
119. E.G.Rukhlya, E.A.Litmanovich, A.I.Dolinnyi, L.M.Yarysheva, A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Macromolecules*, **44**, 5262 (2011)
120. A.L.Volynskii, E.G.Rukhlya, L.M.Yarysheva, N.F.Bakeev. *Dokl. Phys. Chem.*, **447**, 200 (2012) [*Докл. АН*, **447**, 176 (2012)]
121. A.Y.Yarysheva, D.V.Bagrov, E.G.Rukhlya, L.M.Yarysheva, A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Polym. Sci., Ser. A*, **54**, 779 (2012) [*Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **54**, 1507 (2012)]
122. L.M.Yarysheva, E.G.Rukhlya, A.Y.Yarysheva, A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Rev. J. Chem.*, **2**, 1 (2012) [*Обзор журн. по химии*, **2**, 3 (2012)]
123. G.J.Fleer, S.M.Cohen, J.M.H.M.Scheutjens, T.Cosgrove. *Polymer at Interfaces*. Chapman and Hall, London; New York, 1993
124. R.B.Pandey, A.Milchev, K.Binder. *Macromolecules*, **30**, 1194 (1997)
125. M.Aubouy, O.Guiselin, E.Raphael. *Macromolecules*, **29**, 7261 (1996)
126. P.G.de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca; New York, 1979
127. M.Doï, S.F.Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1986
128. M.Adam, M.Delsanti. *Macromolecules*, **10**, 1229 (1977)
129. T.Cosgrove, J.M.Sutherland. *Polymer*, **24**, 534 (1983)
130. W.Brown, P.Zhou. *Macromolecules*, **24**, 5151 (1991)

131. C.L.Bon, T.Nicolai, M.E.Kuil, J.G.Hollander. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10294 (1999)
132. T.Kanematsu, T.Sato, Y.Imai, K.Ute, T.Kitayama. *Polym J.*, **37**, 65 (2005)
133. Y.-J.Shenga, M.-C.Wang. *J. Chem. Phys.*, **114**, 4724 (2001)
134. E.F.Casassa. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **5**, 773 (1967)
135. S.Daoudi, F.Brochard. *Macromolecules*, **11**, 751 (1978)
136. C.Buttersack, H.Rudolph, J.Mahrholz, K.Buchholz. *Langmuir*, **12**, 3101 (1996)
137. N.Tian, W.Zhou, K.Cui, Y.Liu, Y.Fang, X.Wang, L.Liu, L.Li. *Macromolecules*, **44**, 7704 (2011)
138. Л.Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва; Ленинград, 1966
139. S.I.Moon, T.J.McCarthy. *Macromolecules*, **36**, 4253 (2003)
140. S.Ai, G.Lu, Q.He, J.Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11140 (2003)
141. Z.Liang, A.S.Susha, A.Yu, F.Caruso. *Adv. Mater.*, **15**, 1849 (2003)
142. M.Zhang, P.Dobryl, J.-T.Chen, T.P.Russell, J.Olmo, A.Merry. *Nano Lett.*, **6**, 1075 (2006)
143. C.R.Martin. *Science*, **266**, 1961 (1994)
144. J.C.Hulteen, C.R.Martin. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997)
145. M.Steinhardt, J.H.Wendorff, A.Greiner, R.B.Wehrspohn, K.Nielsen, J.Schilling, J.Choi, U.Gosele. *Science*, **296**, 1997 (2002)
146. M.Steinhardt, R.B.Wehrspohn, U.Gosele, J.H.Wendorff. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1334 (2004)
147. V.M.Cepak, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **11**, 1363 (1999)
148. V.P.Menon, J.Lei, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **8**, 2382 (1996)
149. J.Maiz, J.Martin, C.Mijangos. *Langmuir*, **28**, 12296 (2012)
150. H.Wu, W.Wang, Y.Huang, Z.Su. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 194 (2009)
151. R.M.Michell, A.T.Lorenzo, A.J.Muller, M.-C.Lin, H.-L.Chen, I.Blaszczyk-Lezak, J.Martin, C.Mijangos. *Macromolecules*, **45**, 1517 (2012)
152. E.Woo, J.Huh, Y.G.Jeong, K.Shin. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 136103 (2007)
153. A.Henschel, P.Huber, K.Knorr. *Phys. Rev. E*, **77**, 042602 (2008)
154. K.Lee, G.Yu, E.Woo, S.Hwang, K.Shin. In *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*. (Eds L.J.Dunne, G.Manos). Springer, London; New York, 2009. P. 257
155. R.L.Cormia, F.P.Price, D.Turnbull. *J. Chem. Phys.*, **37**, 1333 (1962)
156. J.R.Burns, D.Turnbull. *J. Appl. Phys.*, **37**, 4021 (1966)
157. K.Landfester. *Adv. Mater.*, **13**, 765 (2001)
158. M.Antonietti, K.Landfester. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689 (2002)
159. B.Vonnegut. *J. Colloid Sci.*, **3**, 563 (1948)
160. K.F.Kelton. *Solid State Phys.*, **45**, 75 (1991)
161. A.Taden, K.Landfester. *Macromolecules*, **36**, 4037 (2003)
162. E.Baer, A.Hiltner, H.D.Keith. *Science*, **235**, 1015 (1987)
163. J.Kerns, A.Hsieh, A.Hiltner, E.Baer. *Macromol. Symp.*, **147**, 15 (1999)
164. J.Kerns, A.Hsieh, A.Hiltner, E.Baer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1545 (2000)
165. V.Ronesi, Y.W.Cheung, A.Hiltner, E.Baer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 153 (2003)
166. B.C.Poon, S.P.Chum, A.Hiltner, E.Baer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 109 (2004)
167. B.C.Poon, S.P.Chum, A.Hiltner, E.Baer. *Polymer*, **45**, 893 (2004)
168. R.Y.F.Liu, Y.Jin, A.Hiltner, E.Baer. *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 943 (2003)
169. H.Wang, J.K.Keum, A.Hiltner, E.Baer. *Macromolecules*, **42**, 7055 (2009)
170. H.Wang, J.K.Keum, A.Hiltner, E.Baer. *Macromolecules*, **43**, 3359 (2010)
171. J.H.Kim, J.Jang, W.Zin. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 386 (2001)
172. Y.Wang, S.Ge, M.Rafailovich, J.Sokolov, Y.Zou, H.Ade, J.Luening, A.Lustiger, G.Maron. *Macromolecules*, **37**, 3319 (2004)
173. H.Schonherr, L.E.Bailey, C.W.Frank. *Langmuir*, **18**, 490 (2002)
174. H.Schonherr, C.W.Frank. *Macromolecules*, **36**, 1199 (2003)
175. M.V.Massa, K.Dalnoki-Veress, J.A.Forrest. *Eur. Phys. J., E*, **11**, 191 (2003)
176. G.Reiter. In *Soft Matter Characterization*. (Eds R.Borsali, R.Pecora). Springer, Berlin; Neidelberg, 2008. P. 1243
177. J.S.Langer. *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 1 (1980)
178. M.Alexandre, P.Dubois. *Mater. Sci. Eng., Ser. R*, **28**, 1 (2000)
179. D.Schmidt, D.Shah, E.P.Giannelis. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 205 (2002)
180. S.S.Ray, M.Okamoto. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003)
181. H.Fischer. *Mater. Sci. Eng., Ser. C*, **23**, 763 (2003)
182. A.Usuki, N.Hasegawa, M.Kato. *Adv. Polym. Sci.*, **179**, 135 (2005)
183. A.Okada, A.Usuki. *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1449 (2006)
184. K.Chriassopoulou, K.S.Andrikopoulos, S.Fotiadiou, S.Bollas, C.Karageorgaki, D.Christofilos, G.A.Voyiatzis, S.H.Anastasiadis. *Macromolecules*, **44**, 9710 (2011)
185. С.А.Вшивков, Е.В.Русинова. *Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем*. Изд-во Урал-ун-та, Екатеринбург, 2001
186. *Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров*. (Под ред. А.Я.Малкина, С.П.Папкова). Химия, Москва, 1980
187. E.V.Rusinova, S.A.Vshivkov, I.V.Zarudko, A.L.Nadol'skii. *Polym. Sci., Ser. A*, **39**, 1074 (1997) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **39**, 1611 (1997)]
188. S.A.Vshivkov, E.V.Rusinova. *Polym. Sci. Ser. A*, **41**, 445 (1999) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **41**, 662 (1999)]
189. E.V.Rusinova, S.A.Vshivkov. *Polym. Sci., Ser. A*, **39**, 1066 (1997) [Высокомолекулярные соединения. Сер. А, **39**, 1602 (1997)]
190. A.J.Pennings. *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 389 (1967)
191. A.J.Pennings, A.M.Kiel. *Kolloid Z.Z. Polym.*, **205**, 160 (1965)
192. A.J.Pennings, J.M.A.A.Mark, H.C.Booij. *Kolloid Z.Z. Polym.*, **236**, 99 (1970)
193. D.Blundell, A.Keller, A.J.Kovacs. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **4**, 481 (1966)
194. А.Я.Малкин, В.Г.Куличихин. *Коллоид. журн.*, **41**, 141 (1979)
195. H.Janeschitz-Kriegl, E.Ratajski, M.Stadlbauer. *Rheol. Acta*, **42**, 355 (2003)
196. G.Kumaraswamy, J.A.Kornfield, F.Yeh, B.S.Hsiao. *Macromolecules*, **35**, 1762 (2002)
197. Y.Hayashi, G.Matsuba, Y.Zhao, K.Nishida, T.Kanaya. *Polymer*, **50**, 2095 (2009)
198. R.H.Somani, L.Yang, B.S.Hsiao, T.Sun, N.V.Pogodina, A.Lustiger. *Macromolecules*, **38**, 1244 (2005)
199. G.Kumaraswamy, A.M.Issaian, J.A.Kornfield. *Macromolecules*, **32**, 7537 (1999)
200. P.Panine, E.di Cola, M.Sztucki, T.Narayanan. *Polymer*, **49**, 676 (2008)
201. H.Wu, W.Wang, Z.Su. *Acta Polym. Sin.*, **1**, 425 (2009)
202. W.Liang, C.R.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9666 (1990)
203. Z.Cai, J.Lei, W.Liang, V.Menon, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **3**, 960 (1991)
204. А.Л.Вольинский, Т.Е.Гроховская, Г.М.Луковкин, Ю.К.Годовский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **26**, 1456 (1984)
205. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
206. А.Л.Вольинский, Н.Ф.Бакеев. *Структурная самоорганизация аморфных полимеров*. Физматлит, Москва, 2005
207. А.Шарплез. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва, 1968
208. A.V.Volkov, M.A.Moscina, O.V.Arzhakova, A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *J. Therm. Anal.*, **38**, 1311 (1992)
209. А.Л.Вольинский, Т.Е.Гроховская, Н.А.Шитов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **22**, 483 (1980)
210. А.Л.Вольинский, Н.А.Шитов, А.С.Чеголя, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **25**, 393 (1983)
211. А.В.Шубников. *Эттаксия. Физический энциклопедический словарь*. Сов. энциклопедия, Москва, 1966