

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ НАНООБЪЕМНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

© 2015 г. А. Л. Волынский\*, А. Ю. Ярышева\*, Е. Г. Рухля\*,  
Л. М. Ярышева\*, Н. Ф. Бакеев\*. \*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт синтетических и полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 27.11.2014 г.

Принята в печать 05.03.2015 г.

Проведен анализ литературных данных о влиянии нанобъемных ограничений на фазовые переходы и способность полимеров к кристаллизации. Показано, что при уменьшении объема полимерной фазы, когда ее линейные размеры становятся порядка 50 нм или менее, резко изменяются базовые фундаментальные свойства полимеров. Температура стеклования может понижаться на десятки градусов, резко снижаются температура и теплота кристаллизации, температура и теплота плавления, уменьшается степень кристалличности полимеров. Измельчение полимера до нанометровых размеров сильнее всего влияет на вид зародышеобразования при кристаллизации полимера. При уменьшении протяженности фазы полимера происходит переход от гетерогенного зародышеобразования, обычно наблюдаемого при кристаллизации блочных полимеров, к гомогенному зародышеобразованию через стадию фракционированной кристаллизации. Кристаллизация полимеров в стесненных условиях сопровождается ориентацией кристаллитов в нанометровом асимметричном пространстве и определяется размером и морфологией ограничения, характером его взаимодействия с твердой поверхностью и соотношением скоростей зародышеобразования и роста кристаллов. Полученные данные имеют большое значение для изготовления таких миниатюрных объектов, как наностержни и нанопроволоки, необходимые для разработки и создания современных устройств, используемых для решения важных прикладных проблем в микроэлектронике и биомедицине. Указанные объемные эффекты необходимо учитывать при создании наноструктурированных пленок для солнечных батарей, полимерных мембран энергетических сепараторов, а также для адресной доставки лекарств и во многих других областях.

DOI: 10.7868/S2308112015050168

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бурно развивается наука о фундаментальных свойствах вещества, измельченного до наноразмеров. Изменение свойств твердых тел при их диспергировании до наноразмеров, оказывается столь серьезным и разнообразным, что появилось заметное количество обобщений на данную тему [1–6].

Влияние нанобъемных ограничений на структуру и свойства низкомолекулярных твердых тел давно и хорошо известно. В этой связи можно рассмотреть, например, результаты исследова-

ния термодинамических свойств весьма распространенного в практике растворителя — бензола [7]. В данной работе бензол вводили в нанопористые стекла, после чего методом ДСК изучали процессы его плавления [8]. Типичные результаты исследования представлены на рис. 1.

Не вдаваясь в механизм наблюдаемых явлений, можно отметить, что, во-первых, температура плавления  $T_{пл}$  бензола снижается при его проникновении в узкие (наноразмерные) поры и, во-вторых, величина снижения зависит от диаметра пор: чем меньше диаметр пор, тем ниже температура плавления бензола. Более того, из рис. 1 следует, что интервал плавления также зависит от диаметра пор в пористом стекле: чем меньше диаметр пор, тем шире интервал плавления бензола. В наиболее узких порах он превышает 20°C, в то время как в блоке интервал плавления бензола не больше 5–7°C.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 15-03-03430а и 14-03-00617) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-1683.2014.3.

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

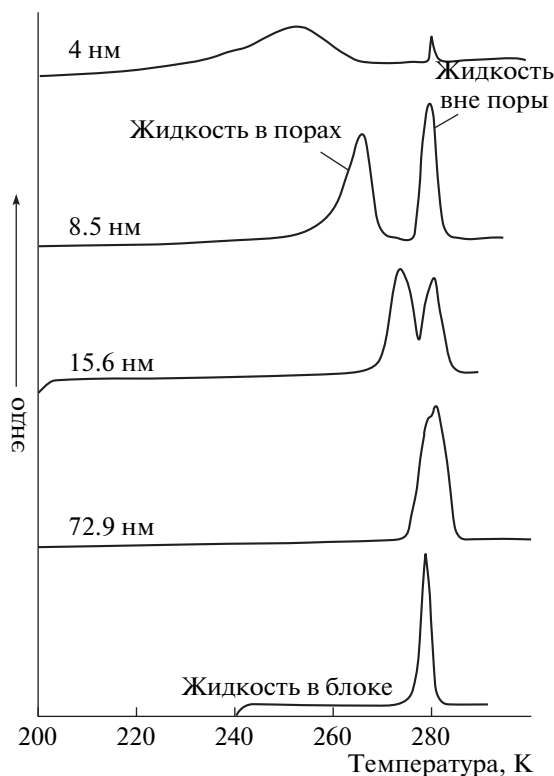


Рис. 1. ДСК-термограммы плавления бензола в блоке (нижняя кривая) и в пористых стеклах, размер пор которых указан на термограммах [7].

С уменьшением диаметра пор меняется и такая важная характеристика вещества как теплота плавления. На рис. 2 видно, что, начиная с диаметра пор  $\sim 25$ – $30$  нм, теплота плавления стремительно снижается с уменьшением диаметра пор, причем снижение может быть очень большим, например, в несколько раз [7]. Необходимо отметить, что понижение температуры и теплоты плавления в нанопорах носит общий характер и наблюдается для многих низкомолекулярных кристаллизующихся жидкостей [9].

Влияние нанобъемных ограничений также отчетливо выявляется и при исследовании свойств высокомолекулярных соединений (см., например, работы [10–15]). Это обстоятельство в свою очередь имеет большое значение для получения таких миниатюрных объектов, как наностержни и нанопроволоки, а также для разработки современных устройств, используемых для решения важных прикладных проблем в микроэлектронике, биомедицине и многих других областях [16–21]. Значительные успехи достигнуты в последние годы при исследовании влияния объемных нанограничений на структуру и свойства аморфных полимеров [22].

Настоящий обзор посвящен обобщению и анализу экспериментальных данных, демонстрирующих влияние геометрических объемных огра-

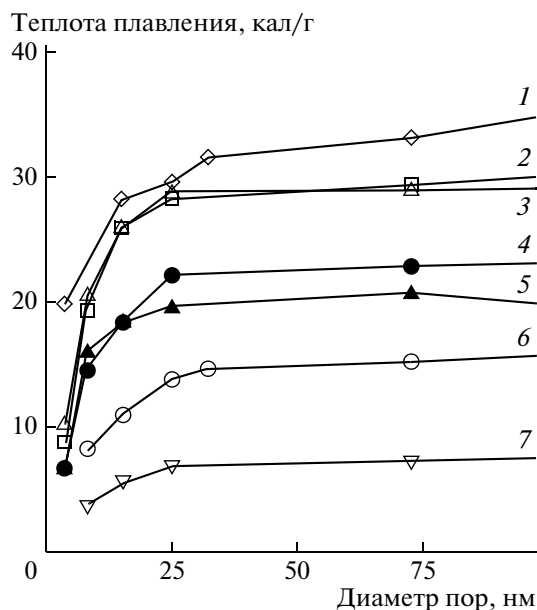


Рис. 2. Зависимость теплоты плавления органических жидкостей от диаметра пор, которые они заполняют: 1 – нафталин, 2 – гептан, 3 – бензол, 4 – *транс*-декалин, 5 – хлорбензол, 6 – *цис*-декалин, 7 – циклогексан [7].

ничений на особенности структуры и свойств полимеров. В литературе описано несколько приемов, которые позволяют исследовать влияние объемных нанограничений на структуру и свойства полимеров. Во-первых, это одномерные ограничения, реализуемые в тонких пленках или слоях, когда рост кристаллов ограничен только в одном направлении (перпендикулярном толщине пленки или слоя). Во всех других направлениях рост кристаллов полимера происходит свободно, без помех.

Во-вторых, это двумерные ограничения. Примером пространственных двумерных ограничений служит кристаллизация полимеров в нанопористых цилиндрических темплатах, таких как ядерные фильтры (трековые мембраны) или оксидные алюминиевые пластины (ОАП). В таких пористых средах кристаллизация ограничена в цилиндрическом пространстве поры.

И, наконец, это трехмерные ограничения, которые реализуются в наноразмерных сферических или близких к ним по геометрии частицах, присутствующих в суспензиях и эмульсиях [23]. В данном случае фронт кристаллизации полимера ограничен во всех направлениях, и подобного рода ограничения являются наиболее эффективными. В этом обзоре мы последовательно рассмотрим влияние всех перечисленных выше видов объемных ограничений на кристаллизацию полимеров.

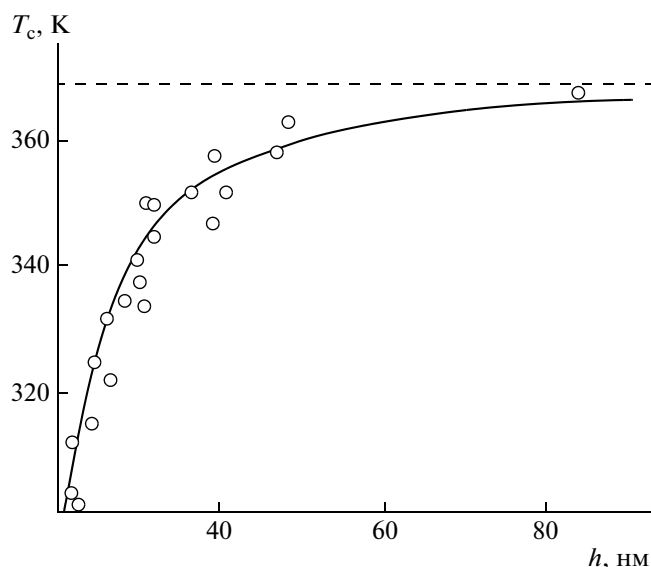


Рис. 3. Зависимость  $T_g$  свободных пленок ПС от их толщины.  $M = (116-347) \times 10^3$ . Штриховая линия – температура стеклования блочного ПС [25].

### СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТОНКИХ (НАНОМЕТРОВЫХ) СЛОЯХ

В последние годы (начиная с середины 90-х годов XX века) в исследованиях тонких (нанометровых) слоев аморфных полимеров были сделаны важные открытия. В первую очередь следует отметить, что было открыто явление сильнейшего понижения температуры стеклования  $T_g$  аморфных полимеров в их тонких пленках и поверхностных слоях. Здесь речь идет о слоях полимера толщиной в единицы–десятки нанометров. Сегодня общий характер указанного эффекта не вызывает сомнений, однако это явление не было замечено ранее, поскольку при изучении свойств блочных полимеров вклад в свойства поверхностных слоев был пренебрежимо мал и не учитывался. Тем не менее, в тех случаях, когда при деформировании происходит развитие высокого уровня межфазной поверхности, данный вклад необходимо учитывать. Рассмотрим основные особенности этого явления.

#### Температура стеклования свободных полимерных пленок нанометровой толщины

Были разработаны методы, позволяющие получать тонкие (сотни ангстрем) пленки, не имеющие какой-либо подложки, а также методики измерения в них  $T_g$  [24]. Такие пленки можно изготовить двумя путями. Во-первых, можно, получив пленку на подложке, флотировать ее на поверхность воды, затем пленку подхватывают на опорную сетку. Во-вторых, пленку можно создать путем испарения тонкого слоя раствора полиме-

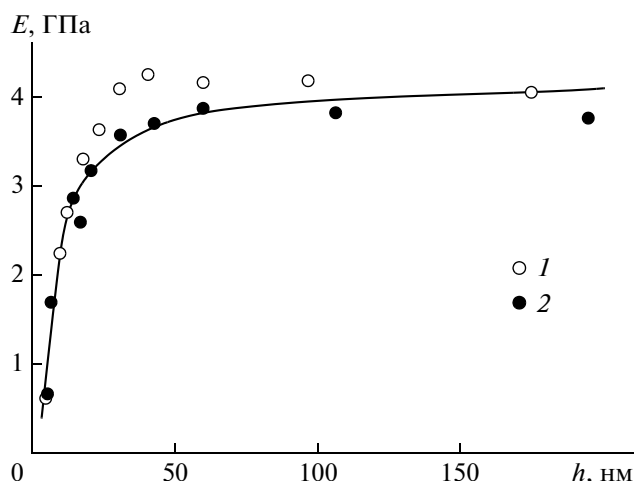


Рис. 4. Зависимость модуля упругости от толщины пленки ПС.  $M_w = 18.0 \times 10^5$  (1) и  $11.4 \times 10^4$  (2) [31].

ра, нанесенного на поверхность более плотной жидкости, как правило, воды. По сути, это методика получения опорных пленок–подложек для трансмиссионной электронной микроскопии. После формирования пленки на поверхности воды ее помещают в специальный держатель для изучения свойств.

Поскольку большинство исследований “свободных” пленок было выполнено при изучении ПС, экспериментальные данные, полученные разными исследователями, можно обобщить на одном рисунке [25].

Из рис. 3 следует, что такая важная характеристика полимера как  $T_g$ , начинает стремительно снижаться, когда толщина полимерной пленки становится меньше 70–80 нм. Величина понижения  $T_g$  может достигать многих десятков и даже сотен градусов. Механизм обнаруженного явления в полной мере не ясен до сих пор, хотя разумные предположения на этот счет достаточно подробно освещены в литературе [26, 27].

В заключение данного раздела следует отметить, что резкое снижение  $T_g$  в поверхностных слоях и тонких пленках стеклообразных полимеров прямо подтверждается измерениями их модуля упругости. В серии работ [28–33] была проведена оценка модуля упругости, основанная на анализе микрорельефа, возникающего при деформировании двуслойных полимерных систем. Результаты такого рода измерений для стеклообразного ПС приведены на рис. 4, в виде зависимости модуля упругости от толщины пленки. Видно, что как только толщина пленки ПС становится меньше 50–70 нм происходит резкое снижение модуля упругости независимо от молекулярной массы полимера. Наблюдаемое снижение достигает значительных величин (модуль снижается по крайней мере в 4–5 раз). Полученные дан-

ные находятся в полном соответствии с приведенными выше результатами по измерению  $T_c$  в тонких пленках стеклообразных полимеров (ср. рис. 3 и 4). Итак, первое, что следует отметить — сильнейшее понижение  $T_c$  полимера в нанометровых слоях.

*Температура стеклования полимерных пленок нанометровой толщины на твердых подложках*

Другое важное обстоятельство, которое необходимо рассмотреть в контексте данного обзора, состоит в том, что молекулярная подвижность полимера, мерой которой является  $T_c$ , зависит от контакта тонкой полимерной пленки с разного рода межфазными поверхностями. В этой связи важно подробнее остановиться на влиянии природы и строения указанной границы на процесс стеклования полимера.

Понижение  $T_c$  полимера в тонких (нанометровых) пленках, нанесенных на пассивированную водородом кремниевую подложку, впервые было обнаружено методом эллипсометрии [34]. Толщину пленок изменяли от 300 до 10 нм. Авторами было показано, что начиная с толщины 40 нм температура стеклования ПС начинает резко понижаться по сравнению с ее значением для блочного полимера. При толщине пленки 10 нм снижение составило 25 К, что далеко выходило за пределы ошибки определения температуры стеклования эллипсометрическим методом.

Во многих исследованиях [35, 36] было установлено, что, как и в случае свободных пленок, рассмотренном выше, в пленках нанометровой толщины на твердых подложках часто наблюдается значительное понижение  $T_c$ . Однако в некоторых случаях понижение  $T_c$  выражено слабее [26] или вовсе отсутствует, или происходит значительное повышение  $T_c$  [37–40].

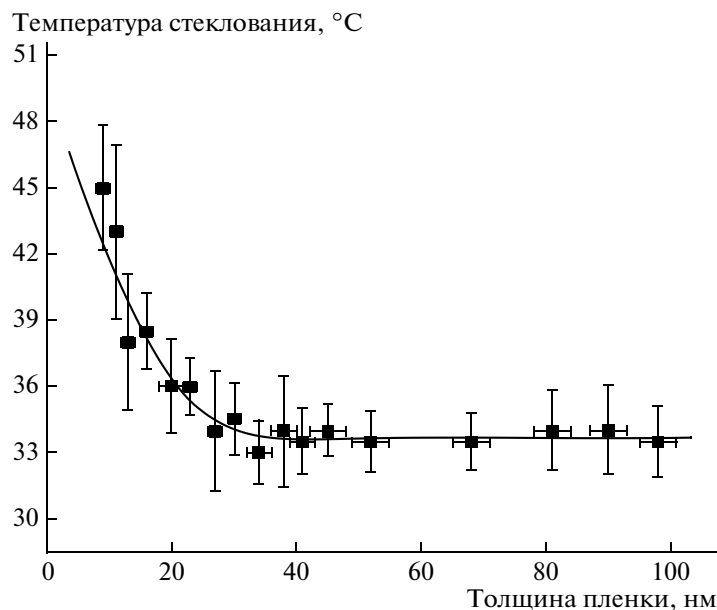
Для тонких пленок, находящихся на подложках, на интенсивность молекулярного движения существенно влияет природа межфазного контакта [41]. Такое влияние было отчетливо выявлено, например, в работе [42], в которой с помощью отражательной рентгеновской спектроскопии определяли электронную плотность в поверхностных слоях тонких пленок ПС, ПММА и поли-4-винилпиридина (ПВП) на субстратах  $\text{SiO}_2$ . Толщину пленок делали равной примерно  $4R_g$ , где  $R_g$  — радиус инерции макромолекулы. Показано, что для ПС и ПММА электронная плотность вблизи свободной поверхности пленки уменьшается, а для ПВП, наоборот, увеличивается. Авторы полагают, что обнаруженный эффект обусловлен различной интенсивностью взаимодействия

гидрофобных (ПС и ПММА) и гидрофильного (ПВП) полимеров с полярной подложкой.

Существенное влияние природы подложки на молекулярную подвижность полимера в прилегающем к ней тонком слое было обнаружено в работе [43]. В этой работе методом флуоресценции измеряли коэффициент диффузии макромолекул ПС, меченных флуоресцентными метками, на кварцевых субстратах. Обнаружено, что при толщине пленки менее 150 нм коэффициент диффузии понижается. Как и в работе [44], понижение коэффициента диффузии объясняют сильным взаимодействием с субстратом, ограничивающим молекулярную подвижность цепей.

К аналогичному выводу пришли и авторы работы [26], в которой с помощью бриллюэновского светорассеяния и эллипсометрии измеряли  $T_c$  в тонких пленках ПС как функцию их толщины. Сравнивали результаты для свободных пленок и пленок на подложке оксида кремния, имеющих различные молекулярные массы. Для свободных пленок резкое (более чем на  $60^\circ\text{C}$ ) падение  $T_c$  наблюдается для пленок толщиной  $h \leq R_{ee}$ , ( $R_{ee}$  — невозмущенный размер клубка). Для пленок на подложках тоже наблюдали снижение  $T_c$ , но только на  $4^\circ\text{C}$ . Существенное влияние подложки на коэффициент термического расширения в тонких пленках дейтерированного ПС позволил выявить метод нейтронного рассеяния [45]. Оказалось, что имеется значительный градиент коэффициента термического расширения для дейтерированного ПС по толщине пленки, который в свою очередь зависит от природы межфазного контакта. Обнаруженный эффект авторы объясняют взаимодействием полимера с подложкой.

Исследование релаксации двулучепреломления позволило оценить  $T_c$  в ультратонких ПС-пленках на стеклянных субстратах [35]. Показано, что при уменьшении толщины пленки от 10 мкм до 5.8 нм  $T_c$  падает на  $15\text{--}20^\circ\text{C}$ . В толстых пленках (10 мкм) молекулы, близкие к поверхности полимер–воздух, релаксируют быстрее, чем молекулы, находящиеся в контакте с подложкой. Значительные ограничения молекулярной подвижности в тонких пленках ПС на кремниевой подложке были обнаружены и в работе [46], несмотря на то, что толщина пленок была намного больше радиуса инерции молекулы. Полагают, что обнаруженные ограничения в молекулярной подвижности возникают из-за сильного взаимодействия с подложкой. В работе [47] с помощью РСА измеряли градиент электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости тонких (20–80 нм) пленок стереорегулярного ПММА на кремниевой подложке. Метод позволяет оценивать слабые флуктуации плотности. Показано, что в полимере, находящемся в контакте с под-



**Рис. 5.** Зависимость температуры стеклования полибисфенол-А-гексанового эфира от толщины его пленок, находящихся на силиконовом субстрате. Температура стеклования блочного полимера 33,8°C [54].

ложкой, плотность возрастает независимо от тактичности полимера и толщины пленки. Обнаруженный эффект объясняют лучшей упаковкой макромолекул на границе раздела благодаря межфазному взаимодействию и селективной адсорбции стереорегулярных последовательностей.

В работе [48] с помощью диэлектрической спектроскопии была изучена молекулярная динамика изотактического ПММА при 273–392 К. Обнаружены два пика потерь  $\alpha$  и  $\beta$ , причем  $\beta$  не зависит от толщины пленки, а  $\alpha$ , соответствующий  $T_g$  полимера, снижается с толщиной на два порядка. В то же время по данным эллипсометрии  $T_g$  полимера постепенно растет с уменьшением толщины полимерного слоя. Это противоречие в характере изменения  $T_g$  с уменьшением толщины пленки, по мнению авторов, может быть связано с различием взаимодействий между полимером и субстратом. При измерении  $T_g$  в диэлектрической спектроскопии пленка находилась между двумя электродами из алюминия, в то время как в эксперименте с эллипсометрией пленка формовалась на подложке из кремнезема.

Адсорбционные эффекты на границе раздела фаз, ведущие к ограничению подвижности полимерных цепей, могут быть настолько сильными, что вызывают даже повышение температуры стеклования полимера. В работе [40] с помощью модулированной ДСК исследовали поведение ПММА, адсорбированного из раствора на кремниевой подложке. Показано, что  $T_g$  адсорбированного ПММА увеличивается от 108°C ( $T_g$  блоч-

ного полимера) до 136°C. В литературе имеются и другие данные о том, что в тонких (нанометровых) фазах полимеров происходит не падение, а рост  $T_g$ . Например, в работах [49–51] для наноразмерных частиц полиакриламида, полученных распылением раствора на твердую поверхность, обнаружен рост  $T_g$  по сравнению с таковой для блочного полимера. В работах [52–53] аналогичный эффект наблюдали в микроэмульсиях ПММА.

В качестве примера такого рода рассмотрим данные работы [54]. Рисунок 5 показывает зависимость  $T_g$  полибисфенол-А-гексанового эфира от толщины его пленки на кремниевой пластине. Видно, что  $T_g$  резко возрастает при толщине менее 30 нм. Аналогичные результаты были получены при измерении  $T_g$  поликарбоната на основе бисфенола А методом диэлектрической релаксационной спектроскопии. Было показано, что при уменьшении толщины ПК пленки от 50 до 20 нм его  $T_g$  увеличивается от 420 до 443 К [55].

Приведенные выше примеры согласуются и с другими результатами для тонких пленок на твердых субстратах в тех случаях, когда существует достаточно сильное взаимодействие полимер–субстрат [56–59]. Итак,  $T_g$  полимера в тонких слоях не является его константой. Она может понижаться на свободной поверхности или даже возрастать, находясь в контакте с твердым субстратом, благодаря интенсивному взаимодействию с последним.

Более того, сильное молекулярное взаимодействие полимер–субстрат в тонких (нанометровых) слоях может приводить к полному подавлению

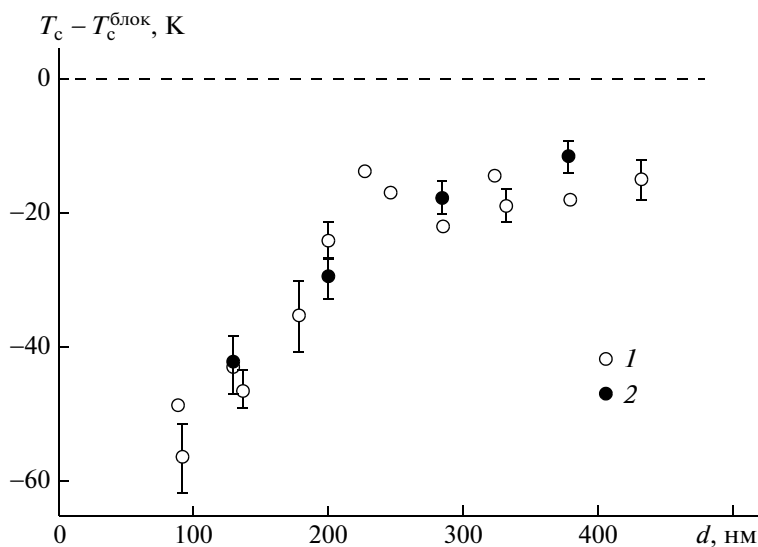


Рис. 6. Понижение температуры стеклования ( $T_c - T_c^{\text{блок}}$ ) ПС наночастиц, измеренное методом ДСК (1) и dilatометрии (2) в зависимости от их размеров. Штриховая линия —  $T_c$  чистого ПС [63].

нию крупномасштабной подвижности полимера. Так, методом ДСК не удается обнаружить  $T_c$  у полимера (ПС, полиэтилакрилата), включенного в нанометровые каналы цеолитов [60, 61]. Тем не менее, у экстрагированного из этих каналов с помощью растворителя чистого полимера обнаруживается  $T_c$ , характерная для блочного полимера. Ранее [62], было показано, что, несмотря на очень малый диаметр каналов (0.74 нм), макромолекулы эффективно сорбируются цеолитом, вероятно, по рептационному механизму. Очевидно, что причиной подавления молекулярной подвижности полимерных цепей, ответственной за процесс стеклования, является, во-первых, узость пор, в которых невозможно кооперативное крупномасштабное молекулярное движение, и, во-вторых, сильное взаимодействие полимер—субстрат, также подавляющее динамику полимерных цепей. Естественно, что такого рода затруднения крупномасштабного молекулярного движения делает невозможным и процесс кристаллизации полимера в этих условиях.

Рассмотренный выше материал, демонстрирующий влияние размеров кристаллической фазы полимера на его  $T_c$ , относится главным образом к наноразмерным плоским пленкам и слоям. Однако это явление имеет общий характер. В недавней работе [63] было показано, что сильнейшее понижение  $T_c$  полимера наблюдается и в наноразмерных дисперсиях аморфного полимера (рис. 6). Из рис. 6 следует, что при уменьшении диаметра наночастиц менее 300–400 нм наблюдается сильнейшее понижение  $T_c$  полимера, достигающее, почти 60°C.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров имеет место резкое понижение  $T_c$  по сравнению с соответствующей величиной для блочного полимера. Однако для тонких (нанометровых) пленок, находящихся на твердых подложках, указанный эффект может ослабляться или даже менять знак вследствие взаимодействия полимера с материалом подложки (рис. 5).

Необходимо отметить, что влияние геометрических размеров полимера на его температуру стеклования, по сути, оказывает сильнейшее влияние и на температурный интервал его кристаллизации. Для линейных полимеров считается общепринятым, что максимальная скорость кристаллизации при некоторой постоянной температуре расположена между температурами плавления и стеклования полимера [64]. Указанная закономерность обусловлена, в частности, особенностями зародышеобразования при кристаллизации полимеров. Как при гомогенном, так и при гетерогенном характере зародышеобразования температурная зависимость скорости зародышеобразования проходит через максимум при температуре, лежащей в интервале между  $T_c$  полимера (рис. 7), ниже которой отсутствует крупномасштабное молекулярное движение, необходимое для зародышеобразования, и  $T_{\text{пл}}$ , где скорость зародышеобразования также равна нулю [64, 65]. Очевидно, что величина  $T_c$  существенно влияет на процессы кристаллизации полимеров и определяет нижнюю температурную границу его кристаллизации в целом.

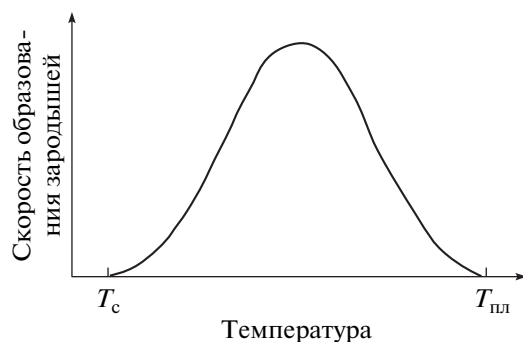


Рис. 7. Зависимость скорости образования первичных зародышей от температуры [64].

### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ НАНООБЪЕМНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ

Для начала очень кратко напомним некоторые основополагающие положения процесса кристаллизации вообще. Кристаллы вещества могут возникать на зародышах в переохлажденном расплаве или пересыщенном растворе данного вещества. Зародышами могут быть крупные флуктуации атомов (молекул) данного вещества (гомогенное зародышеобразование) или случайные, например, коллоидные частицы, частицы катализатора, частицы пыли и другие примеси, способные адсорбировать на своей поверхности кристаллизующееся вещество (гетерогенное зародышеобразование) [64, 66]. Очевидно, что при гомогенном зародышеобразовании требуется значительно большее переохлаждение  $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления, а  $T_{кр}$  — температура кристаллизации, чем для гетерогенного зародышеобразования.

Отмеченные выше особенности процесса кристаллизации имеют общий характер, независимо

от того, кристаллизуется низкомолекулярное вещество или полимер. Линейное строение полимерных молекул вносит свои особенности в процесс кристаллизации полимеров. Главная особенность кристаллического состояния гибкоцепных полимеров — складчатый характер их кристаллитов. Такого рода кристаллиты, в которых полимерные цепи путем многократного складывания организуются в ламели, служат базовыми элементами более сложных структур (сферолитов, дендритов и т.д.). Важным следствием складчатой структуры полимерных кристаллов является то обстоятельство, что в отличие от низкомолекулярных веществ полимеры всегда имеют в своей структуре аморфную компоненту, в связи с чем для их описания используют понятие степени кристалличности, которая обычно колеблется от 20 до 80%. Более высокие степени кристалличности в полимерах реализуются достаточно редко и требуют особых условий “приготовления”, таких как для выращивания полимерных монокристаллов [67] или структур с выпрямленными цепями [68].

Схематически полимерные ламели, образованные складчатыми макромолекулами, в разных проекциях представлены на рис. 8 [69]. Важно отметить, что величина складки в таких ламелях составляет единицы—десятки нанометров, а другие их грани имеют заметно большие размеры. Очевидно, что свободная поверхностная энергия боковой грани, образованной складками макромолекул  $\sigma_1$  значительно выше, чем свободная поверхностная энергия торцевой плоскости, образованной плотно упакованными взаимно ориентированными макромолекулами,  $\sigma_2$  [69].

При кристаллизации в блоке анизотропные ламели могут быть изотропно (хаотически) ориентированы в пространстве. Однако ламель не может свободно поворачиваться в системах с на-

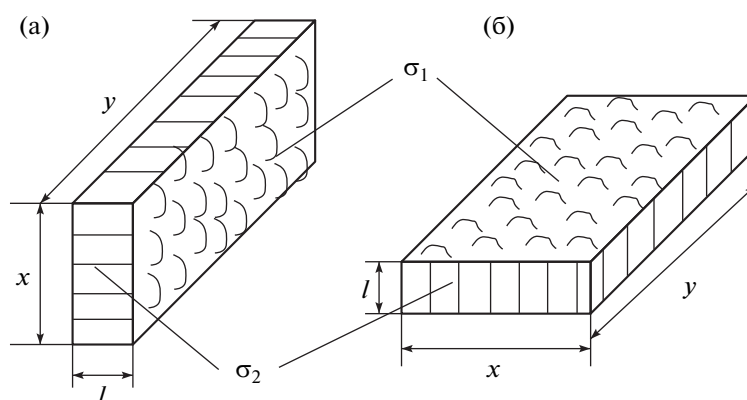


Рис. 8. Схематическое изображение кристаллических полимерных ламелей, построенных путем складывания макромолекул: а — торцевая ориентация ламели по отношению к субстрату, б — плоскостная ориентация ламели по отношению к субстрату [69]. Плоскость ламели  $x$ – $y$  образована складками макромолекул. Плоскости  $l$ – $x$  обозначают торцевые грани ламели (прямые линии на гранях показывают направление  $c$ -осей макромолекул).

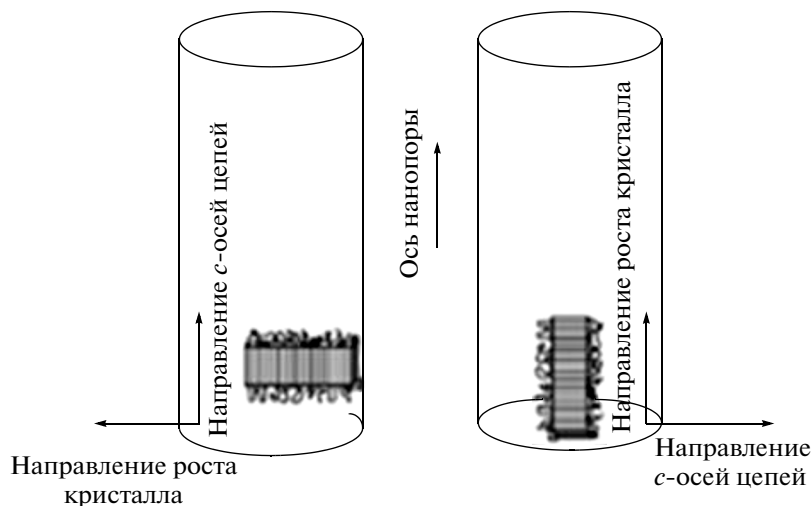


Рис. 9. Возможные направления роста кристаллитов и ориентации  $c$ -осей в наноразмерных цилиндрических порах [70].

норазмерными ограничениями, сопоставимыми с ее толщиной. В результате наблюдается преимущественная ориентация ламелей, что экспериментально подтверждено во многих работах для тонких пленок, блок-сополимеров и нанопористых материалов.

В качестве примера на рис. 9 [70] показаны возможные направления роста кристаллов и их ориентации в цилиндрических порах. Рост кристаллов может развиваться как в направлении оси поры, так и нормально этому направлению. В основном наблюдаются два типа преимущественной ориентации: перпендикулярная (торцевые ламели) и параллельная (плоскостные ламели) ориентация расположения ламели по отношению к плоской поверхности субстрата или стенкам пор в цилиндрической поре. Понятно, что уменьшение объема фазы кристаллического полимера до наноуровня неизбежно отразится как на размерах кристаллических ламелей, так и на их ориентации в тех случаях, когда пространственные ограничения имеют асимметричную геометрию. На рис. 8 показаны эти два вида ориентации кристаллических ламелей относительно плоской подложки. Более того, отмеченное выше большое различие в поверхностной энергии разных граней складчатых кристаллитов полимеров неизбежно должно повлиять как на процесс кристаллизации полимера в целом, так и на ориентацию кристаллитов в результирующем материале.

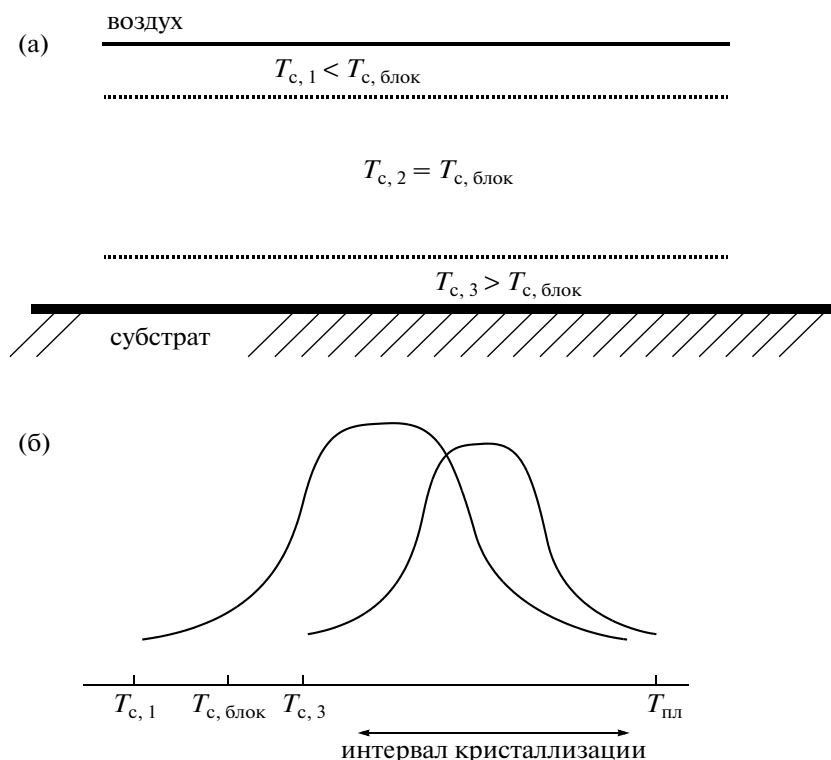
Описанные выше особенности (различия) молекулярного движения полимера, мерой которого является величина  $T_c$ , на границе с воздухом или с твердой подложкой превращают, такую, казалось бы, простую и хорошо изученную систему, как тонкая полимерная пленка на твердом субстрате в весьма непростой объект. Рассмотрим

тонкую полимерную пленку, нанесенную на твердый субстрат (рис. 10) [54].

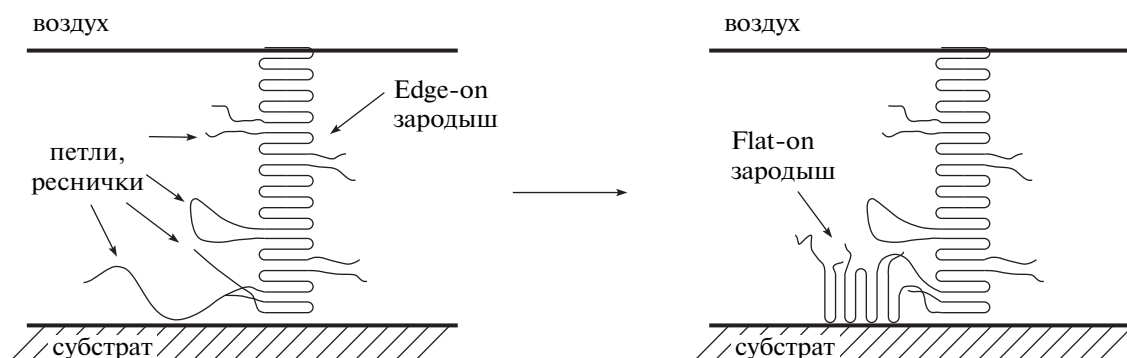
Из рис. 10 следует, что поверхность полимерной пленки, обращенная к воздуху имеет свойства (например,  $T_c$ ), отличающиеся от поверхности, контактирующей с твердым субстратом. Это обстоятельство существенно влияет на процесс кристаллизации полимера и, в частности, на температурный интервал его кристаллизации.

Трехслойная модель структуры полимерной пленки на твердом субстрате (рис. 10) позволяет, в частности, понять ориентационные эффекты, имеющие место при кристаллизации. Высокая молекулярная подвижность и относительно низкая плотность полимера на границе пленка–воздух определяет сильную тенденцию к ориентации  $c$ -осей макромолекул параллельно поверхности пленки, т.е. возникают условия для образования кристаллитов с торцевой ориентацией ламели по отношению к свободной поверхности пленки [71–74]. Важно, что отмеченная выше высокая молекулярная подвижность в поверхностном слое полимера по сравнению со слоем, контактирующим с твердым субстратом, обеспечивает и более высокую скорость зародышеобразования при его кристаллизации. После образования кристаллита с торцевой ориентацией ламелей последние могут распространяться как параллельно, так и нормально поверхности. Дефекты кристаллов, такие как протяженные петли, не включенные в кристаллическую решетку, реснички и винтовые дислокации, являются прямой причиной ветвления ламелей [75–82]. Существование указанных дефектов в зародившихся кристаллитах будет легко приводить к образованию ламелей, имеющих плоскостную ориентацию по





**Рис. 10.** Схема трехслойной модели тонкой полимерной пленки на твердом субстрате (а) и схема зависимости скорости зародышеобразования от температуры (б) для полимера, примыкающего к твердому субстрату и имеющего повышенную по сравнению с блочным полимером температуру стеклования ( $T_{c,3}$ ), и для полимера, находящегося в поверхностном слое, обращенном к воздуху и имеющего пониженную температуру стеклования ( $T_{c,1}$ ). Между этими температурами обозначена температура стеклования блочного полимера ( $T_{c, \text{блок}}$ ) [54].



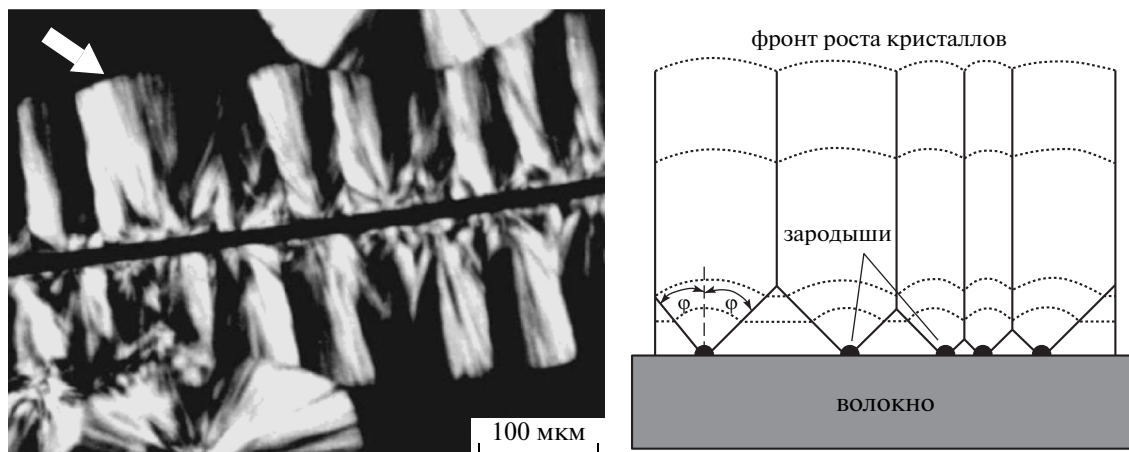
**Рис. 11.** Схема, демонстрирующая торцевую ориентацию ламели по отношению к субстрату на первой стадии зародышеобразования при кристаллизации полимерной пленки на твердом субстрате (слева) и рост ламели, приводящий к возникновению плоскостной ориентации ламели по отношению к субстрату (справа) [54].

отношению к субстрату, как показано схематически на рис. 11 [54].

В работе [83] обнаружено, что, когда пленка полимера была толще 1000 нм, ее кристаллизация происходила путем торцевой ориентации ламели по отношению к субстрату, т.е.  $c$ -оси располагались параллельно поверхности субстрата. А когда пленка имела меньшую толщину, система демонстрировала плоскостную ориентацию ламели по

отношению к субстрату, т.е.  $c$ -оси располагались нормально плоскости субстрата.

Моделирование процесса кристаллизации тонких слоев полимера методом Монте-Карло показывает [84], что при высоких температурах кристаллизация в тонких пленках полимера осуществляется с торцевой ориентацией ламелей по отношению к субстрату в случае с инертной (отталкивающей) подложкой и, главным образом,



**Рис. 12.** Оптическая микрофотография (слева), показывающая рост транскристаллитной зоны изотактического ПП на углеродном волокне (черная полоса в центре снимка), и схема (справа), иллюстрирующая зарождение кристаллов на волокне и их рост [86].

с плоскостной ориентацией ламелей по отношению к субстрату при хорошем взаимодействии полимера и подложки.

Многослойная структура тонкой полимерной пленки была продемонстрирована экспериментально в работе [85], где авторы использовали флуоресцентную технику, в которой тонкий слой флуоресцентного ПС включался в немеченую ПС-пленку. Это позволило авторам измерять локальную  $T_c$  в различных слоях полимера, в разной степени удаленных от поверхности. Температура стеклования флуоресцентного полимера, помещенного на поверхность блочного полимера, резко понижается с толщиной флуоресцентно-меченого слоя. Температура стеклования флуоресцентного слоя зависит от его расположения в пленке. Когда этот слой покрыт немеченым ПС, толщина которого превышает 18–30 нм, он имеет блочную  $T_c$ . При меньшей толщине покрывающего слоя  $T_c$  флуоресцентно меченого ПС снижается относительно таковой для блока. Понижение возрастает с уменьшением толщины покрывающего слоя. Авторы приходят к заключению, что указанное поведение можно описывать двух- или трехслойной моделью.

Итак, ориентацию кристаллитов в тонкой пленке кристаллизующегося полимера на субстрате определяют подвижность полимерных цепей, а также температура и взаимодействие между полимером и субстратом.

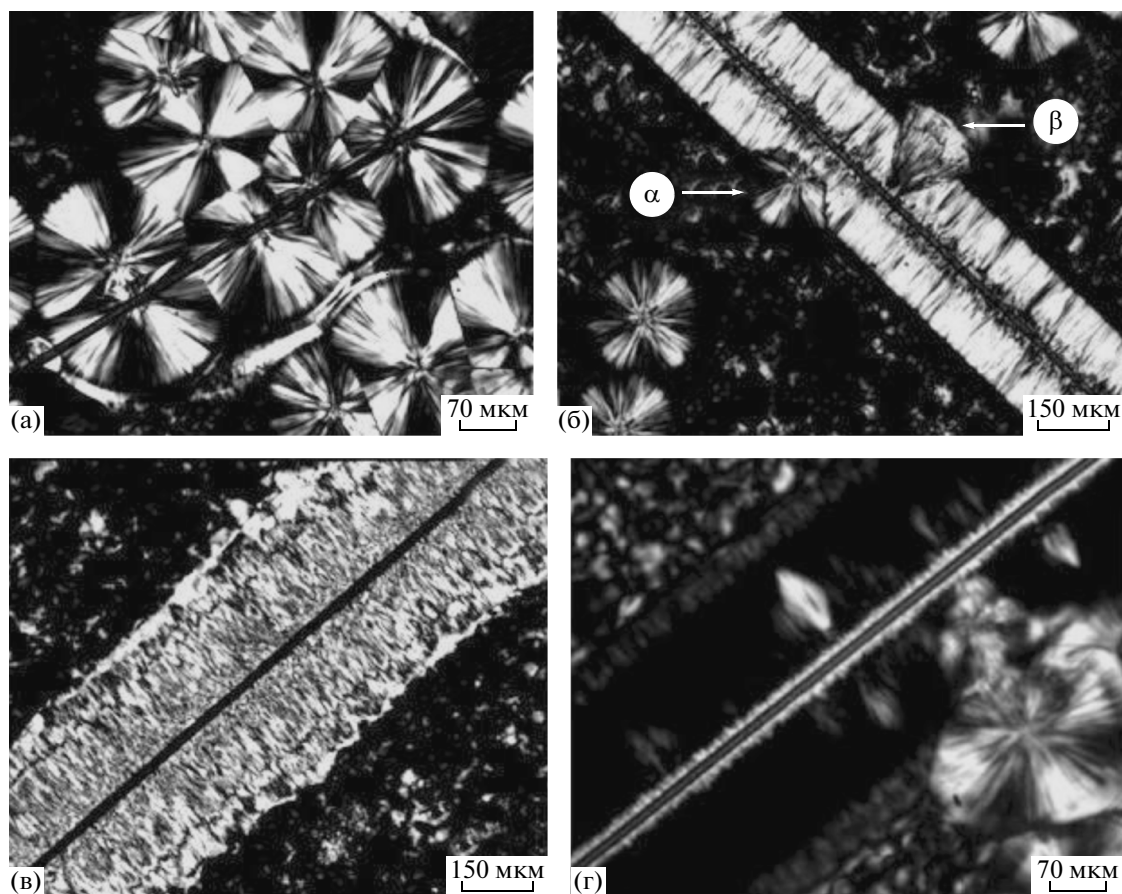
#### *Роль кривизны поверхности в кристаллизации полимера на межфазной поверхности*

В предыдущем разделе были рассмотрены особенности кристаллизации полимеров на плоской поверхности. Существует еще один фактор, способный влиять на молекулярную подвижность и

$T_c$  полимера, а следовательно, и на его кристаллизацию в тонких слоях. В работах [37–39] показано, что даже без хорошего взаимодействия с субстратом межмолекулярная подвижность полимера может сильно снижаться (а  $T_c$  расти) в том случае, когда частица (фаза полимера) находится в некой клетке (полости) на поверхности субстрата. Этот стерический эффект, по сути, влияние совершенства и кривизны поверхности субстрата подвергается достаточно тщательному исследованию [23].

Наиболее удобным объектом, позволяющим изучить влияние кривизны поверхности на кристаллизацию полимера, являются композиты, наполненные нановолокнами или нанотрубками. В таких случаях, как правило, близкий к поверхности волокна полимерный слой кристаллизуется таким образом, что макромолекулы ориентированы  $s$ -осью параллельно (вдоль) оси волокна. Образование этой специфической структуры – результат высокой плотности зародышей на поверхности волокна, которая затрудняет развитие сферолитов и других сложных кристаллических форм и заставляет кристаллы расти в одном направлении нормально оси волокна. Рисунок 12 иллюстрирует такую ситуацию [86].

Существует несколько факторов, которые контролируют данную транскристаллизацию. Во-первых, важную роль играет структура поверхности волокна. Например, арамидные волокна и высокомодульные углеродные волокна способны индуцировать транскристаллизацию изотактического ПП, в то время как стеклянные волокна и волокна из высокопрочного углеродного волокна не оказывают влияния на его кристаллизацию [87]. Было показано, что высокоэнергетические поверхности могут увеличивать плотность зародышей на поверхности и в резуль-



**Рис. 13.** Оптическая микрофотография, показывающая морфологию системы изотактического ПП–Кевлар 49. Образцы были вытянуты со скоростью 30 мкм/с в течение 0 (а), 20 (б) и 60 с (в); г – селективное плавление образца изотактического ПП при 158°С [97].

тате способствовать образованию транскристаллов на поверхности [88, 89].

Во-вторых, присутствие межфазных напряжений или температурного градиента на границе фаз также благоприятствует образованию транскристаллизационного слоя [90, 91].

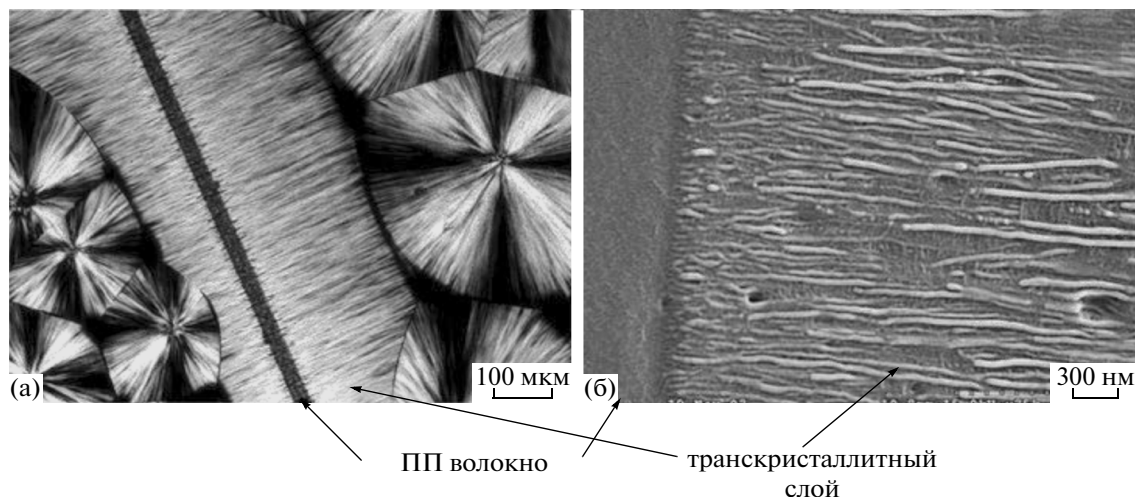
В-третьих, наличие вязкого течения, которое часто сопровождает формование, – также важный фактор зародышеобразования и ориентации полимера на поверхности волокна. Транскристаллизация в условиях сдвига всегда имеет место независимо от природы поверхности. Это лучше всего было показано на примере кристаллизации ПП в системе ПП–волокно, которое растягивали вдоль длинной оси [92–96]. Например, в работе [97] было обнаружено, что волокно на основе Кевлара 49 не способствует зарождению на нем транскристаллов ПП (рис. 13а), и кристаллизация приводит к сферолитам в моноклинной альфа-форме. Однако ориентированные колончатые структуры ПП всегда наблюдались в окрестности кевларового волокна, когда оно было вытянуто вдоль его оси (рис. 13б, 13в), хотя такие структуры могли быть различными в зависимости от скоро-

сти или времени вытягивания. Это подтверждается также в опытах по селективному плавлению β-кристаллов изотактического ПП при 158°С (см. рис. 13г).

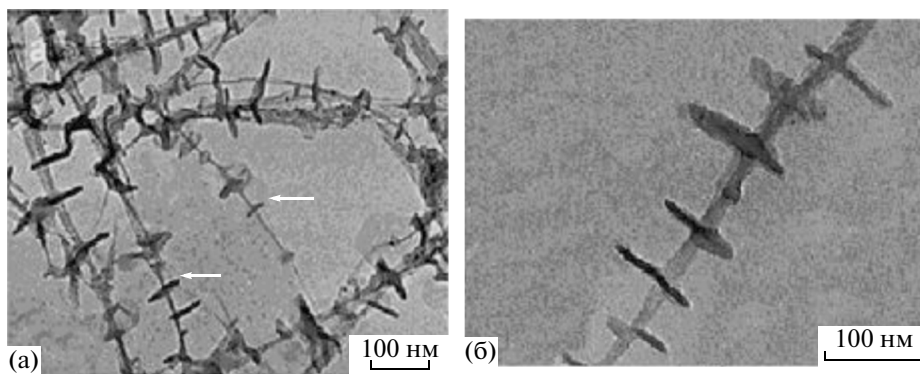
Более того, если волокно находится в кристаллическом состоянии, оно обеспечивает другую разновидность транскристаллизации (по механизму эпитаксии). Например, существует соответствие кристаллических решеток найлона и изотактического ПП с высокомолекулярным углеродным волокном, которое приводит к транскристаллизации найлона и ПП на его поверхности [98]. Когда волокно и матрица являются одним и тем же полимером, транскристаллизация происходит благодаря идентичному химическому составу и совершенному соответствию кристаллических решеток [88, 99–103].

Как пример, на рис. 14 представлена морфология ПП, закристаллизованного на поверхности ПП-волокна [101].

Сравнивая рис. 12 и рис. 14, ясно видно различие в количестве зародышей на поверхности ПП и углеродного волокна. На углеродном волокне



**Рис. 14.** Оптическая микрофотография, показывающая растущий слой ПП на поверхности ПП волокна (а) [101], и сканирующая электронная микрофотография транскристаллитного слоя (б) [99]. Образец получен помещением ПП-волокна в переохлажденный расплав ПП при 137°С с последующей изотермической кристаллизацией в течение 6 ч.



**Рис. 15.** Электронные микрофотографии кристаллических образований ПЭ на поверхности УНТ [114].

рост кристалла вдоль волокна ограничен зародышами, и поэтому фронт транскристаллитов распространяется вглубь расплава, а на ПП-волокне он ничем не ограничивается, просто каждая ламель дает начало росту транскристалла в направлении, нормальном оси волокна. Для композитов с одним и тем же полимером в качестве матрицы и волокна вследствие близости температур плавления может наблюдаться уникальное поведение. Вследствие того, что поверхность волокна может быть частично расплавлена, происходит кристаллизация ПП в  $\beta$ -форме [99–103].

В последние годы в качестве зародышеобразующих агентов привлекают внимание нановолокна и нанотрубки, имеющие большое отношение поверхности к объему [104–109]. Благодаря большой величине данного отношения подобные объекты инициируют кристаллизацию, совершенно отличную от кристаллизации на поверхности обычного волокна, и поведение полимеров при

кристаллизации вокруг нановолокон и нанотрубок совершенно другое. Роль углеродных нанотрубок (**УНТ**) подробно рассмотрена в обзоре [109]. В работе [110] показано, что УНТ высоко эффективны как зародышеобразующий агент для ПП. При этом происходит транскристаллизация ПП на поверхности УНТ в flat-on форме с ориентацией молекулярных цепей нормально длинной оси УНТ. Более того, УНТ может инициировать кристаллизацию ПП в менее устойчивой  $\beta$ -форме [111].

В ряде исследований было показано, что УНТ очень эффективно инициируют образование транскристаллов в разных полимерах, причем ориентация транскристаллитов может быть различной, как обобщено в работе [112]. В работах [113–115] изучали кристаллизацию полимеров из растворов на УНТ. При контроле условий удается получить дископодобные edge-on

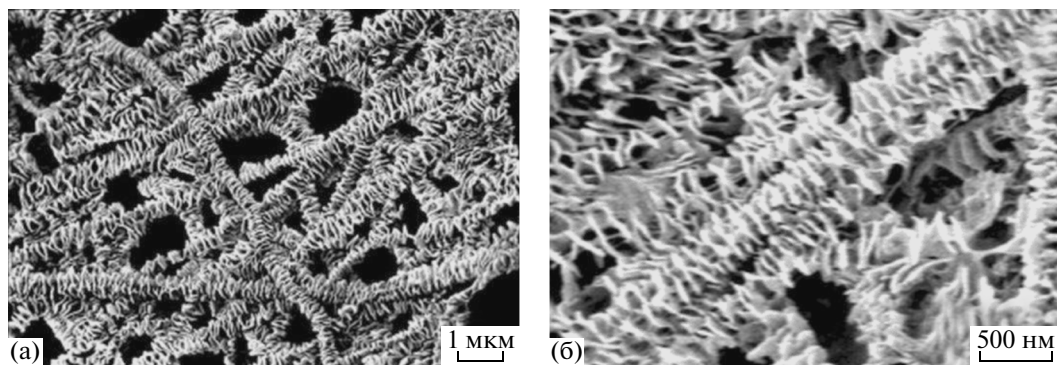


Рис. 16. Электронные микрофотографии сверхвысокомолекулярного ПЭ, имеющего структуру типа “шиш-кебаб”, сделанные при разном увеличении [121].

ориентированные ламелярные кристаллы, растущие на поверхности УНТ.

На рис. 15 представлены такие структуры, выращенные из растворов ПЭ [114]. Похожие структуры были также выращены из растворов полимеров в суперкритическом  $\text{CO}_2$  на УНТ [116–120]. В этих структурах ламелярные кристаллы регулярно размещались вдоль УНТ с ортогональной ориентацией между поверхностью полимерной ламели и осью УНТ. Периодичность ламелярных кристаллов вдоль оси УНТ регулируется условиями кристаллизации, такими как концентрация раствора, температура кристаллизации, природа растворителя и т.д. Механизм кристаллизации индуцируемой УНТ, видимо, такой же, как в наполненных углеродом пластиках. Вместе с тем, учитывая очень маленький размер УНТ, можно предположить, что нанотрубка сама выполняет роль макромолекулы, приводящей к предпочтительной укладке цепей вдоль ее главной оси [113]. Рисунок 16 демонстрирует сходство структуры полимера со структурой шиш-кебаб, реализующейся в растягиваемых или сдвигаемых расплавах (растворах) [121–123].

Образование структуры типа шиш-кебаб является видом поверхностно индуцируемой эпитаксии полимера, в которой штакетник из ламелей сложенных цепей образуется вокруг предварительно уложенных длинных (развернутых) цепей центральной части. Это было убедительно подтверждено в работе по моделированию данного процесса [124].

Таким образом, геометрические особенности твердой подложки, на которой проводят кристаллизацию полимера, существенно сказываются как на процессе кристаллизации, так и на структуре и свойствах конечного продукта. Особенно сильное влияние геометрия субстрата оказывает на стадию зародышеобразования кристаллизации.

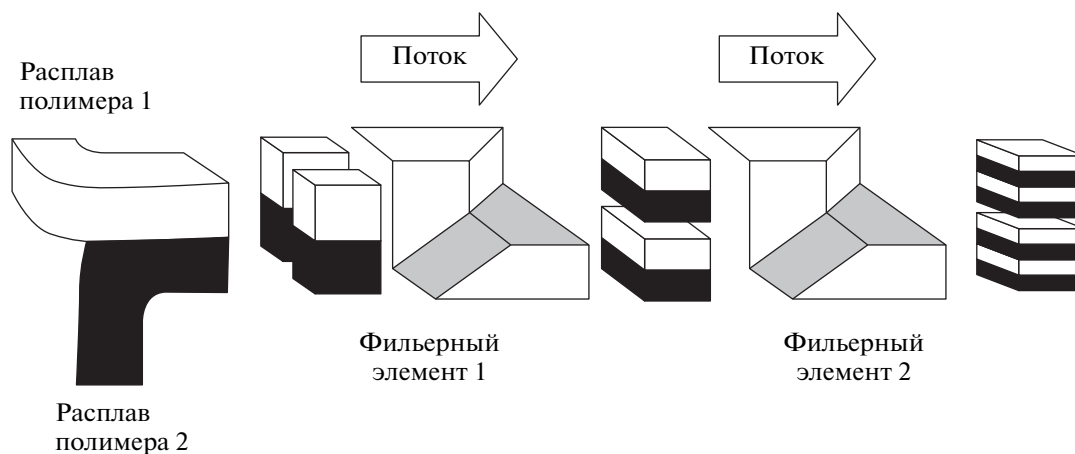
### *Многослойные полимерные наносистемы*

Мы вкратце рассмотрели особенности кристаллизации полимеров на фазовых границах. Как было отмечено выше, кристаллизация в таких условиях, по сути, является ограниченной, хотя в данном случае геометрические ограничения действуют только в одном измерении. Очевидно, что рассмотренные выше особенности кристаллизации полимеров на фазовых границах будут проявляться более интенсивно и отчетливо в тех случаях, когда слой кристаллизующегося полимера контактирует с субстратом с двух сторон, например в многослойных пленках.

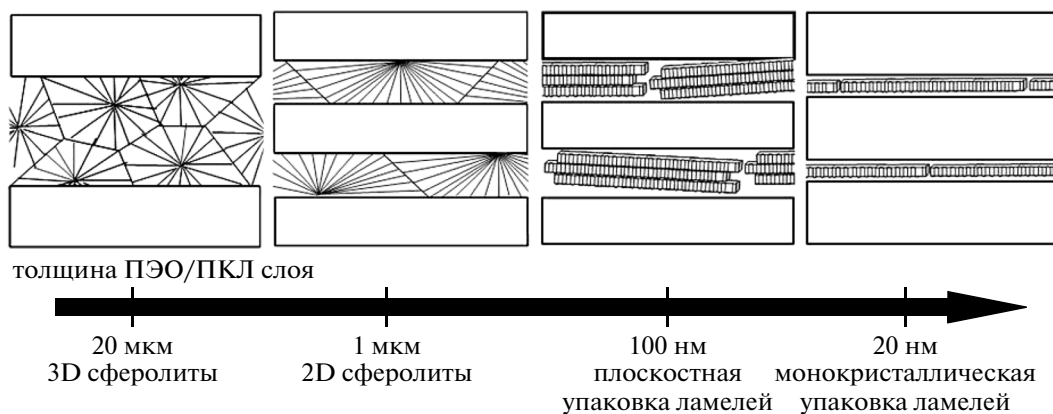
В этой связи весьма эффективным является метод так называемой силовой сборки многослойных полимерных систем [125, 126]. Процесс слоевой мультипликации использует вязкоупругую природу полимерных расплавов во время их соэкструзии, приводящей к последовательному увеличению числа слоев несовместимых полимеров в получаемой пленке. Схематическое устройство для такой сборки представлено на рис. 17. Система из  $N$  последовательных фильер дает число слоев в пленке, равное  $2^{(N+1)}$ .

Типичное число слоев – сотни, а общая толщина многослойной пленки порядка 1 мкм. Недавний успех в многослойной соэкструзии позволил понизить толщину слоев на два порядка, от микро- до наноуровня [127]. Были изготовлены нанослойные пленки, состоящие из тысяч непрерывных слоев двух несовместимых полимеров с толщиной каждого слоя менее 10 нм.

Очевидно, что если хотя бы один из компонентов в такой системе состоит из кристаллизующегося полимера, возникает очень удобная и эффективная возможность исследования его кристаллизации в слоях практически любой толщины. Важно отметить, что в отличие от случая пленок на твердом субстрате, рассмотренного в предыдущих разделах, метод многослойной соэкструзии позволяет получить и исследовать тончайшие слои кристаллизующегося полимера,



**Рис. 17.** Схема устройства для соэкструзии расплавов, позволяющей осуществить силовую сборку нанослоевых пленок на основе несовместимых полимерных пар. Представлена начальная стадия процесса получения пленок, содержащих от 2 до 8 слоев [125].



**Рис. 18.** Структурная эволюция кристаллических слоев ПЭО и ПКЛ в зависимости от их толщины в многослойных пленках на основе указанных полимеров и ПС [126].

ограниченного с обеих сторон другим полимерным слоем.

В работе [126] проведен анализ кристаллизации двух полимеров — полиэтиленоксида [128] и поли-ε-капролактона (ПКЛ) [129] в многослойных пленках на основе этих полимеров и атактического (аморфного) ПС. Обе системы имеют заметное сходство в структуре и в ее зависимости от толщины слоев (рис. 18). При толщине слоев выше 10 мкм структура обоих полимеров состоит из традиционных трехмерных сферолитов. При толщине 1 мкм и менее наблюдаются двумерные сферолиты (дискоиды). Дальнейшее уменьшение толщины слоев (до 100 нм) приводит к кристаллизации полимера в виде отдельных взаимно ориентированных ламелей, а при толщине слоев порядка 10 нм и менее в слоях формируется структура, аналогичная структуре монокристалла.

Кроме толщины слоев на морфологию кристаллов в нанометровых пленках сильно влияет

температура кристаллизации. Поскольку оба полимера (ПЭО и ПКЛ) характеризуются достаточно низкой  $T_{пл}$  (65 и 57°C), есть возможность исследовать влияние  $T_{кр}$  полимеров в наноразмерных объемных ограничениях на их морфологию в условиях, когда ограничивающие слои ПС остаются стеклообразными.

Изменение  $T_{кр}$  сильно влияет на кристаллизацию в обеих системах. При низких значениях  $T_{кр}$  реализуется торцевая ориентация ламели по отношению к субстрату в обоих случаях. Когда  $T_{кр}$  возрастает, существуют переходные области, где для ПЭО и ПКЛ наблюдается переход от торцевой ориентации ламелей по отношению к субстрату к плоскостной. Температурный интервал этого перехода достаточно узок (рис. 19). На рис. 19 представлена зависимость функции ориентации [126], полученной из азимутального распределения интенсивности рентгеновского рассея-

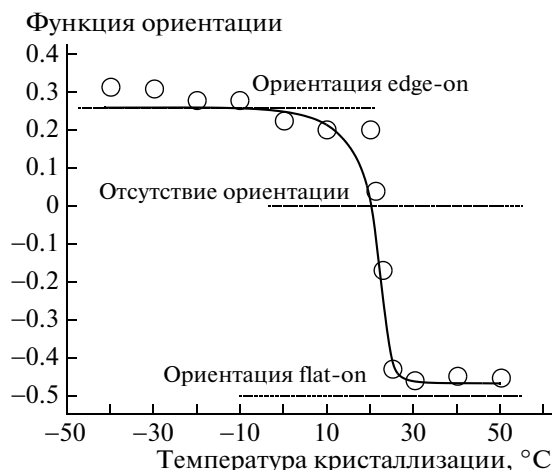


Рис. 19. Зависимость функции ориентации Гермманса [126] от температуры кристаллизации ПЭО.

ния в больших углах для рефлекса ПЭО (120), от температуры кристаллизации. Хорошо видно, что переход от одного вида ориентации кристаллов ПЭО к другому происходит в интервале температур  $\sim 5^\circ\text{C}$  и осуществляется через стадию полного отсутствия какой-либо ориентации.

Подобное изменение в ориентации ламелей с ростом  $T_{\text{кр}}$  предполагает сильное влияние кинетики кристаллизации на ориентацию кристаллов в нанослоях. Ограничивающие слои ПС, по мнению авторов, играют критическую роль в зародышеобразовании. ПС является аморфным полимером, что исключает эпитаксиальную кристаллизацию ПЭО и ПКЛ на его поверхности. Однако было высказано предположение о предпочтительной ориентации макромолекул ПЭО и ПКЛ на поверхности ПС, что приводит к облегчению гомогенного зародышеобразования. При гомо-

генном зародышеобразовании в блоке  $T_{\text{кр}}$  для ПЭО находится в области от  $-10$  до  $0^\circ\text{C}$ . В отличие от этого в нанослоях кристаллы ПЭО с торцевой ориентацией ламелей были получены при намного более высоких температурах (до  $20^\circ\text{C}$ ). Дальнейшее увеличение  $T_{\text{кр}}$  нивелирует роль поверхностного зародышеобразования, и рост кристаллов осуществляется на гетерогенных зародышах. Поскольку число гетерогенных зародышей в нанослоях невелико, рост ламелей осуществляется в плоскости слоя, что приводит к их плоскостной ориентации.

Атомно-силовая микроскопия отчетливо демонстрирует эти два вида ориентации в многослойных пленках ПЭО–ПС в слоях ПЭО толщиной 75 нм, закристаллизованных при двух различных температурах (рис. 20) [126].

Геометрические ограничения существенно сказываются и на кинетике кристаллизации полимера. При кристаллизации ПЭО и ПКЛ в слоях толщиной 25–50 нм константы скорости кристаллизации (в уравнении Авраами) снижались на один порядок величины по сравнению с таковыми для блочного материала [129, 130]. При этом кристаллизация происходила по типу гетерогенного зародышеобразования даже в слоях толщиной 25 нм. Экспонента Авраами  $n$ , описывающая геометрию роста кристаллов, в слоях толщиной 25–50 нм для обоих полимеров равна 2.0, что свидетельствует о двумерном росте кристаллов в данных системах (в отличие от блока, где рост трехмерный).

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что метод силовой сборки многослойных полимерных систем является эффективным инструментом исследования различных свойств полимеров и их кристаллизации, в частности, в слоях практически любого размера. Влияние разнообразных факторов на фазовые переходы в по-

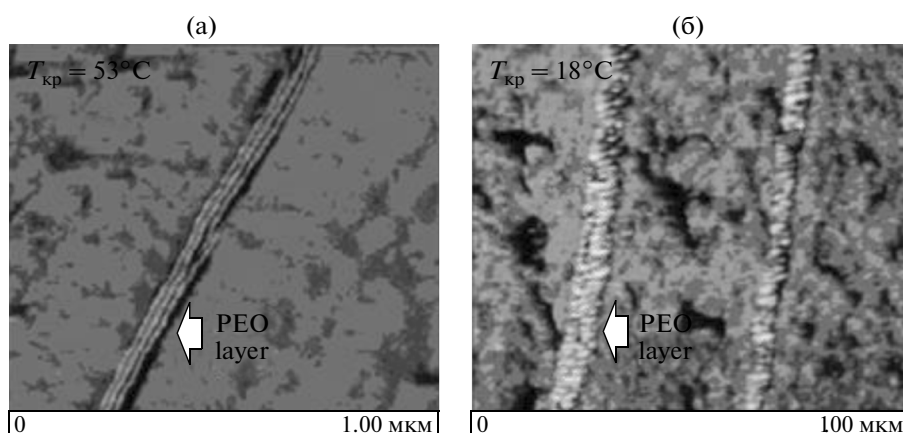


Рис. 20. АСМ-изображение среза многослойной пленки ПЭО/ПС со слоем ПЭО толщиной 75 нм: а – ПЭО расплавлен при  $90^\circ\text{C}$  и закристаллизован при  $53^\circ\text{C}$  (ламели ориентированы параллельно слою); б – ПЭО расплавлен при  $90^\circ\text{C}$  и закристаллизован при  $18^\circ\text{C}$  (ламели ориентированы перпендикулярно слою) [126].

лимерах было выявлено указанным методом, детали которого можно найти в работах Е. Вагс с соавторами [126, 131].

#### *Кристаллизация полимеров в межплоскостных полостях слоистых наносиликатов*

В предыдущем разделе был рассмотрен способ создания многослойных полимерных композиций со слоями различной толщины вплоть до наноразмеров. Существует по крайней мере еще одна возможность реализации и изучения кристаллизации полимеров в нанометровых слоях. Речь пойдет о слоистых наносиликатах, структура которых содержит межплоскостные полости нанометрового размера. Указанное обстоятельство определяет широкое использование слоистых силикатов для получения большого разнообразия органо-неорганических нанокомпозитов. Заполнение (интеркаляция) межплоскостных полостей силикатов различными полимерами дает реальную возможность получения большого разнообразия новых материалов [132, 133].

Нанокомпозиты на основе слоистых силикатов характеризуются более высоким модулем упругости [134–137], пониженным температурным коэффициентом теплового расширения [134, 135], пониженной газопроницаемостью [134–137], повышенной стойкостью к набуханию [138], ионной проводимостью [139–141] и т.д. В этой связи неудивительно, что получение органо-неорганических систем на основе нанослоистых силикатов давно выделилось в отдельную область физической химии полимерного материаловедения и в литературе можно найти серьезные обобщения по данному вопросу (см. например, работы [132, 133]).

Смещение слоистых неорганических материалов с полимером может приводить к трем разным структурам в зависимости от специфических взаимодействий между компонентами [142, 143]: фазовому разделению, когда компоненты несовместимы, интеркаляции, когда полимерные цепи оказываются в межслоевом пространстве толщиной 0.8–2.5 нм и эксфолиации, когда взаимодействие между цепями и поверхностями столь сильное, что слоистая структура неорганического материала разрушается и он диспергируется на пластинки (силикатные слои).

Необходимо хотя бы кратко коснуться вопроса кристаллизации полимеров в наноразмерном межслоевом пространстве силикатов. В первую очередь важно установить сам факт проникновения полимерных молекул в столь узкие поры. Здесь следует отметить, что во многих случаях, например, для ПС [144–146], ПЭО [139], ПДМС [138] интеркаляция идет через расплав с аномально большими скоростями (за время порядка 5 мин). При этом полимерные цепи, имеющие диаметр

статистического клубка около 10 нм, быстро и очень эффективно диффундируют в щели размером 1 нм.

Приведенные результаты коррелируют с данными работ [147, 148], в которых обнаружена более интенсивная молекулярная подвижность полимера в нанометровых порах слоистого силиката. Было установлено, что, когда полимерные молекулы интеркалированы между двумя твердыми поверхностями, разделенными на 1.5–2.0 нм, их сегментальная динамика быстрее, чем в блоке [147, 148]. Такая динамика полимера, ограниченного внутри слоистого наносиликата, похожа на релаксационное поведение малых молекул, ограниченных внутри нанопор, для которых  $T_c$  понижается с уменьшением размера пор [149–153].

В работе [154] интеркалировали ПЭО в различных количествах в монтмориллонит, после чего исследовали его кристаллизацию в столь ограниченных объемах. Оказалось, что на начальных этапах заполнения нанопор ПЭО не кристаллизуется в структуре слоистого силиката (рис. 21). Когда количество ПЭО возрастает (более 60%), начинается его интенсивная кристаллизация, и степень кристалличности растет с увеличением содержания полимера в системе. Можно полагать, что проникновение ПЭО в такие узкие поры полностью подавляет его кристаллизацию. Однако после заполнения межплоскостных полостей полимер локализуется в остальном, незанятом пространстве наносиликата, где его кристаллизация не затруднена, и его степень кристалличности резко (скачкообразно) возрастает (рис. 21) [154].

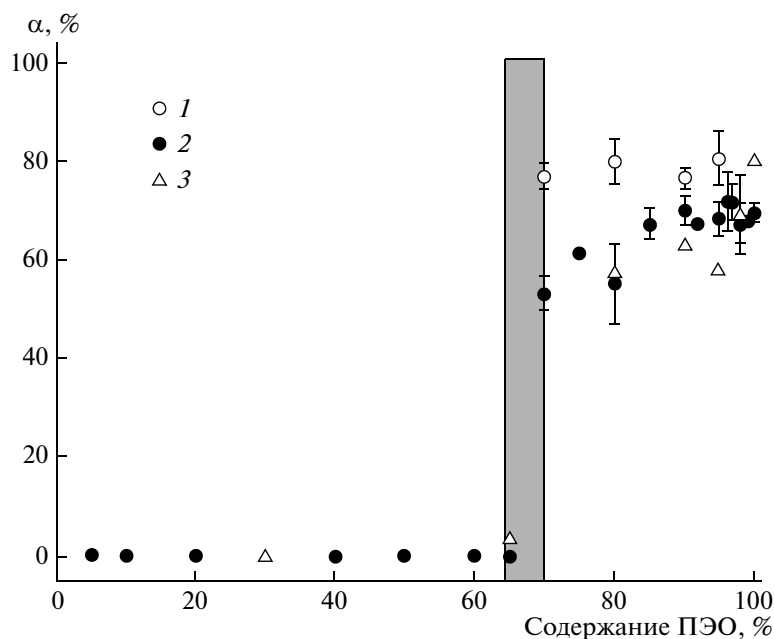
В заключение раздела следует отметить, что вопрос о механизме фазовых переходов полимеров в межслоевом пространстве наносиликатов в полной мере пока не ясен и исследования в этой области по-прежнему развиваются.

#### *Нанопористые цилиндрические темплаты*

Рассмотренные выше работы посвящены процессам кристаллизации полимеров в наноразмерных пространствах, имеющих геометрию плоских слоев. В то же время в последние годы бурно развиваются исследования по изучению фазовых переходов полимеров в темплатах с геометрией прямолинейных нанопор, расположенных параллельно друг другу в жестких матрицах.

Существуют два вида жестких темплатов с однородными по размерам цилиндрическими порами нанометрового размера: ядерные фильтры (трековые мембраны) и оксидные алюминиевые пластины. Трековые мембраны [155, 156] получают путем облучения полимерных пленок ионами тяжелых металлов с последующим химическим травлением возникших трещин. В результате такой обработки возникает полимерная пластина (пленка), пронизанная цилиндрическими парал-



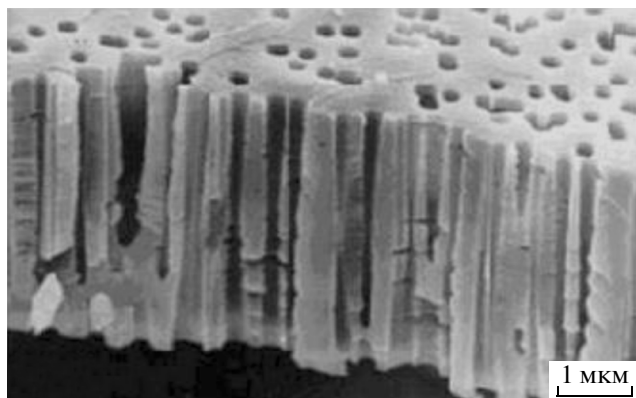


**Рис. 21.** Зависимость степени кристалличности ПЭО от его содержания в монтмориллоните по данным РСА (1), ДСК (2) и спектроскопии комбинационного рассеяния (3) [154].

лельно расположенными каналами, количество и диаметр которых можно регулировать в широких пределах (рис. 22).

Второй вид мембран — жесткие темплаты на основе нанопористых оксидных алюминиевых пластин, получаемых электрохимическим анодированием алюминиевых темплатов. Этот метод известен давно и подробно освещен в литературе [157, 158].

На рис. 23 представлены микрофотографии нескольких темплатов с различным диаметром цилиндрических каналов [159]. Важно отметить, что методика их изготовления позволяет получать как беспорядочно расположенные цилиндрические каналы в ОАП, так и регулярно расположен-



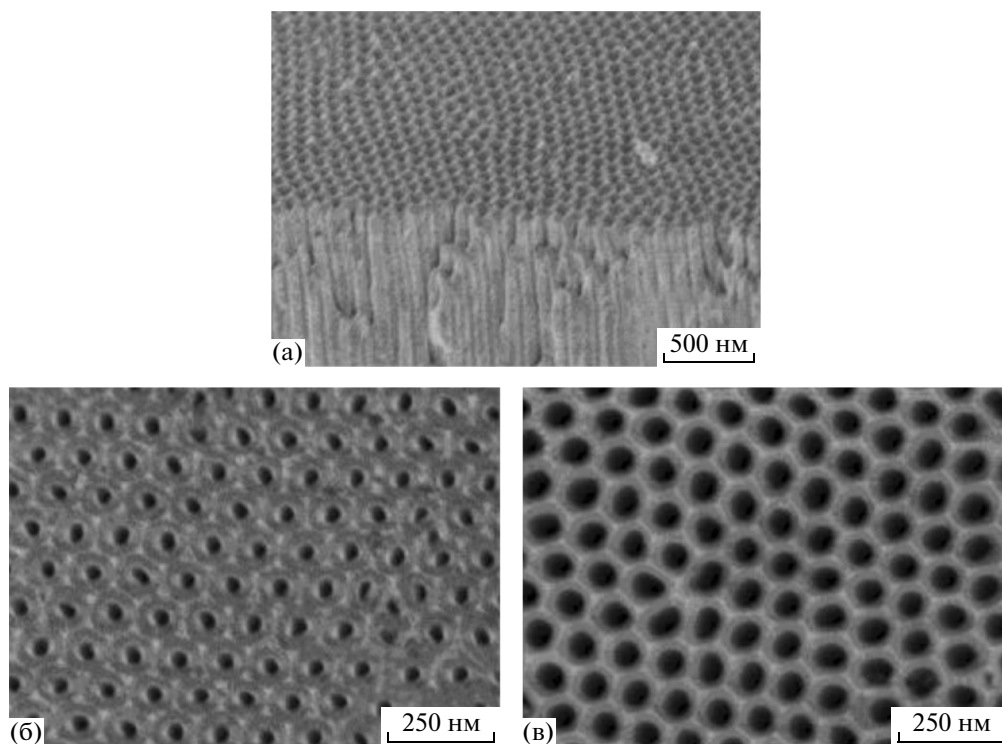
**Рис. 22.** Типичная структура полимерной трековой мембраны [155].

ные (с гексагональной упаковкой) [156, 157, 160]. Как видно, регулярность в расположении каналов может быть достигнута практически для любого диаметра каналов в ОАП.

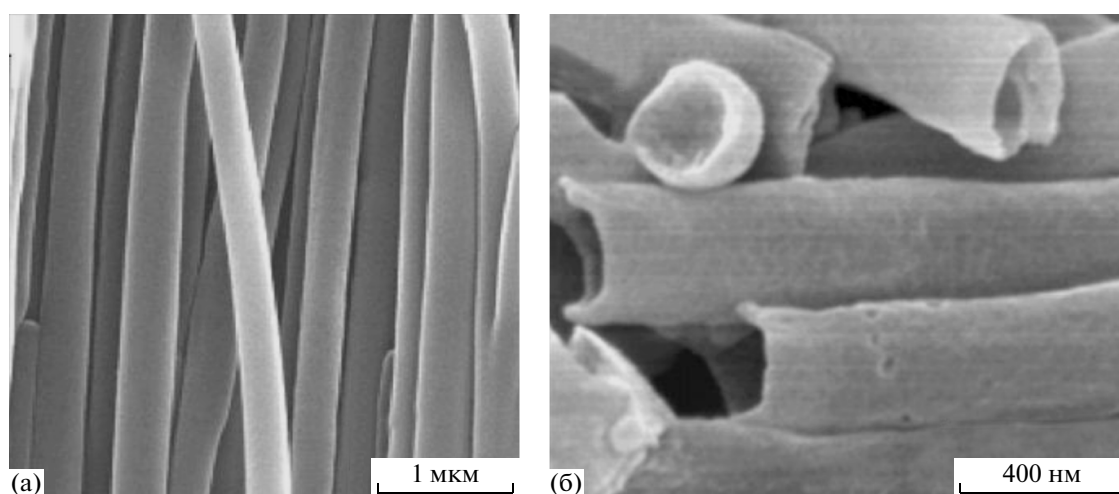
В работах [161–163] ОАП впервые были использованы для изучения влияния нанобъемных ограничений на кристаллизацию полимеров. С этой целью полимер либо синтезируют внутри темплатной мембраны, либо он вводится в поры из полимерных расплавов и растворов путем смачивания [164, 165]. Движущей силой введения полимера в нанопоры может быть и внешнее давление [166]. Нанопористые алюминиевые темплаты, заполненные расплавом (раствором) полимера, легко растворяются, например, в щелочах, в результате чего полимер может быть получен в виде наностержней (нанопроволок) или нанотрубок (рис. 24).

Получаемые продукты, которые позволяют изучать свойства полимеров в наносостоянии, приведены на рис. 24. Свойства такого рода нанобъектов были предметом многочисленных исследований, и к настоящему времени накопился достаточно обширный материал, обобщенный в обзорах [157, 158].

Например, в работе [167] показано, что наностержни из синдиотактического ПС в расплавленном состоянии в цилиндрических порах алюминиевой матрицы не проявляют молекулярной ориентации. Когда аморфный синдиотактический ПС в твердом состоянии нагревается от комнатной температуры, он кристаллизуется в наностержнях так же, как в блоке, образуя  $\alpha$ -форму



**Рис. 23.** Сканирующие электронные микрофотографии шаблонов на основе оксидных алюминиевых пластин с диаметром цилиндрических каналов 35 (а, б) и 65 нм (в); а – вид сбоку; б, в – вид внешней поверхности [159].

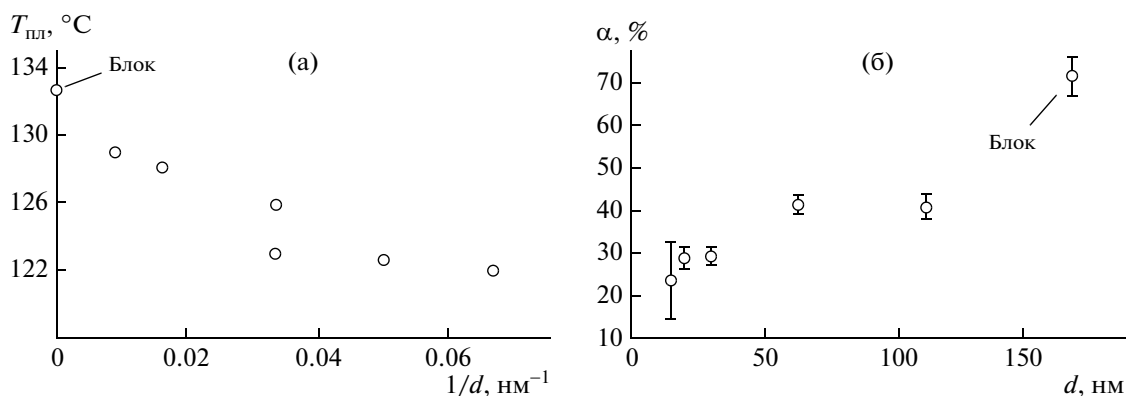


**Рис. 24.** Сканирующие электронные микрофотографии наностержней из синдиотактического ПС (а) [167] и нанотрубки из ПВДФ (б) [168], полученные путем заполнения алюминиевой пористой матрицы расплавом синдиотактического ПС (а) и раствором ПВФ в ДМФА (б) с последующим растворением матрицы на основе оксидных алюминиевых пластин.

кристаллов с той же степенью кристалличности и без предпочтительной ориентации. Наоборот, когда синдиотактический ПС кристаллизуется из расплава непосредственно в нанопорах, он образует  $\beta$ -структуру с  $c$ -осью, ориентированной нормально оси наностержня. Кристалличность полимера в таких наностержнях значительно ниже, чем в блоке, причем тем ниже, чем меньше размер

пор. Подобное поведение связывают с изменением скорости зародышеобразования, высокой при кристаллизации в процессе нагревания от комнатной температуры и низкой при кристаллизации в результате охлаждения расплава.

В работе [168] ОАП использовали для исследования влияния пространственных ограничений на кристаллизацию линейного ПЭ. Рисунок 25



**Рис. 25.** Температура плавления линейного ПЭ (а) и его степень кристалличности (б) в зависимости от диаметра пор в алюминиевом темплате, в котором проводят кристаллизацию и плавление [169].

демонстрирует влияние размера нанопор на температуру плавления  $T_{пл}$  и степень кристалличности полимера. Хорошо видно, что размер ПЭ фазы сильнейшим образом влияет как на температуру плавления полимера (рис. 25а), так и на его степень кристалличности (рис. 25б).

В работе [169] исследовали теплофизические свойства ПЭО в виде нанотрубок с толщиной стенки  $\sim 100$  нм, которые получали путем пропитки раствором или расплавом ПЭО алюминиевых темплатов с цилиндрическими порами диамет-

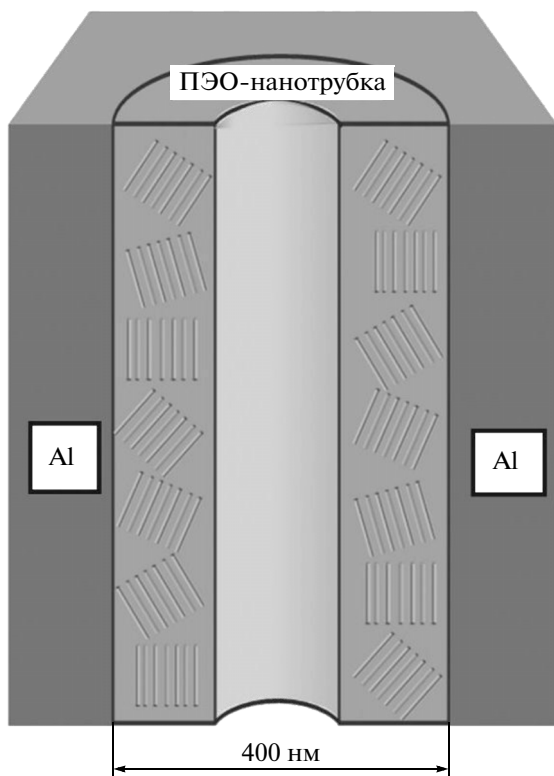
ром 400 нм. Условия пропитки подбирали таким образом, чтобы пора была заполнена частично и в ее центре возникла цилиндрическая пустота (рис. 26). Приготовленные таким способом образцы исследовали методом ДСК. Обнаружено, что пространственные нанограничения сильнейшим образом влияют на процесс кристаллизации полимера. На рис. 27 сопоставлены кривые ДСК процессов кристаллизации и плавления блочного ПЭО и ПЭО в виде нанотрубки с толщиной стенки  $\sim 100$  нм. Хорошо видно, что температура кристаллизации ПЭО понижается на  $\sim 50^\circ C$ .

Похожее поведение наблюдали также при кристаллизации нанотрубок на основе ПВДФ [170], синдиотактического ПС [70, 167], ПЭ [168], некоторых блок-сополимеров и т.д. [158, 171].

В самом общем виде можно заключить, что при нанометровых объемных ограничениях кристалличность получаемых полимеров падает, степень переохлаждения (разница между равновесными температурами плавления и кристаллизации) возрастает и температура плавления понижается с уменьшением диаметра пор [168, 171].

Обычно соотношение между скоростью кристаллизации и степенью переохлаждения  $\Delta T$  или температурой кристаллизации  $T_{кр}$  используется для обсуждения механизма кристаллизации. В больших порах ( $D > 50$  нм) кристаллизация происходит при маленьких  $\Delta T$ , и ее скорость сильно зависит от  $T_{кр}$ . В меньших порах ( $D < 50$  нм), напротив, кристаллизация происходит в более широком интервале  $\Delta T$  и проявляет более слабую зависимость скорости кристаллизации от  $T_{кр}$  [171]. Сильная температурная зависимость скорости кристаллизации в больших порах в соответствии с теорией классического зародышеобразования является четким указанием на кристаллизацию с гетерогенным зародышеобразованием.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что при кристаллизации полимеров в ограниченном пространстве процесс зародышеоб-



**Рис. 26.** Схематическое изображение нанотрубки ПЭО в алюминиевой цилиндрической матрице [170].

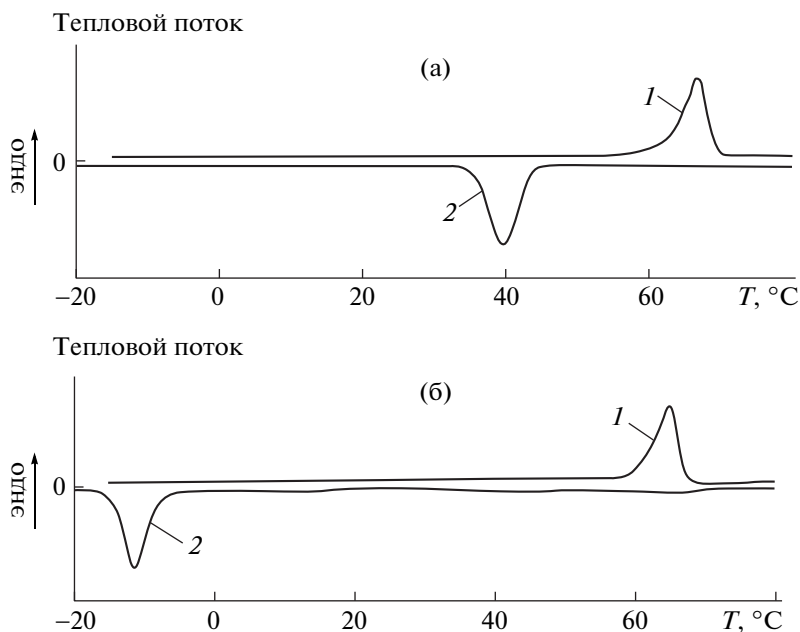


Рис. 27. ДСК-термограммы плавления (1) и кристаллизации (2) ПЭО в блочном состоянии (а) и в нанотрубке с толщиной стенки ~100 нм (б) [170].

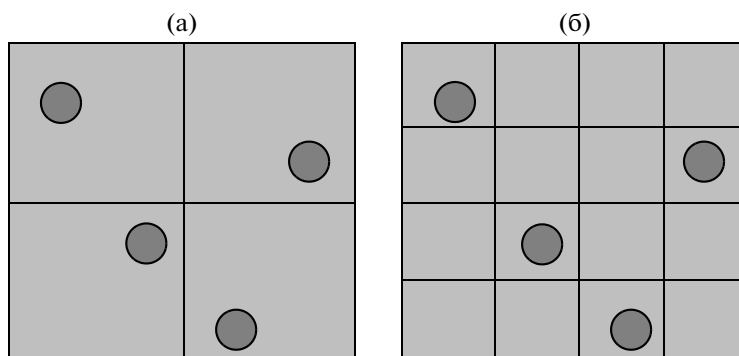


Рис. 28. Схема деления кристаллизующегося полимера на изолированные домены (черные кружки) нанометрового размера. а – размеры доменов достаточно велики, так что в каждом из них содержится по крайней мере один гетерогенный зародыш кристаллизации (процесс кристаллизации осуществляется по механизму гетерогенного зародышеобразования); б – количество изолированных доменов удвоилось и теперь часть доменов не содержит гетерогенных зародышей (процесс кристаллизации осуществляется по гетерогенному механизму в доменах, содержащих зародыши и по гомогенному механизму в доменах, не содержащих зародышей) [172].

разования превалирует над процессом роста, что существенно отражается на структуре и свойствах получаемого продукта. Очевидно, что пространственные ограничения в первую очередь сказываются на процессе зародышеобразования полимера, поскольку критический размер зародыша кристаллизации обычно составляет несколько нанометров.

Процесс кристаллизации низко- и высокомолекулярных соединений в блоке происходит практически всегда по гетерогенному механизму. Гетерогенное зародышеобразование обусловлено присутствием в расплаве полимера всякого рода случайных примесей, пылинок и т.д. Однако существует принципиальная возможность практи-

чески осуществить процесс кристаллизации по гомогенному механизму. Эта возможность легко реализуется именно в случае кристаллизации в условиях объемных ограничений.

Если кристаллизующийся полимер делить на все более мелкие независимые фрагменты (домены), то неизбежно наступит момент, когда присутствующие в нем гетерогенные зародыши будут не во всех изолированных доменах, на которые был поделен исходный монолит. В результате диспергирования исходный кристаллизующийся полимер окажется раздробленным на домены, содержащие и не содержащие гетерогенные зародыши (рис. 28) [172].

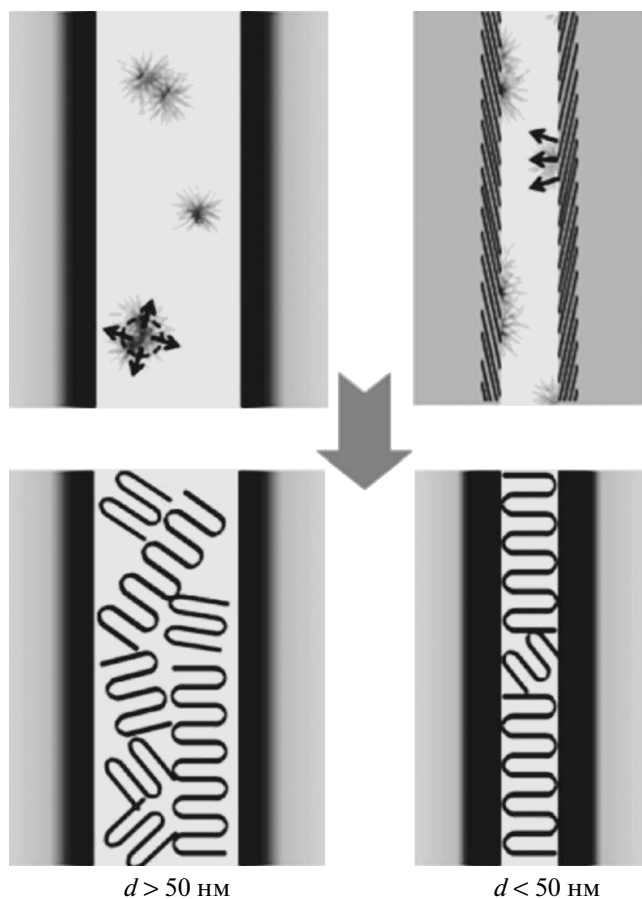


Рис. 29. Схематическое изображение зародышеобразования и кристаллизации полимера в широких (свыше 50 нм) и узких (до 50 нм) порах [173].

Гомогенное зародышеобразование в протяженном объеме полимера осуществляется на флуктуациях плотности, в результате чего предпочтительное направление роста кристаллитов отсутствует, а в узких порах сама стенка поры служит гетерогенным зародышем (рис. 29) [173]. Хорошо видно, что кристаллизация полимера в узких порах сопровождается ориентацией кристаллитов по отношению к оси поры. В следующем разделе мы подробнее остановимся на ориентационных эффектах, сопровождающих кристаллизацию полимеров. Необходимо отметить, что зародышеобразование, наблюдаемое в узких порах, напоминает гетерогенное, хотя степень переохлаждения при этом существенно превышает степень переохлаждения, обычно наблюдаемую при гетерогенном зародышеобразовании. В то же время при гетерогенном зародышеобразовании степень переохлаждения обычно значительно меньше, чем при гомогенном. Большую степень переохлаждения при кристаллизации полимера в узких порах обычно объясняют тем обстоятельством, что кроме хорошо известных и определенных видов зародышеобразования (гетерогенное и

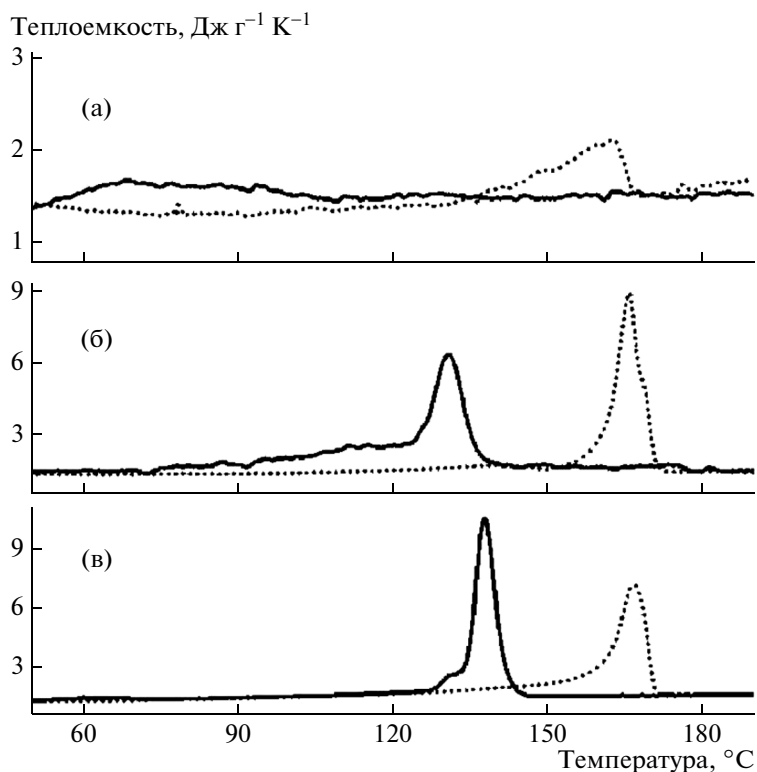
гомогенное) существует еще один вид зародышеобразования, наблюдаемый в ограниченных объемах. Такое зародышеобразование называют поверхностным. По сути оно является гетерогенным, но происходит не на посторонних включениях в расплаве (растворе) полимера, а на стенках нанопор, и кристаллизация осуществляется при более высоких температурах по сравнению с гомогенным зародышеобразованием. Когда соотношение объем/диаметр полимера мало, данный вид зародышеобразования становится весьма существенным.

В работе [174] исследовали влияние размера (диаметра) наностержня ПВДФ, полученного в темплате на основе ОАП, на его теплофизические свойства. Данные ДСК подтверждают, что гомогенное зародышеобразование вносит незначительный вклад в кристаллизацию ансамбля отдельных ПВДФ трубок с диаметром 400 нм, в то время как исключительно гомогенное зародышеобразование имеет место, когда диаметр понижается до 35 нм (рис. 30). Хорошо видно, что большая степень переохлаждения при кристаллизации, характерная для гомогенного зародышеобразования, наблюдается при кристаллизации ПВДФ только для образцов с диаметром 35 нм. В то же время кристаллизация образцов с диаметром 400 нм происходит практически так же, как в блочном массивном полимере.

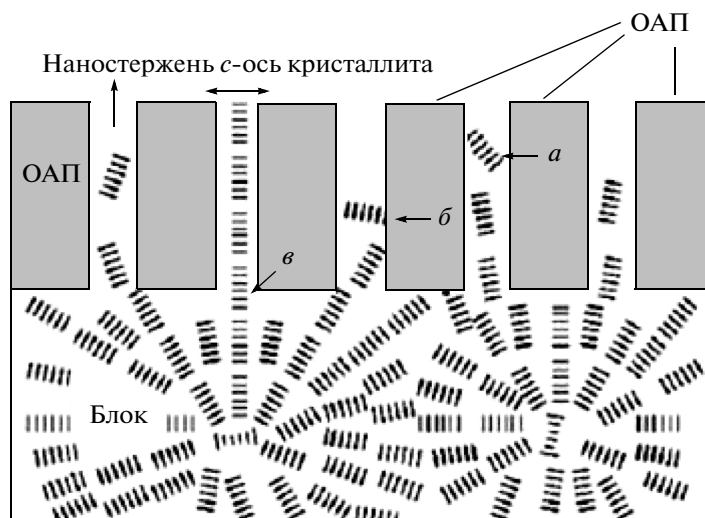
В работе [171] изучали кинетику кристаллизации линейного ПЭ внутри ОАП и пришли к выводу, что внутри пор диаметром менее 50 нм гетерогенное зародышеобразование на стенках пор доминирует, в то время как при диаметре пор 62 и 110 нм кристаллизацию инициирует главным образом гомогенное образование зародышей. Показатель  $n$  в уравнении Авраами, который зависит от геометрии роста кристалла и механизма зародышеобразования, меньше по величине в случае кристаллизации ПЭ нанопорах, чем при кристаллизации в блоке. Это указывает на то, что рост кристаллов в порах затруднен и доминирует зародышеобразование, происходящее при более высоких степенях переохлаждения.

Теперь кратко коснемся вопроса ориентации кристаллов в ограниченном объеме жестких темплатов. Обычно  $c$ -оси цепей, направленные нормально плоскости ламелей (рис. 9), ориентируются перпендикулярно оси пор жестких темплатов, что определяется ростом кристаллов вдоль оси пор. Хотя имеется ограниченное количество работ, посвященное этой теме [167, 168, 170, 171, 174], ясно, что кристаллизация в узкой поре в жестких темплатах может зависеть от присутствия или отсутствия резервуара блочного полимера, находящегося в контакте с полимером внутри поры (рис. 31).

Авторы работ [70, 175–176] приходят к выводу, что кристаллизация в наностержнях, получаемых



**Рис. 30.** ДСК-термограммы ПВДФ: пунктирные кривые – нагревание, сплошные кривые – охлаждение: а – наностержень (диаметр 35 нм), б – нанотрубка (диаметр 400 нм), в – блочный ПВДФ [174].



**Рис. 31.** Схематическое представление развития кристаллитов изотактического ПС в нанопорах темплата на основе оксидных алюминиевых пластин. Три типа зародышей вносят вклад в кристаллизацию полимера в нанопорах: а – случайный гетерогенный зародыш, имеющийся в исходном полимере; б – зародыш, возникающий на внутренней поверхности нанопоры; в – зародыш, который имеет структурную связь (сохраняет ориентацию кристаллитов в сферолите) с кристаллической структурой блочного полимера и наследуется кристаллизующимся полимером в нанопоре [175].

при пропитке расплавом полимера (синдиотактического ПС), регулируется тремя типами зарождения и последующего роста. Первый тип представляет собой те же гетерогенные зароды-

ши, что и в блоке, но их очень мало, о чем свидетельствует малое количество и большой размер сферолитов. Второй тип зародышей возникает на стенке нанопоры. Когда расплав входит в нано-

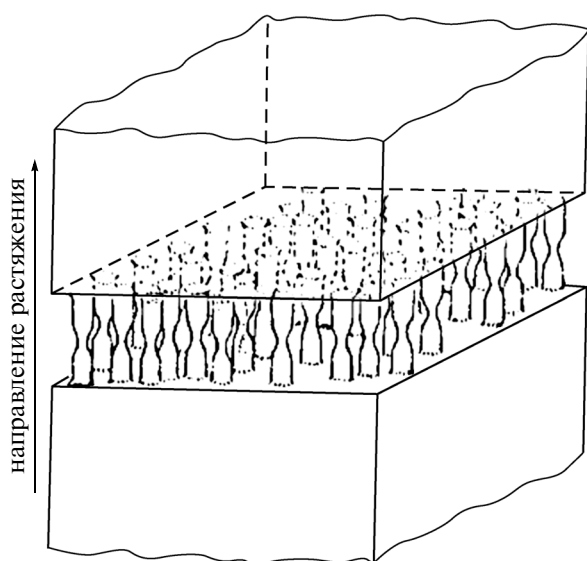


Рис. 32. Схематическое изображение структуры крейза [179].

пору под действием капиллярных сил, полимерные цепи вытягиваются. Образующийся продольный поток стимулирует пространственную ориентацию цепей вдоль оси нанопоры [176, 177]. Таким образом, вытянутые сегменты цепей будут облегчать образование зародышей с  $c$ -осями, параллельными стенкам нанопоры [176]. Зародыши затем могут развиваться в кристаллиты с параллельной или близкой к параллельной ориентацией  $c$ -осей.

Третий тип зародышей образуется в блоке, который играет ключевую роль в определении ориентации кристаллитов в нанопоре. В рассматриваемых экспериментах наностержень был связан с блоком с одинаковой термической предысторией. Это предполагает, что кристаллиты, возникшие в блоке, могут расти в нанопору и служить ядром для кристаллизации полимера [174, 176].

### Крейзинг полимеров в жидких средах

Кратко рассмотрим еще один вид двумерных пространственных ограничений, в которых можно осуществлять кристаллизацию полимера. Речь идет об одном из фундаментальных свойств стеклообразных и кристаллических полимеров — их способности к крейзингу. Напомним, что крейзинг полимера является, по сути, его диспергированием на агрегаты ориентированных цепей, имеющие диаметр несколько нанометров [178–180] (рис. 32).

Представленная на рис. 32 структура самопроизвольно возникает при растяжении полимеров в активных жидких средах. Важно отметить, что диаметр взаимосвязанных пор в данной структуре составляет десятки нанометров. Возможность развития указанной структуры обусловлена, в частности, непрерывным заполнением ее окружающей жидкостью. Другими словами, крейзинг — это не только метод развития уникальной фибриллярно-пористой структуры, но и способ доставки в нее любых компонентов другой химической природы [180].

Введение кристаллизующихся низкомолекулярных веществ в нанопористую структуру крейзов подробно изучено, причем показано, что кристаллизация таких веществ сопровождается ярко выраженной ориентацией в асимметричных наноразмерных порах крейзов (рис. 33).

Оказалось, что независимо от химического строения используемого полимера и природы вводимого кристаллизующегося низкомолекулярного вещества во всех случаях оно кристаллизуется с образованием высокоупорядоченных текстур. Рисунок 33а и 33б иллюстрирует это явление на примере ПЭТФ, содержащего низкомолекулярные вещества различной природы [181]. Хорошо видно, что во всех случаях образуются высокоупорядоченные текстуры, и их рентгенограммы напоминают рентгенограммы монокристаллов.

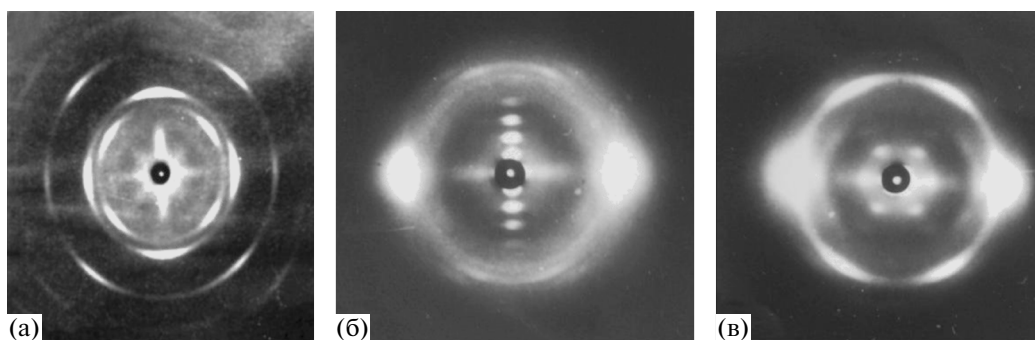


Рис. 33. Рентгенограммы крейзованных образцов ПЭТФ, содержащих KI (а) и  $n$ -октадекан (б), а также крейзованного образца ПК, содержащего пентадекановую кислоту (в). Ось растяжения полимеров вертикальна [181].

Описываемое явление носит общий характер и наблюдается при использовании в качестве матриц как крейзованных кристаллизующихся полимеров (ПЭТФ, ПК), так и аморфных (атактический ПММА) [182, 183]. Все описываемые особенности сохраняются при введении в крейзованные полимерные матрицы как ионных, так и молекулярных кристаллов.

Важно отметить, что в последние годы были предприняты успешные попытки введения высокомолекулярных соединений в нанопористую структуру крейзов. Подробно методы такого введения описаны в работах [184–186], а здесь мы хотели бы привести первые данные по исследованию структуры таких полимер-полимерных композиций.

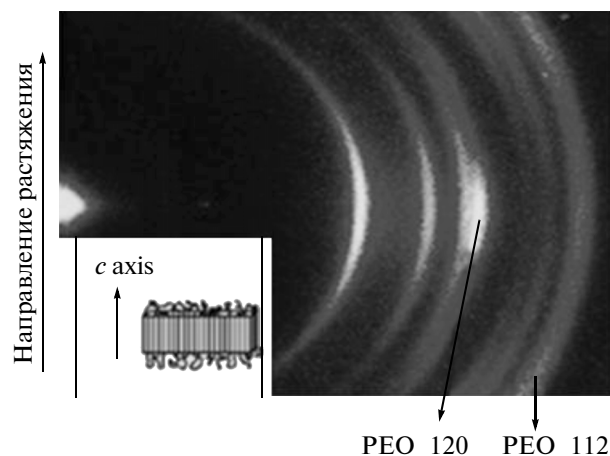
В работе [187] в крейзованные полимерные матрицы (ПП) вводили второй кристаллизующийся полимер (ПЭО с  $M = 2 \times 10^4$ ). Введение ПЭО проводили непосредственно в процессе крейзинга ПП при его деформировании в растворах ПЭО. Содержание введенного ПЭО после удаления растворителя составляло 45 мас. %. Полученные композиции исследовали методами ИК-фурье-спектроскопии и РСА. Оказалось, что введенный в крейзы ПП полиэтиленоксид кристаллизуется так же, как и введенные в крейзы низкомолекулярные соединения. Причем, как и низкомолекулярные соединения, ПЭО кристаллизуется в порах ПП с образованием кристаллитов, ориентированных определенным образом. На рис. 34 данные РСА сопоставлены со схемой расположения кристаллитов ПЭО в крейзованной матрице ПП.

Из рис. 34 следует, что кристаллиты ПЭО ориентируются нормально оси пор в структуре крейзов ПП, т.е. демонстрируют edge on-ориентацию ламели по отношению к субстрату (в этом случае — к поверхности фибрилл). Подобное расположение кристаллитов по отношению к ограничивающей поверхности наблюдали при определенных температурах кристаллизации ПЭО, например в нанослоях, блок-сополимерах и нанотрубках [169, 188, 189].

#### *Особенности кристаллизации полимеров в микро- и наноземлях*

Рассмотрим данные, касающиеся особенностей кристаллизации полимеров в микро- и наноземлях и дисперсиях. В таких условиях рост кристаллов ограничен во всех направлениях, следовательно, особенности влияния нанобъемных ограничений на кристаллизацию полимеров являются наиболее наглядными.

К настоящему времени разработано несколько методик, позволяющих получать сообщества капель (доменов), имеющих микронные или нанометровые размеры. В частности, в работе [190]



**Рис. 34.** Ориентация ПЭО в нанокомпозитах на основе полипропилена, полученных методом крейзинга. Ось растяжения вертикальна [187].

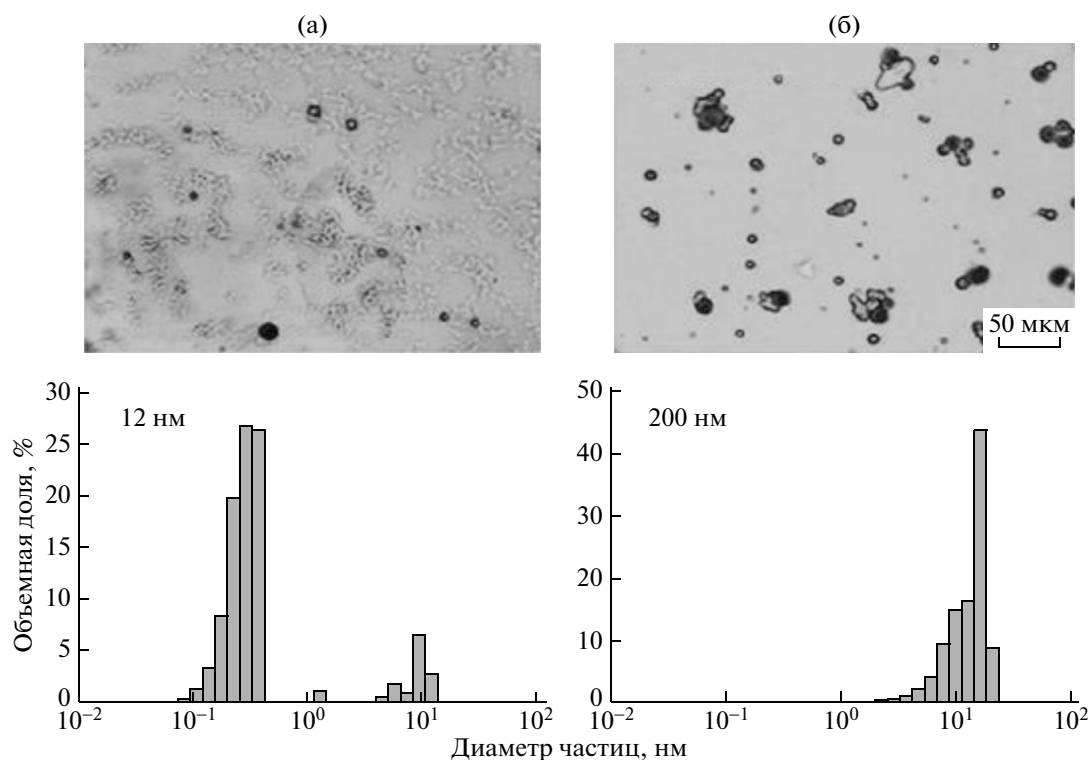
получали смесь полимеров (ПЭО и блок-сополимер ПЭО с этилен-бутиленовым сополимером) из общего растворителя. После перемешивания образовывалась микроэмульсия, ее обрабатывали ультразвуком, а затем из нее удаляли растворитель. Полученная эмульсия содержала наночастицы кристаллизующегося компонента (ПЭО) с размерами в 80–120 нм.

Вообще метод фазового разделения в смесях полимеров очень популярен и широко используется для получения наноземлях (нанодисперсий) с целью исследования влияния пространственных ограничений на кристаллизацию полимеров. Таким образом были получены композиции, содержащие наноразмерные домены практически любых кристаллизующихся полимеров. В литературе имеются данные о кристаллизации в нанобъемных ограничениях таких полимеров как изотактический ПС [191–196], изотактический и синдиотактический ПП [197–199], ПК [200, 201], ПВДФ [202], ПЭТФ [203], поли-*L*-лактид [204], ПММА [205] и другие.

В работах [172, 206–211] разработаны методы получения нанокпельных дисперсий на основе ПЭО и ПЭ. Для приготовления дисперсий тонкие пленки полимеров наносили на подложку, после чего их подвергали отжигу. В результате уменьшения смачивающей способности (деветтинга) на подложке возникали маленькие капельки, в которых и проводили кристаллизацию.

Существует еще одна возможность создания наноразмерных капель кристаллизующихся полимеров. Для этой цели часто используют ультратонкие волокна, получаемые методом электроспиннинга. Диаметр волокон, приготовляемых традиционным прядением из расплавов и растворов полимеров, составляет от нескольких единиц





**Рис. 35.** Оптические микрофотографии дисперсий ПП, полученных при переплавке многослойных пленок ПС/ПП с толщиной слоев ПП 12 (а) и 200 нм (б) и соответствующие им распределения по размерам [223].

до нескольких десятков микрон и определяется главным образом потребностями текстильной промышленности. В последние годы резко повысился интерес к формированию волокон методом электроспиннинга, поскольку таким способом удается получать полимерные волокна диаметром от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров [212–219].

Электроспиннинг принципиально отличается от традиционного метода производства полимерных волокон, так как использует не механические напряжения, а электростатические силы [220–222]. При этом важен сам факт возможности получения полимерных волокон столь малого диаметра, поскольку он дает возможность подойти еще с одной стороны к обсуждению вопроса о влиянии наноразмерных капельных систем на кристаллизацию в них полимеров.

И, наконец, следует отметить метод получения наноразмерных сферических частиц (капель) с помощью силовой сборки многослойных полимерных систем (глава “Особенности кристаллизации полимеров в условиях нанобъемных ограничений”, раздел “Многослойные полимерные наносистемы”). Этот метод позволяет получать многослойные полимерные системы со слоями практически любой толщины (вплоть до нескольких нанометров). В том случае, если слои построены из несовместимых полимеров и один из них

является кристаллизующимся, отжиг такой системы приводит к расслаиванию с образованием сообщества наноразмерных капель.

Важно, что, регулируя толщину слоев кристаллизующегося компонента в многослойной пленке, можно направленным образом изменять средний размер сферических частиц (капель) в образующейся после отжига системе (рис. 35) [223]. Итак, существует несколько способов создания популяции наноразмерных капель кристаллизующихся полимеров, что открывает реальные возможности оценки влияния геометрических трехмерных ограничений на особенности кристаллизации. Подробный обзор методов получения полимерных наноэмульсий (нанодисперсий) дан в работе [224].

Рассмотрим некоторые наиболее характерные особенности кристаллизации полимеров в микро- и наноэмульсиях. Данные рис. 36 свидетельствуют о сильнейшем влиянии наноразмерных ограничений полимера в миниэмульсии на процесс его кристаллизации [225–226]. Например, для ПЭО температура кристаллизации снижается на 42.8°С по сравнению с ее значением для блочного полимера, в результате чего его нанометровые капли оказываются все еще жидкими при комнатной температуре.

Столь значительное изменение поведения полимера при его кристаллизации в объемно огра-

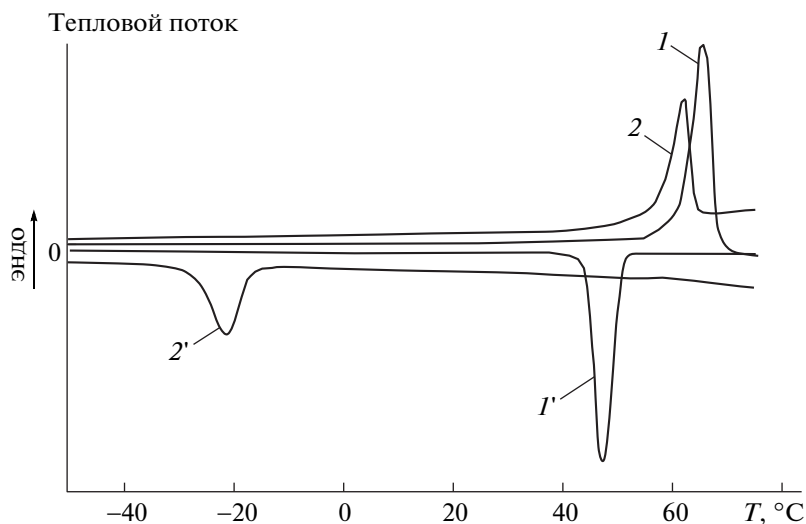


Рис. 36. ДСК-термограммы ПЭО с  $M = 4 \times 10^4$  в блочном состоянии (1, 1') и в микроэмульсии (2, 2') со средним диаметром частиц 100 нм [190, 225, 226]. 1, 2 – нагревание, 1', 2' – охлаждение.

ниченных условиях имеет общий характер. Очень давно [227–236] было установлено, что в малых каплях все вещества кристаллизуются при намного более низких температурах, чем в блоке.

Выше мы отмечали, что существует по крайней мере два вида зародышеобразования при кристаллизации: гомогенное и гетерогенное. Обычно кристаллизация происходит при гетерогенном зародышеобразовании с малыми переохлаждениями. Однако можно осуществить и гомогенное зародышеобразование с огромными переохлаждениями, что впервые было продемонстрировано в работах [233, 234] при изучении кристаллизации в каплях. Кристаллизация в ограниченных условиях сдвигает зародышеобразование от гетерогенного к гомогенному. Это связано с тем, что несколько активных зародышей, определяющих кристаллизацию в блоке, оказываются распределенными в нескольких каплях, а остальные капли остаются без зародышей [228, 237]. В результате такого распределения зародышей основная масса полимера кристаллизуется в каплях (микродоменах), свободных от гетерогенных зародышей, по гомогенному механизму. Именно поэтому мы и наблюдаем такое сильное понижение температуры кристаллизации полимера в наноразмерных доменах по сравнению с блочным полимером.

Столь резкий переход от гетерогенного зародышеобразования к гомогенному встречается достаточно редко. Он реализуется в тех случаях, когда количество микродоменов (наноразмерных капель или наночастиц) в диспергированном полимере неизмеримо больше количества гетерогенных зародышей, имеющих в исходном блочном полимере. Именно такая ситуация представлена на рис. 28. Как уже было отмечено, образование наноразмерных доменов легко про-

исходит при фазовом разделении полимерных смесей, когда количество дисперсной фазы мало [238]. Рассмотрим термодинамическое поведение системы такого рода на основании аморфного ПС и кристаллизующегося компонента изотактического ПП [239]. На рис. 37 представлены ДСК термограммы для чистых компонентов (ПС и изотактического ПП) и их смеси с содержанием

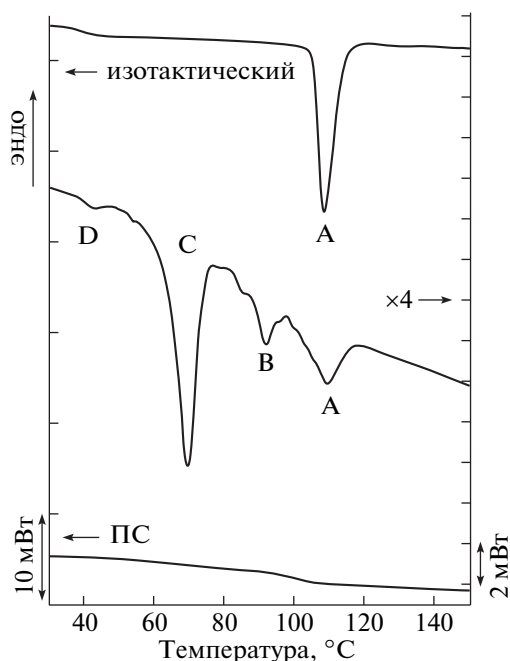
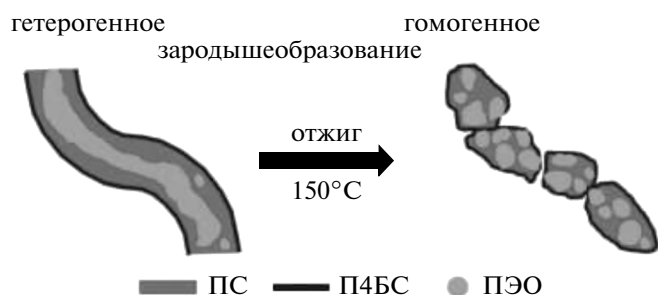


Рис. 37. ДСК-термограммы изотактического ПП, ПС и их смеси с соотношением компонентов 80 : 20. А – пик кристаллизации блочного изотактического ПП [239].



**Рис. 38.** Схематическое изображение образования наноразмерных капель ПЭО при отжиге смешанного волокна ПС–ПЭО, покрытого оболочкой поли-4-бутилстирола (ПБС) [241].

кристаллизующегося компонента (изотактического ПП) 20%.

Хорошо видно, что термограмма смеси полимеров содержит несколько пиков кристаллизации, только один из которых (обозначенный как пик *A*) соответствует кристаллизации блочного изотактического ПП. Причины обнаруженного явления кроются в особенностях кристаллизации полимера, диспергированного в микродоменах. При смешении ПС с изотактическим ПП последний образует капли размером ~1 мкм. Число этих капель ( $10^{11}$  1/см<sup>3</sup>) значительно выше, чем число зародышей в блоке ( $9 \times 10^6$  1/см<sup>3</sup>) по данным световой микроскопии [239]. Имеющиеся в ПП гетерогенности неодинаковы по эффективности и активируются при различных степенях переохлаждения. В блоке только самые активные гетерогенности активизируются при малых переохлаждениях и дают один пик на рис. 37. Менее активные гетерогенности не имеют шансов активироваться в этих условиях. Как следствие, на термограммах наблюдается несколько пиков кристаллизации, каждый из которых соответствует кристаллизации полимера на зародышах различной активности. Очевидно, что самые неактивные зародыши, “срабатывающие” при наибольших переохлаждениях, осуществляют гомогенный механизм зародышеобразования. На рис. 37 видно, что пик кристаллизации *A* находится там же, где и в блоке, а значит, может быть приписан кристаллизации в микродоменах, которые содержат наиболее активные гетерогенности. Пики *B* и *C* отвечают кристаллизации в каплях, содержащих менее активные зародыши, активирующиеся при больших степенях переохлаждения. И, наконец, пик *D* соответствует кристаллизации в чистых микродоменах, не содержащих гетерогенных зародышей и поэтому кристаллизующихся при наибольших степенях переохлаждения. Так как экзотерма *D* все еще выше, чем температура стеклования ПП, вряд ли данная кристаллизация по-настоящему гомогенная, скорее она представ-

ляет собой кристаллизацию капель, в которых идет поверхностное зародышеобразование.

Причиной множественности пиков кристаллизации является недостаток активных зародышей в каждом микродомене, имеющемся в смеси. Если гетерогенные зародыши ввести в микродомены, то множественность пиков должна исчезнуть. Явление множественности пиков при кристаллизации полимера в стесненных пространственных условиях получило название фракционной кристаллизации. Этот термин был введен в работе [240] для описания множественных экзотерм кристаллизации, обнаруживаемых методом ДСК в смесях полимеров, когда ансамбль микрокапель (микродоменов) охлаждается из расплава, в противоположность одному пику кристаллизации, наблюдаемому в блоке.

Для реализации фракционной кристаллизации необходимо, чтобы число капель (микродоменов) было по крайней мере того же порядка, что и число активных гетерогенных зародышей в блочном полимере. При смешении кристаллизующего полимера с несовместимой некристаллизующейся матрицей возникают капли, свободные от зародышей, и капли, содержащие их. Наличие нескольких экзотерм кристаллизации объясняется тем, что капли, включающие различные по активности зародыши, и свободные от них капли кристаллизуются (активируются) при разных степенях переохлаждения.

Возникновение фракционной кристаллизации очень наглядно иллюстрируют данные работы [241], в которой популяцию нанокласть создавали путем отжига смешанных волокон на основе ПЭО и ПС, полученных методом коаксиального электроспиннинга [242] и имеющих структуру типа сердцевина–оболочка (рис. 38). В результате отжига при температуре выше 150°C волокно диспергируется на систему агрегатов, содержащих наноразмерные включения кристаллизующегося компонента (ПЭО).

Данные ДСК дают представление о процессах кристаллизации смешанных волокон, подвергнутых отжигу при разной температуре. Из рис. 39 следует, что когда смешанное волокно отжигают при температуре ниже температуры стеклования ПС (85 и 95°C), главный кристаллизационный пик наблюдается при 40°C, а малый пик при –20°C. Ранее [206, 243] было высказано предположение, что высоко- и низкотемпературные процессы индуцированы гетерогенным и гомогенным зародышеобразованием соответственно. Когда отжиг проводят в области температуры стеклования ПС (например, при 105 и 115°C), интенсивность низкотемпературного пика слегка увеличивается, а главный гетерогенный пик почти не изменяется. При дальнейшем увеличении температуры отжига (125–135°C) главный гетерогенный пик при 40°C начинает постепенно снижаться (уменьшать свою площадь), а гомоген-

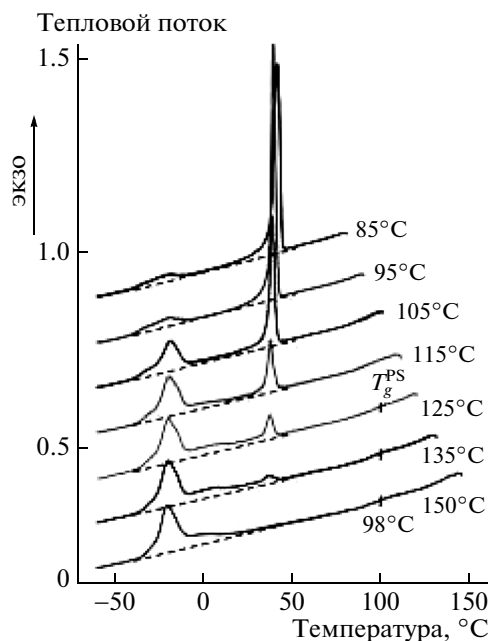


Рис. 39. Кривые ДСК для смесей ПЭО–ПС, полученных отжигом ультратонких волокон, сформированных методом электроспиннинга. Цифры у кривых – температура отжига смесевых волокон [241].

ный пик остается таким же. Размытый широкий пик между 40 и  $-20^{\circ}\text{C}$  может быть приписан гетерогенному зарождению при ограниченной кристаллизации [241]. Когда смесь была отожжена при  $150^{\circ}\text{C}$ , появлялись слабые множественные пики кристаллизации при  $-20$ ,  $-2.5$  и  $12^{\circ}\text{C}$  наравне с гетерогенным пиком при  $40^{\circ}\text{C}$ . Такое поведение типично для фракционной кристаллизации [241].

#### Блок-сополимеры

Блок-сополимеры – это уникальные многофазные системы, в которых несовместимые компоненты, как правило, имеют структуру регулярных суперрешеток. В зависимости от условий получения морфология блок-сополимеров может быть самой различной (сферы, цилиндры, ламели или более сложные структуры с двойной фазовой непрерывностью).

С точки зрения тематики данного обзора важно отметить два обстоятельства. Во-первых, размеры фазовых доменов в блок-сополимерах составляют немногие нанометры и, во-вторых, по крайней мере один из блоков может быть кристаллизующимся. Указанные обстоятельства позволяют использовать блок-сополимеры для изучения влияния объемных ограничений на особенности кристаллизации полимера в том случае, когда его молекулярная подвижность ограничена

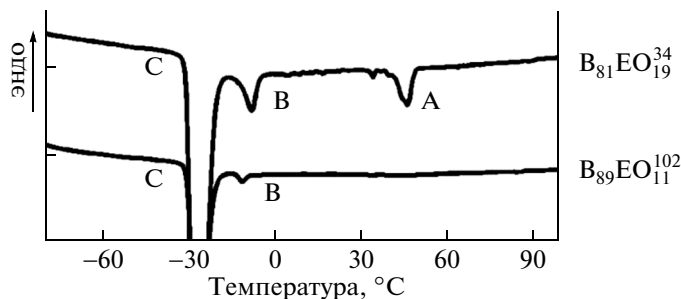


Рис. 40. ДСК-термограммы кристаллизации блок-сополимеров  $\text{B}_{81}\text{EO}_{19}^{34}$  и  $\text{B}_{89}\text{EO}_{11}^{102}$  [245].

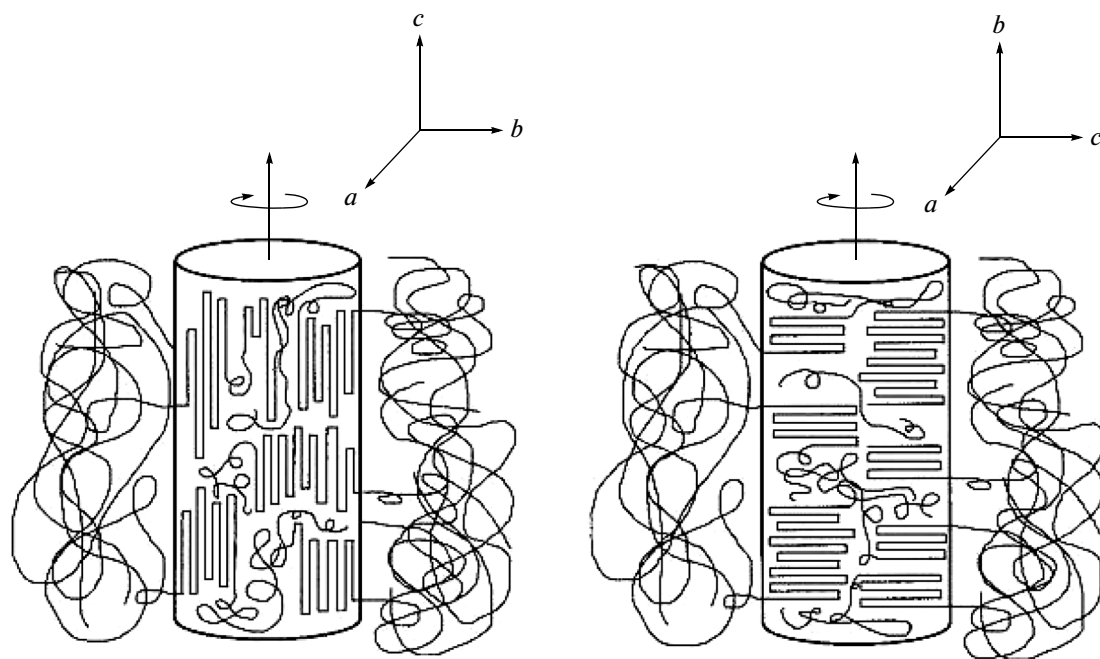
химическими связями с другими несовместимыми компонентами системы.

Рассмотрим кристаллизацию блоков кристаллизующегося полимера ПЭО в блок-сополимере ПЭО–ПБ [245]. В данном случае кристаллизующийся ПЭО находится в окружении каучукоподобного аморфного полимера ПБ, температура стеклования которого примерно равна  $-70^{\circ}\text{C}$ . В этой работе исследовали два вида блок-сополимеров:  $\text{B}_{81}\text{EO}_{19}^{34}$  и  $\text{B}_{89}\text{EO}_{11}^{102}$ , где нижний индекс соответствует составу блок-сополимера, а верхний – молекулярной массе блока ПЭО.

Блок-сополимер  $\text{B}_{89}\text{EO}_{11}^{105}$  имел морфологию сферических доменов, хаотически диспергированных в матрице ПБ, а  $\text{B}_{81}\text{EO}_{19}^{34}$  – смешанную морфологию коротких цилиндров и сфер с преобладанием сфер. Согласно структурным данным, размеры доменов в  $\text{B}_{81}\text{EO}_{19}^{34}$  были больше, чем в  $\text{B}_{89}\text{EO}_{11}^{105}$ . В обоих случаях размеры сфер находились в соответствии с размерами сфер, характерных для других систем [246–249].

На рис. 40 представлены ДСК термограммы кристаллизации для обоих блок-сополимеров. Важно отметить, что, как и для других рассмотренных выше систем, для блок-сополимеров характерна фракционная кристаллизация (кристаллизация происходит в несколько этапов с хорошо разрешенными пиками ДСК). Это неудивительно, так как, например, для  $\text{B}_{89}\text{EO}_{11}^{105}$  число микродоменов (по данным трансмиссионной микроскопии) составляет  $10^{16} \text{ л/см}^3$ , в то время как число высокоактивных гетерогенностей (зародышей) в ПЭО –  $10^6 \text{ л/см}^3$ . Таким образом, в объеме блок-сополимера зародышеобразование, а, следовательно, и кристаллизация блоков ПЭО может происходить при разных степенях переохлаждения.

В случае  $\text{B}_{81}\text{EO}_{19}^{34}$ , имеющего смешанную морфологию из сфер и цилиндров, ПЭО-фаза содержит малое число микродоменов, свободных от ге-



**Рис. 41.** Схематическое изображение двух возможных ориентаций цепей в цилиндрических доменах блок-сополимера [252].

терогенных зародышей, вследствие чего малая экзотерма, помеченная как *A*, имела тот же пик кристаллизации, что и чистый ПЭО. Второй пик *B* при охлаждении из расплава возникает вследствие кристаллизации группы микродоменов, содержащих менее активные гетерогенности.

И, наконец, пик *C* при наибольших переохлаждениях связан с кристаллизацией свободных от гетерогенностей микродоменов. Для обоих блок-сополимеров доминирует чистая кристаллизация в свободных от гетерогенностей доменах при больших переохлаждениях ( $-25^{\circ}\text{C}$ ). Однако в работах [250, 251] было показано, что ПЭО в чистом (гомогенном) виде дает переохлаждение порядка  $-45^{\circ}\text{C}$ , в связи с чем предполагается, что переохлаждение в  $-25^{\circ}\text{C}$  связано с так называемой поверхностной кристаллизацией или кристаллизацией на границе с блоком ПБ [245, 250, 251]. Как было отмечено выше, межфазная поверхность часто обладает высокой зародышеобразующей активностью, что становится особенно заметным в системах с большой удельной поверхностью.

Необходимо отметить, что литература, посвященная структурообразованию в блок-сополимерах, весьма обширна, и мы не претендуем на ее исчерпывающий анализ. В настоящем обзоре мы хотели бы лишь отметить, что кристаллизация в объемно ограниченных условиях является одним из характерных свойств таких систем. В частности, в микродоменах блок-сополимеров отчетливо выявляются и ориентационные эффекты, име-

ющие место при кристаллизации в других объемно ограниченных полимерах. Например, на рис. 41 представлены возможные пространственные ориентации кристаллитов в доменах блок-сополимеров, имеющих цилиндрическую морфологию [252]. Важно, что хотя многие закономерности кристаллизации полимеров в ограниченном объеме выявляются и для блок-сополимеров, в данных системах наблюдаются некие особенности, присущие только им. Это в первую очередь влияние состава блок-сополимера, морфологии кристаллизующегося блока и характера межмолекулярного взаимодействия между блоками.

Так, в случае блок-сополимера с совместимыми блоками полиамид 6–поликапролактан (ПА-6–ПКЛ) рост кристаллитов блоков ПКЛ ограничивается кристаллическими ламелями ПА-6, которые образуются при более высоких температурах [253].

При кристаллизации блок-сополимеров из растворов важное значение имеет селективная растворимость блоков. Если нерастворимый блок может кристаллизоваться, то кристаллизация происходит в ограниченных условиях и имеет место понижение  $T_{пл}$  и  $T_{кр}$  [254, 255]. Однако при кристаллизации из растворов появляется еще один фактор, влияющий на кристаллизацию, – растворитель.

В заключение данного раздела рассмотрим недавнюю работу [256], в которой кристаллизацию блок-сополимеров проводили в нанопористой структуре ОАП. В этой работе геометрические

объемные ограничения, действующие на кристаллизующийся полимер в структуре блок-сополимера, совмещали с пространственными ограничениями, обусловленными наноразмерной структурой ОАП. Исследованы блок-сополимеры на основе ПЭО и ПКЛ. Мы рассмотрим результаты исследования только для одного такого блок-сополимера ПЭО<sub>114</sub>-блок-ПКЛ<sub>88</sub>, где цифры означают степень полимеризации каждого из блоков. Важно отметить, что в данном блок-сополимере оба несовместимых компонента способны к кристаллизации, в связи с чем такие блок-сополимеры были всесторонне изучены [257–259]. Было показано, что в блоке (массивном образце) в блок-сополимере наблюдаются два пика кристаллизации – при 25 и 20°C, которые связывают с фракционной кристаллизацией ПКЛ [256]. Введение блок-сополимера ПЭО<sub>114</sub>-блок-ПКЛ<sub>88</sub> в наноразмерные цилиндрические поры темплата на основе ОАП коренным образом изменяет картину его кристаллизации. Как следует из рис. 42, главный кристаллизационный пик сдвигается к температуре –26°C в нанопорах с диаметром 65 нм и к температуре –53°C в нанопорах с диаметром 25 нм. На основании результатов комплексных структурных исследований авторы полагают, что в нанопористой структуре темплата на основе ОАП кристаллизация блоков ПЭО полностью подавляется, а кристаллизация блоков ПКЛ осуществляется при посредстве гомогенного зародышеобразования при больших переохлаждениях. Причины столь сложного термодинамического поведения изученных блок-сополимеров в настоящее время не вполне понятны.

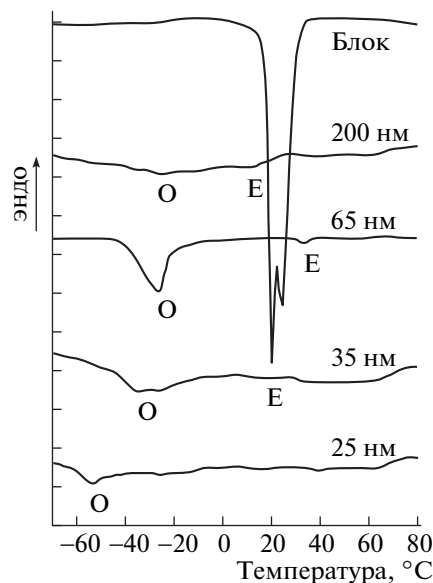
#### *Влияние размеров кристаллитов на температуру плавления и теплоту плавления полимеров*

Как было отмечено выше, при кристаллизации полимера в нанопорах стадия зародышеобразования превалирует над стадией их роста. Указанное обстоятельство автоматически ведет к образованию продукта с очень малыми размерами кристаллитов. В свою очередь уменьшение размера кристаллов сопровождается ростом межфазной поверхности, в результате чего происходит понижение температуры плавления.

Уравнение Гиббса–Томсона широко применяется для описания зависимости  $T_{пл}$  от размеров кристаллитов и межфазной поверхностной энергии [7, 260, 261]. Оно имеет вид

$$\Delta T_{пл} = T_{пл}^{\circ} - T_{пл} = 4\sigma T_{пл}^{\circ} / (d\Delta H_{пл}^{\circ} \rho_c), \quad (1)$$

где  $T_{пл}^{\circ}$  – равновесная температура плавления кристалла с бесконечными размерами,  $\rho_c$  – плотность кристалла,  $\Delta H_{пл}^{\circ}$  – удельная теплота плавления,  $d$  – размер кристаллита.



**Рис. 42.** ДСК-термограммы кристаллизации блок-сополимера ПЭО<sub>114</sub>-блок-ПКЛ<sub>88</sub> в блочном состоянии и в цилиндрических нанопорах ОАП темплата. Цифры у кривых – диаметр цилиндрических нанопор. Буквы *O* и *E* означают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование соответственно [256].

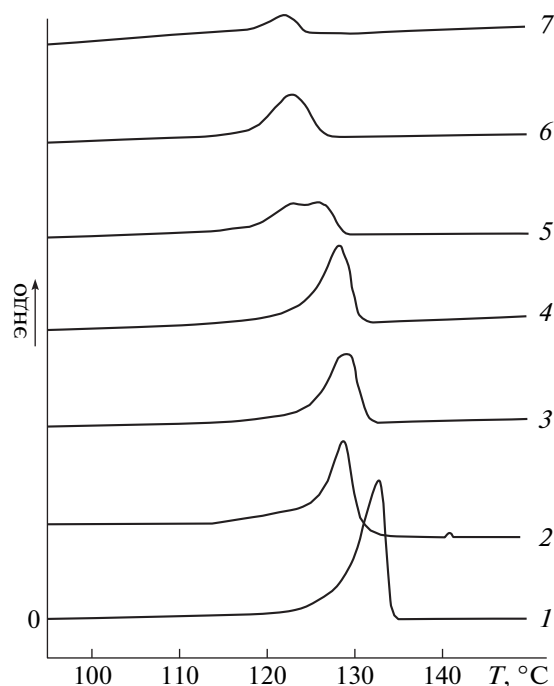
В рассматриваемом случае плавления в ограниченном объеме  $d$  – это размер нанопоры, в которой закристаллизован полимер. Из уравнения (1) следует, что понижение температуры плавления  $\Delta T_{пл}$  обратно пропорционально диаметру нанопор.

На рис. 43 представлены ДСК термограммы плавления ПЭ в узких цилиндрических порах различного диаметра [168]. Хорошо видно, что с уменьшением диаметра пор заметно снижается температура плавления ПЭ.

В заключение данного раздела необходимо отметить, что и теплота плавления полимера зависит от его пространственных ограничений. Эта зависимость отражается, в частности, во влиянии диаметра пор, в которых проводят кристаллизацию полимера, на его степень кристалличности. Падение степени кристалличности полимера в пространственных ограничениях может быть очень существенным. Так, в работе [168] показано, что степень кристалличности ПЭ в порах с диаметром 15 нм составляет всего 30% (рис. 25), в то время как в блочном состоянии ПЭ имеет степень кристалличности 71%.

#### *Особенности кинетики кристаллизации полимеров в объемных нанограничениях*

До сих пор мы рассматривали влияние объемных ограничений на структуру и термодинамические свойства кристаллизующихся полимеров. Очевидно, что объемные ограничения оказывают



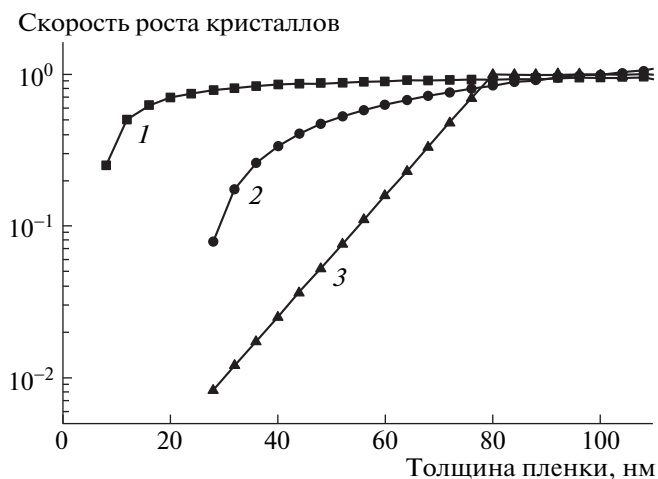
**Рис. 43.** ДСК-термограммы блочного ПЭ (1), коммерческого продукта с диаметром кристаллитов 220 нм (2), а также ПЭ, закристаллизованного в цилиндрических порах диаметром 110 (3), 62 (4), 30 (5), 20 (6) и 15 нм (7) [169].

существенное влияние и на кинетику кристаллизации полимеров.

Как правило, с уменьшением толщины пленки кристаллизующегося полимера скорость его кристаллизации падает. На рис. 44 представлены зависимости скорости роста кристаллов в тонких полимерных пленках, приведенные к скорости кристаллизации блочного полимера [262–264]. Хорошо видно, что скорость роста кристаллов начинает стремительно снижаться с уменьшением толщины пленки кристаллизующегося полимера (при толщине ~50 нм). Такое снижение может быть очень значительным (на порядки) и, в отдельных случаях, скорость кристаллизации падает практически до нуля. Например, в работе [265], показано, что при уменьшении толщины пленки ПЭО до нескольких нанометров скорость его кристаллизации может составить менее 1% от скорости кристаллизации блочного полимера.

Указанное снижение скорости кристаллизации полимеров в тонких (нанометровых) слоях оказывается общим явлением. Как было отмечено выше, в условиях ограниченного объема существенно понижается степень кристалличности полимера и скорость кристаллизации [130, 265–272].

Возникает вопрос о причинах столь сильного понижения скорости кристаллизации в тонких



**Рис. 44.** Зависимость скорости роста кристаллов от толщины пленки для изотактического ПС (1) [261], а также ПЭО с  $M = 272 \times 10^3$  (2) [262] и  $10^5$  (3) [263].

слоях кристаллизующихся полимеров. В работе [273] 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. 45. Кристаллизация инициируется на некоем гетерогенном зародыше и происходит путем прикрепления макромолекул, расположенных вертикально, с образованием ламелярной структуры (плоскостная ориентация ламели по отношению к субстрату). Прикрепление молекул к кристаллу, очевидно, высвобождает энергию кристаллизации. Она выше, если молекулы стоят вертикально, так как при этом они имеют больше соседей. Критической стадией данного процесса является транспорт молекул к месту кристаллизации. Как и во многих других системах, он лимитируется диффузией [274]. Изменение структуры адсорбированного слоя полимера от хаотичного расположения макромолекул в адсорбированном слое к вертикальной ориентации цепей приводит к обеднению зоны перед фронтом кристаллизации. Данный процесс создает свободную или пустую зону поверхности, поскольку площадь, занятая адсорбированными молекулами, больше, чем площадь, занятая вертикально закристаллизованными цепями. Чтобы прикрепиться к кристаллу, молекула должна диффундировать через пустую зону. Естественно, что указанный вид диффузии лимитирует и резко замедляет скорость кристаллизации в целом.

Приведенное объяснение замедления скорости кристаллизации в тонких слоях полимера не является единственным. Следует напомнить, что в тонких слоях полимера может существенно



Рис. 45. Схема структурных перестроек, сопровождающих рост ламелярного кристалла из тонкого адсорбированного слоя полимера [273].

изменяться и его  $T_c$ . В тех случаях, когда между кристаллизующимся полимером и подложкой существует интенсивное межмолекулярное взаимодействие,  $T_c$  полимера может значительно возрастать (рис. 5). Увеличение  $T_c$  полимера на межфазной границе означает резкое падение его молекулярной подвижности. В то же время скорость кристаллизации определяется, в частности, способностью макромолекул к структурным перестройкам, необходимым для создания кристаллического порядка. В результате указанное торможение молекулярной подвижности может приводить к резкому падению скорости кристаллизации полимера в тонких слоях [275]. Так, в работе [265], было показано, что температура стеклования ПЭО на силиконовом субстрате повышается в тонких нанометровых слоях более чем на  $30^\circ\text{C}$ , что, по мнению авторов, и приводит к резкому падению его скорости кристаллизации.

Кинетика кристаллизации в тонких слоях полимеров исследована в многочисленных работах, и данные обработаны с помощью уравнения Аврами [276–278]. Главной особенностью такого анализа является хорошо установленное падение показателя  $n$  в уравнении Аврами по сравнению с его значением для блочного полимера. Например, в работе [279] исследовали кинетику кристаллизации блок-сополимера с блоками ПЭ и сополимера стирол–этилен–бутен. В этом блок-сополимере кристаллизующийся блок (ПЭ) присутствует в виде сферических доменов с диаметром 25 нм. Показано, что для чистого ПЭ параметр  $n$  равен 2.4 при  $95^\circ\text{C}$ , в то время как для блок-сополимера  $n = 1$ . Причем кристаллизация в блок-сополимере осуществляется по типу гомогенного зародышеобразования. Такая кинетика первого порядка характерна для кристаллизации полимера, ограниченного в микродомене. Это не удивительно, поскольку трехмерный свободный рост кристаллов в условиях нанограничений затруднен.

### Метод лиофильной сушки

Важно отметить, что падение скорости кристаллизации полимеров, описанное выше, наблюдали при кристаллизации тонких слоев полимеров в контакте с разного рода субстратами. В то же время существует универсальный метод создания нанограничений в полимерах, не контактирующих с субстратами. Такую возможность предоставляет метод лиофильной сушки. В данном случае раствор полимера охлаждают жидким азотом, а затем проводят сухую возгонку растворителя в вакууме. В результате образуется высокодисперсная полимерная система, состоящая из изолированных твердых элементов, размер которых зависит от концентрации исходного раствора. Предполагается [280], что структура таких аэрогелей в какой-то степени наследует структуру раствора, который подвергают лиофильной сушке. Микроскопическое исследование позволяет увидеть, что аэрогель состоит из фибриллоподобных элементов с диаметром нанометрового уровня [281].

Для таких систем, как и для других наноразмерных полимерных фаз, наблюдается уменьшение  $T_c$  [282–286]. Очень важным кажется то обстоятельство, что метод лиофильной сушки дает возможность исследовать влияние нанобъемных ограничений на кристаллизацию полимеров в тех случаях, когда кристаллизующийся полимер не контактирует с какой-либо подложкой. Это обстоятельство коренным образом изменяет кинетику кристаллизации полимера в стесненных условиях. Например, ПК, который плохо кристаллизуется в блочном состоянии, кристаллизуется интенсивно и очень быстро, когда он лиофильно высушен из разбавленного раствора [200]. Кристаллизация полимеров, полученных лиофильной сушкой их растворов, была всесторонне изучена на примере таких кристаллизующихся полимеров как изотактический ПС [192–196], изотактический и синдиотактический ПП [198, 199], ПК [201], ПВДФ [202], ПЭТФ [203] и некоторых других. И во всех случаях наблюдали



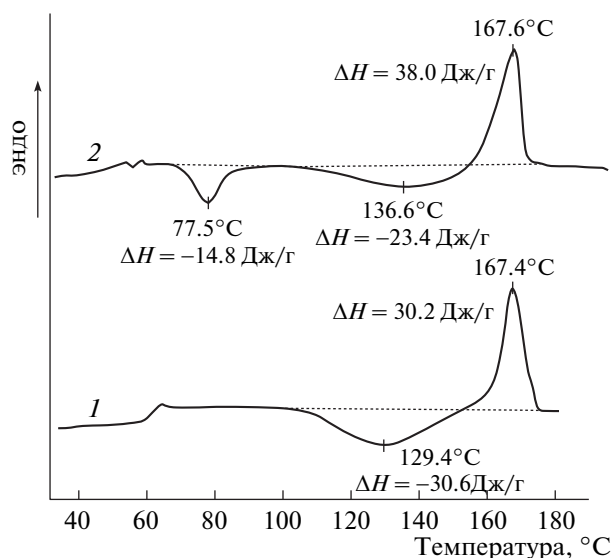


Рис. 46. ДСК-термограммы чистого (монолитного) поли-*L*-лактида (1) и поли-*L*-лактида, подвергнутого лиофильной сушке из его 0.07%-ного раствора в диоксане (2) [204].

резкое ускорение кристаллизации полимера по сравнению с его кристаллизацией в блоке.

Диспергирование полимера с помощью лиофильной сушки, видимо, резко увеличивает молекулярную подвижность полимера, что также влияет и на его холодную кристаллизацию. В работе [204] это влияние было выявлено при изучении кристаллизации поли-*L*-лактида. На рис. 46 представлены ДСК термограммы блочного поли-*L*-лактида и поли-*L*-лактида, полученного лиофильной сушкой из его 0.07%-ного раствора в диоксане.

Из рис. 46 следует, что пространственные ограничения, вносимые в полимер лиофильной сушкой, влияют и на процесс холодной кристаллизации полимера. С одной стороны, пик кристаллизации в образце, подвергнутом лиофильной сушке (кривая 2 на рис. 46) смещается от 129 до 136°C, а с другой — в области низких температур (77°C) появляется отчетливо выраженный пик холодной кристаллизации. Температура стеклования, обычно наблюдаемая для поли-*L*-лактида при 60°C (рис. 46, кривая 1), отсутствует для образца, полученного лиофильной сушкой из 0.07%-ного раствора полимера в диоксане (рис. 46, кривая 2). Полагают, что понижение температуры холодной кристаллизации связано с высокой молекулярной подвижностью полимера, подвергнутого лиофильной сушке. Этим же объясняется и понижение  $T_c$  поли-*L*-лактида, подвергнутого лиофильной сушке.

Увеличение скорости кристаллизации в лиофильно высушенных полимерах, возможно, связано со значительным снижением температуры

стеклования полимера вследствие его диспергирования (увеличением молекулярной подвижности) и отсутствием замедления транспорта полимера к местам кристаллизации при его диффузии по поверхности субстрата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что диспергирование полимеров на наноразмерные агрегаты кардинальным образом влияет на фазовые переходы и способность полимеров к кристаллизации. В настоящее время существует большое число систем, в которых структурообразование полимеров ограничено на наноуровне хотя бы в одном из направлений. Это тонкие полимерные пленки или слои; полимеры, включенные в нанопористые материалы с различной морфологией пор; смеси и блок-сополимеры; полимеры, структура которых формируется методом лиофильной сушки; наноклапты, новолокна, нанотрубки, нанокомпозиты и многие другие более сложные системы, в том числе и биологического происхождения. Для данных систем можно выделить некоторые общие закономерности в их структурообразовании. Главными факторами, определяющими особенности структурообразования полимеров в ограниченном нанобъеме, являются размер и морфология ограниченного нанобъема, а также конформация полимера в поверхностном слое, уровень его взаимодействия с поверхностью и скорость, с которой макромолекулы способны диффундировать к границе растущего кристалла. Вместе с тем для приведенных выше систем существуют и свои особенности, что проявляется в возникновении дополнительных факторов, влияющих на процессы структурообразования. Например, зародышеобразование и кристаллизация полимеров в нанопорах зависят от того, происходят ли эти процессы изолированно в поре или в контакте с окружающей полимерным раствором или расплавом. Для блок-сополимеров наряду с общими факторами значительное влияние оказывает степень связанности блоков, задаваемая их молекулярной массой. Многообразие структур блок-сополимеров позволяет изучать влияние на кристаллизацию одномерных и двумерных ограничений соответственно в ламелярных и цилиндрических микродоменах.

В случае аморфных полимеров диспергирование до нанометровых размеров может уменьшать температуру стеклования на многие десятки градусов. Однако контакт с подложкой нанометровых агрегатов полимера может понижать, не изменять или даже повышать температуру стеклования полимера в зависимости от его характера взаимодействия с материалом подложки. Пространственные ограничения отражаются и на па-

раметрах фазовых переходов кристаллизующихся полимеров, приводя к падению температур кристаллизации и плавления. С уменьшением размера ограничения наблюдается падение теплоты плавления и уменьшение степени кристалличности полимеров. Измельчение полимера до нанометровых размеров сильно влияет на вид зародышеобразования при кристаллизации полимера. От гетерогенного характера зародышеобразования, обычно наблюдаемого при кристаллизации блочных полимеров, при уменьшении протяженности фазы полимера происходит переход к гомогенному характеру зародышеобразования через стадию фракционированной кристаллизации или гетерогенному поверхностному зародышеобразованию на стенках пор или поверхности твердого субстрата. Кристаллизация полимеров в стесненных условиях сопровождается ориентацией кристаллитов в нанометровом асимметричном пространстве и определяется не только размером и морфологией ограничения, но и характером его взаимодействия с твердой поверхностью и соотношением скоростей зародышеобразования и роста кристаллов. Влияние ограничений на кристаллизацию полимеров может привести и к изменению морфологии кристаллов.

Диспергирование полимера до нанометровых доменов отражается и на кинетике процесса кристаллизации полимеров. В том случае, когда полимер контактирует с жесткой подложкой, резко понижается скорость кристаллизации полимера по сравнению с его скоростью кристаллизации в блоке и, наоборот, в том случае если диспергированный полимер не контактирует с подложкой (аэрогели), скорость его кристаллизации в наноразмерных доменах резко возрастает.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 46. № 5. С. 50.
2. Мелихов И.В. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 46. № 5. С. 7.
3. Poole C.P., Owens F.J. Introduction to Nanotechnology. Hoboken; New York: Wiley, 2003.
4. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
5. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009.
6. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основа технологий и применение наноматериалов. М.: Физматлит, 2013.
7. Jackson C.L., McKenna G.B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 12. P. 9002.
8. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
9. Alcoutlabi M., McKenna G.B. // J. Phys., Condens. Matter. 2005. V. 17. № 15. P. R461.
10. Мир материалов и технологий / Пер. с англ. под ред. Ю.-В. Май, Ж.-Ж. Ю. М.: Техносфера. 2011.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
12. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science C. 2011. V. 53. № 1. P. 35.
13. Volynskii A.L., Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 11. P. 1003.
14. Ivanchev S.S., Ozerin A.N. // Polymer Science B. 2006. V. 48. № 7–8. P. 213.
15. Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 5. P. 541.
16. Martin C.R. // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. P. 61.
17. Jang J. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 199. P. 189.
18. Arinstein A., Zussman E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2011. V. 49. P. 691.
19. Liang D., Hsiao B.S., Chu B. // Adv. Drug Delivery Rev. 2007. V. 59. P. 1392.
20. Barnes C.P., Sell S.A., Boland E.D., Simpson D.G., Bowlin G.L. // Adv. Drug Delivery Rev. 2007. V. 59. P. 1413.
21. Martin J., Maiz J., Sacristan J., Mijangos C. // Polymer. 2012. V. 53. P. 1149.
22. McKenna G.B. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2010. V. 189. P. 285.
23. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
24. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2002.
25. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. № 1–3. P. 167.
26. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5705.
27. Ediger M.D., Forrest J.A. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 2. P. 471.
28. Stafford C.M., Guo S., Harrison C., Chiang M.Y.M. // Rev. Sci. Instrum. 2005. V. 76. № 6. P. 062207.
29. Stafford C.M., Harrison C., Beers K.L., Karim A., Amis E.J., Vanlandingham M.R., Kim H.-C., Volksen W., Miller R.D., Simonyi E.E. // Nat. Mater. 2004. V. 3. № 8. P. 545.
30. Stafford C.M., Vogt B.D., Harrison C., Julthongpiput D., Huang R. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 15. P. 5095.
31. Huang R., Stafford C.M., Vogt B.D. // J. Aerosp. Eng. 2007. V. 20. № 1. P. 38.
32. Bowden N., Brittain S., Evans A.G., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Nature. 1998. V. 393. P. 146.
33. Volynskii A.L., Bazhenov S., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
34. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 59.
35. Schwab A.D., Agra D.M.G., Kim J.-H., Kumar S., Dhinjwala A. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4903.
36. Forrest J.A., Svanberg C., Revesz K., Rodahl M., Torell L.M., Kasemo B. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 1226.

37. *Scheidler P., Kob W., Binder K.* // *Europhys. Lett.* 2002. V. 59. P. 701.
38. *Scheidler P., Kob W., Binder K.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 6673.
39. *Smith G.D., Bedrov D., Borodin O.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 226103.
40. *Porter C.E., Blum F.D.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 7016.
41. *Overney R.M., Buenviaje C., Luginbuhl R., Dinelli F.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 59. P. 205.
42. *Bollinne C., Stone V.W., Carlier V., Jonas A.M.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 4719.
43. *Frank B., Gast A.P., Russel T.R., Brown H.R., Hawker C.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. P. 6531.
44. *Zheng X., Sauer B.B., Alsten J.G.V., Schwartz S.A., Rafailovich M.H., Sokolov J., Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 407.
45. *Pochan D.J., Lin E.K., Satija S.K., Wu W.-L.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 3041.
46. *Wang J., Tolan M., Seeck O.H., Sinha S.K., Bahr O., Rafailovich M.H., Sokolov J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 564.
47. *Van der Lee A., Hamon L., Holl Y., Grohens Y.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 24. P. 7664.
48. *Hartmann L., Gorbatschow W., Hauwede J., Kremer F.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. P. 145.
49. *Mi Y., Xue G., Lu X.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 20. P. 7560.
50. *Mi Y., Xue G., Wang X.* // *Polymer.* 2002. V. 43. № 25. P. 6701.
51. *Lu X., Xue G., Mi Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 119. № 4. P. 2310.
52. *Li L., Li B., Chen J., Zhou D., Xue G., Liu X.* // *Polymer.* 2004. V. 45. № 8. P. 2813.
53. *Pilcher S.C., Ford W.T.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 11. P. 3454.
54. *Wang Y., Chan C.-M., Ng K.-M., Li L.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 7. P. 2548.
55. *Yin H., Napolitano S., Schönhals A.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 3. P. 1652.
56. *DeMaggio G.B., Frieze W.E., Gidley D.W., Zhu M., Hristov H.A., Yee A.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 8. P. 1524.
57. *Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A.* // *Faraday Disc.* 1994. V. 98. P. 219.
58. *van Zanten J.H., Wallace W.E., Wu W.-L.* // *Phys. Rev. E.* 1996. V. 53. № 3. P. R2053.
59. *Grohens Y., Brogly M., Labbe C., David M.-O., Schultz J.* // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 11. P. 2929.
60. *Frisch H.L., Mark J.E.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1735.
61. *Frisch H.L., Maaref S., Xue Y., Beaucage G., Pu Z., Mark J.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 4. P. 673.
62. *Buttersack C., Rudolph H., Mahrholz J., Buchholz K.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 13. P. 3101.
63. *Zhang C., Guo Y., Priestle R.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2013. V. 51. P. 574.
64. *Шарплез А.* Кристаллизация полимеров / Пер. с англ. под. ред. Н.Ф. Бакеева. М.: Химия, 1968.
65. *Годовский Ю.К.* Кристаллизация полимеров в Энциклопедии полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
66. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров / Пер. с англ. под. ред. С.Я. Френкеля. М.; Л.: Химия, 1966.
67. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы / Пер. с англ. под. ред. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1968.
68. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
69. *Liu Y.-X., Chen E.-Q.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 9–10. P. 1011.
70. *Wu H., Wang W., Huang Y., Su Z.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2009. V. 30. P. 194.
71. *Theodorou D.N.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 12. P. 4578.
72. *Mansfield K.F., Theodorou D.N.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 20. P. 4430.
73. *Mansfield K.F., Theodorou D.N.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 15. P. 4295.
74. *Harmandaris V.A., Daoulas K.C., Mavrantzas V.G.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 13. P. 5796.
75. *Jiang Y., Yan D.-D., Gao X., Han C.C., Jin X.-G., Li L., Wang Y., Chan C.-M.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 10. P. 3652.
76. *Lei Y.-G., Chan C.-M., Wang Y., Ng K.-M., Jiang Y., Lin L.* // *Polymer.* 2003. V. 44. № 16. P. 4673.
77. *Lei Y.-G., Chan C.-M., Li J.-X., Ng K.-M., Wang Y., Jiang Y., Li L.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 18. P. 6751.
78. *Li L., Chan C.-M., Yeung K.L., Li J.-X., Ng K.-M., Lei Y.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 2. P. 316.
79. *Li L., Chan C.-M., Li J.-X., Ng K.-M., Yeung K.-L., Weng L.-T.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 24. P. 8240.
80. *Wang Y., Chan C.-M., Ng K.-M., Jiang Y., Li L.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 19. P. 8220.
81. *Bassett D.C.* // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1994. V. 348. P. 29.
82. *Keith H.D., Padden F.J.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. № 8. P. 2409.
83. *Schönherr H., Frank C.W.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 4. P. 1188.
84. *Ma Y., Hu, Reiter G.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 15. P. 5159.
85. *Ellison C.J., Torkelson J.M.* // *Nat. Mater.* 2003. V. 2. P. 695.
86. *Li H., Yan S.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 3. P. 417.
87. *Thomason J.L., Van Rooyen A.A.* // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. № 4. P. 889.
88. *Ishida H., Bussi P.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 12. P. 3569.
89. *Cho K., Kim D., Yoon S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 20. P. 7652.
90. *Thomason J.L., van Rooyen A.A.* The Transcrystallised Interphase in Thermoplastic Composites in Controlled Interphases in Composite Materials / Ed. by H. Ishida. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990.

91. *Hsiao B., Chen E.H.* Transcrystalline Interphase in Advanced Polymer Composites in Controlled Interphases in Composite Materials / Ed. by H. Ishida. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990.
92. *Varga J.J.* // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 2557.
93. *Varga J., Karger-Kocsis J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1996. V. 34. № 4. P. 657.
94. *Varga J., Fujiwara Y., Ille A.* // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 1990. V. 34. P. 255.
95. *Varga J.* Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene in Poly(propylene): Structure, Blends and Composites / Ed. by J. Karger-Kocsis. London: Chapman & Hall, 1995. V. 1.
96. *Varga J.* // *J. Therm. Anal.* 1986. V. 31. P. 165.
97. *Sun X., Li H., Wang J., Yan S.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 25. P. 8720.
98. *Hobbs S.Y.* // *Nature Phys. Sci.* 1971. V. 234. P. 12.
99. *Li H., Zhang X., Kuang X., Wang J., Wang D., Li L., Yan S.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 8. P. 2847.
100. *Li H., Sun X., Yan S., Schultz J.M.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 13. P. 5062.
101. *Li H., Jiang S., Wang J., Wang D., Yan S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 8. P. 2802.
102. *Sun X., Li H., Zhang X., Wang J., Wang D., Yan S.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 3. P. 1087.
103. *Sun X., Li H., Zhang X., Wang D., Schultz J.M., Yan S.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 1. P. 561.
104. *Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Rantell T., Derbyshire F., Chen Y., Chen J., Haddon R.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. № 9. P. 1329.
105. *Li B., Li C.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 1. P. 12.
106. *Lourie O., Cox D.M., Wagner H.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. № 8. P. 1638.
107. *Regev O., ElKati P.N.B., Loos J., Koning C.E.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 3. P. 248.
108. *Koganemaru A., Bin Y., Agari Y., Matsuo M.* // *Adv. Funct. Mater.* 2004. V. 14. № 9. P. 842.
109. *Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W.* // *Compos. Sci. Technol.* 2001. V. 61. № 13. P. 1899.
110. *Miltner H.E., Grossiord N., Lu K., Loos J., Koning C.E., Van Mele B.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 15. P. 5753.
111. *Grady B.P., Pompeo F., Shambaugh R.L., Resasco D.E.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 23. P. 5852.
112. *Li L., Li B., Hood M.A., Li C.Y.* // *Polymer.* 2009. V. 50. № 4. P. 953.
113. *Li C.Y., Li L., Cai W., Kodjie S.L., Tenneti K.K.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 9. P. 1198.
114. *Li L., Li C.Y., Ni C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 5. P. 1692.
115. *Li L., Li C.Y., Ni C., Rong L., Hsiao B.* // *Polymer.* 2007. V. 48. № 12. P. 3452.
116. *Yue J., Xu Q., Zhang Z., Chen Z.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 25. P. 8821.
117. *Zhang Z., Xu Q., Chen Z., Yue J.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 8. P. 2868.
118. *Zhang F., Zhang H., Zhang Z., Chen Z., Xu Q.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 12. P. 4519.
119. *Zheng X., Xu Q.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 29. P. 9435.
120. *He L., Zheng X., Xu Q.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 16. P. 5257.
121. *Somani R.H., Yang L., Zhu L., Hsiao B.S.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 20. P. 8587.
122. *Yang L., Somani R.H., Sics I., Hsiao B.S., Kolb R., Fruitwala H., Ong C.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 13. P. 4845.
123. *Hsiao B.S., Yang L., Somani R.H., Avila-Orta C.A., Zhu L.* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. № 11. P. 117802.
124. *Hu W., Frenkel D., Mathot V.B.F.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 19. P. 7172.
125. *Liu R.Y.F., Bernal-Lara T.E., Hiltner A., Baer E.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 18. P. 6972.
126. *Carr J.M., Langhe D.S., Ponting M.T., Hiltner A., Baer E.* // *J. Mater. Res.* 2012. V. 27. № 10. P. 1326.
127. *Liu R.Y.F., Jin Y., Hiltner A., Baer E.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2003. V. 24. P. 943.
128. *Wang H., Keum J.K., Hiltner A., Baer E., Freeman B., Rozanski A., Galeski A.* // *Science* 2009. V. 323. P. 757.
129. *Ponting M., Lin Y., Keum J.K., Hiltner A., Baer E.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 20. P. 8619.
130. *Wang H., Keum J.K., Hiltner A., Baer E.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 3359.
131. *Zhang G., Lee P.C., Jenkins S., Dooley J., Baer E.* // *Polymer.* 2014. V. 55. № 2. P. 663.
132. *Ray S.S., Okamoto M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1539.
133. *Paul D.R., Robeson L.M.* // *Polymer.* 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
134. *Messersmith P.B., Giannelis E.P.* // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. № 10. P. 1719.
135. *Messersmith P.B., Giannelis E.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 7. P. 1047.
136. *Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 05. P. 1179.
137. *Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. № 10. P. 2493.
138. *Burnside S.D., Giannelis E.P.* // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. № 9. P. 1597.
139. *Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P.* // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. № 2. P. 154.
140. *Aranda P., Ruiz-Hitzky E.* // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. № 6. P. 1395.
141. *Wu J., Lerner M.M.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 6. P. 835.
142. *Giannelis E.P.* // *Adv. Mater.* 1996. V. 8. № 1. P. 29.
143. *Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 138. P. 107.
144. *Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 12. P. 1694.
145. *Vaia R.A.* D. Th. Ithaca: Cornell Univ., 1995.
146. *Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 24. P. 8080.

147. Anastasiadis S.H., Karatasos K., Vlachos G., Manias E., Giannelis E. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 5. P. 915.
148. Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 1. P. 59.
149. Jackson C.L., McKenna G.B. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 131–133. Pt 1. P. 221.
150. Jackson C.L., McKenna G.B. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 2128.
151. Zhang J., Liu G., Jonas J. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 8. P. 3478.
152. Kremer F., Huwe A., Arndt M., Behrens P., Schwieger W. // *J. Phys., Condens. Matter.* 1999. V. 11. № 10A. P. A175.
153. Arndt M., Stannarius R., Groothues H., Hempel E., Kremer F. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 11. P. 2077.
154. Chrissopoulou K., Andrikopoulos K.S., Fotiadou S., Bolas S., Karageorgaki C., Christofilos D., Voyiatzis G.A., Anastasiadis S.H. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 9710.
155. Apel P. // *Radiat. Meas.* 2001. V. 34. № 1–6. P. 559.
156. Crawford G.P., Steele L.M., Ondris-Crawford R., Iannacchione G.S., Yeager C.J., Doane J.W., Finotello D. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 10. P. 7788.
157. Steinhart M. // *Adv. Polym. Sci.* 2008. V. P. 123.
158. Michell R.M., Lorenzo A.T., Müller A.J., Lin M.-C., Chen H.-L., Blaszczyk-Lezak I., Martín J., Mijangos C. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 3. P. 1517.
159. Michell R.M., Blaszczyk-Lezak I., Mijangos C., Müller A.J. // *Polymer.* 2013. V. 54. № 16. P. 4059.
160. Masuda H., Fukuda K. // *Science.* 1995. V. 268. P. 1466.
161. Martin C.R. // *Science.* 1994. V. 266. P. 1961.
162. Martin C.R. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1739.
163. Hulteen J.C., Martin C.R. // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1075.
164. Steinhart M., Wehrspohn R.B., Gösele U., Wendorff J.H. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 1334.
165. Steinhart M., Wendorff J.H., Greiner A., Wehrspohn R.B., Nielsch K., Schilling J., Choi J., Gösele U. // *Science.* 2002. V. 296. P. 1997.
166. Cepak V.M., Martin C.R. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 1363.
167. Wu H., Wang W., Yang H., Su Z. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 12. P. 4244.
168. Shin K., Woo E., Jeong Y.G., Kim C., Huh J., Kim K.-W. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 18. P. 6617.
169. Maiz J., Martin J., Mijangos C. // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 33. P. 12296.
170. Steinhart M., Senz S., Wehrspohn R.B., Gösele U., Wendorff J.H. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 10. P. 3646.
171. Woo E., Huh J., Jeong Y.G., Shin K. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 13. P. 136103.
172. Carvalho J.L., Dalnoki-Veress K. // *Eur. Phys. J.* 2011. V. 34. № 6. P. 1.
173. Lee K., Yu G., Woo E., Hwang S., Shin K. Freezing and Melting in Nanopores in Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes / Ed. by L.J. Dunne, G. Manos. London; New York: Springer, 2009.
174. Steinhart M., Goring P., Dernaika H., Prabhakaran M., Gösele U., Hempel E., Thurn-Albrecht T. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 027801.
175. Wu H., Su Z., Takahara A. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 11. P. 3180.
176. Hu Z., Baralia G., Bayot V., Gohy J.-F., Jonas A.M. // *Nano Lett.* 2005. V. 5. № 9. P. 1738.
177. Martín J., Mijangos C., Sanz A., Ezquerro T.A., Nogales A. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 14. P. 5395.
178. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
179. Passaglia E. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. V. 48. P. 1075.
180. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers Amsterdam; New York: Elsevier, 1996.
181. Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. Москва: Физматлит, 2005.
182. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шутов Н.А., Bakeev Н.Ф. // *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
183. Волынский А.Л., Шутов Н.А., Чеголя А.С., Bakeev Н.Ф. // *Высокомолек. соед. Б.* 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
184. Rukhlya E.G., Litmanovich E.A., Dolinnyi A.I., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 5262.
185. Volynskii A.L., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. // *Doklady Physical Chemistry.* 2012. V. 447. № 1. P. 200.
186. Yarysheva A.Y., Bagrov D.B., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 10. P. 779.
187. Yarysheva L.M., Tarasevich B.N., Bakirov A.V., Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Chvalun N.S., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Doklady Physical Chemistry.* 2014. V. 459. № 1. P. 177.
188. Wang H., Keum J.K., Hiltner A., Baer E. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 4. P. 356.
189. Zhu L., Cheng S.Z.D., Calhoun B.H., Ge Q., Quirk R.P., Thomas E.L., Hsiao B.S., Yeh F., Lotz B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 25. P. 5957.
190. Taden A., Landfester K. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 4037.
191. Zhou D., Li L., Li Y., Zhang J., Xue G. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 12. P. 4609.
192. Xue G., Wang Y., Gu X., Lu Y. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 14. P. 4016.
193. Xue G., Wang Y., Liu S., Liao Y.-T. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 12. P. 4344.
194. Bu H., Gu F., Bao L., Chen M. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 20. P. 7108.
195. Li Y., Xue G. // *Polymer.* 1999. V. 40. № 11. P. 3165.

196. *Li Y., Xue G.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 12. P. 3984.
197. *Xiao Z., Sun Q., Xue G., Yuan Z., Dai Q., Hu Y.* // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 5. P. 927.
198. *Sun Q., Fu Q., Xue G., Chen W.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 14. P. 1182.
199. *Chen L., Wang Y., Zhu X., Yan D.* // *Polym. Int.* 2004. V. 53. № 2. P. 131.
200. *Ji G., Xue G., Ma J., Dong C., Gu X.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 15. P. 3255.
201. *Ji G., Li F., Zhu W., Dai Q., Xue G., Gu X.* // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1997. V. 34. № 2. P. 369.
202. *Xue G., Wang Y., Liu S., Liao Y.-T.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 9. P. 3476.
203. *Ji G., Ni H., Wang C., Xue G., Liao Y.-T.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 7. P. 2691.
204. *Sasaki T., Yamauchi N., Irie S., Sakurai K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2005. V. 43. № 2. P. 115.
205. *Chen J., Zheng G., Xu L., Lu Y., Xue G., Yang Y., Zhang J.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 9. P. 4459.
206. *Massa M.V., Dalnoki-Veress K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. № 25. P. 255509.
207. *Massa M.V., Lee M.S.M., Dalnoki-Veress K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2005. V. 43. № 23. P. 3438.
208. *Massa M.V., Carvalho J.L., Dalnoki-Veress K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. № 24. P. 247802.
209. *Carvalho J.L., Massa M.V., Dalnoki-Veress K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2006. V. 44. № 24. P. 3448.
210. *Carvalho J.L., Dalnoki-Veress K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. № 23. P. 237801.
211. *Massa M.V., Carvalho J.L., Dalnoki-Veress K.* // *Eur. Phys. J.* 2003. V. 12. № 1. P. 111.
212. *Reneker D.H., Chun I.* // *Nanotechnology*. 1996. V. 7. № 3. P. 216.
213. *Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 1. P. 261.
214. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 17. P. 1562.
215. *Li D., Xia Y.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 14. P. 1151.
216. *Reneker D.H., Yarin A.L.* // *Polymer*. 2008. V. 49. № 10. P. 2387.
217. *Yarin A.L.* // *Polym. Adv. Tech.* 2011. V. 22. № 3. P. 310.
218. *Huang Z.-M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S.* // *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. № 15. P. 2223.
219. *Greiner A., Wendorff J.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 30. P. 5670.
220. *Feng J.J.* // *Phys. Fluids*. 2002. V. 14. № 11. P. 3912.
221. *He J.-H., Liu H.-M.* // *Nonlinear Anal.* 2005. V. 63. P. e919.
222. *Zhmayev E., Cho D., Joo Y.L.* // *Polymer*. 2010. V. 51. № 1. P. 274.
223. *Jin Y., Hiltner A., Baer E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2007. V. 45. № 10. P. 1138.
224. *Chen R., Huang D.* // *Front. Chem. China*. 2011. V. 6. № 4. P. 332.
225. *Landfester K.* // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 765.
226. *Antonietti M., Landfester K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 689.
227. *Price F.* *Nucleation in Polymer Crystallization in Nucleation* / Ed. by A.C. Zettlemoyer. New York: Marcel Dekker, 1969.
228. *Vonnegut B.* // *J. Colloid Sci.* 1948. V. 3. P. 563.
229. *Turnbull D., Cech R.E.* // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. № 8. P. 804.
230. *Pound G., La Mer V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. № 9. P. 2323.
231. *Turnbull D.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 3. P. 411.
232. *Turnbull D., Cormia R.* // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. № 3. P. 820.
233. *Cormia R.L., Price F.P., Turnbull D.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 1333.
234. *Burns J.R., Turnbull D.* // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 4021.
235. *Koutsky J., Walton A., Baer E.* // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. № 4. P. 1832.
236. *Gornick F., Ross G.S., Frolen L.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Symposia*. 1967. V. 18. № 1. P. 79.
237. *Montenegro R., Antonietti M., Mastai Y., Landfester K.* // *J. Chem. Phys.* (in press).
238. *Polymer Blends* / Ed. by C.B. Bucknall, D.R. Paul. New York; Weinheim: Wiley, 2000. V. 1–2.
239. *Arnal M.L., Matos M.E., Morales R.A., Santana O.O., Müller A.J.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 10. P. 2275.
240. *Frensch H., Harnischfeger P., Jungnickel B.J.* *Fractionated Crystallization in Incompatible Polymer Blends in Multiphase Polymers: Blends and Ionomers* / Ed. by L.A. Utracki, R.A. Weiss. Canada: Am. Chem. Soc. 1989. V. 395.
241. *Zhong G., Wang K., Zhang L., Li Z.-M., Fong H., Zhu L.* // *Polymer*. 2011. V. 52. № 24. P. 5397.
242. *Luo H., Huang Y., Wang D., Shi J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2013. V. 51. № 5. P. 376.
243. *He Y., Zhu B., Kai W., Inoue Y.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 9. P. 3337.
244. *Langhe D.S., Keum J.K., Hiltner A., Baer E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2011. V. 49. № 2. P. 159.
245. *Castillo R.V., Arnal M.L., Müller A.J., Hamley I.W., Castelletto V., Schmalz H., Abetz V.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 3. P. 879.
246. *Chen H.-L., Wu J.-C., Lin T.-L., Lin J.S.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 20. P. 6936.
247. *Röttele A., Thurn-Albrecht T., Sommer J.-U., Reiter G.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 4. P. 1257.
248. *Huang Y.-Y., Chen H.-L., Li H.-C., Lin T.-L., Lin J.S.* // *Macromolecules*. 2002. V. 36. № 2. P. 282.
249. *Huang Y.-Y., Yang C.H., Chen H.-L., Chiu F.-C., Lin T.-L., Liou W.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 2. P. 486–493.
250. *Müller A.J., Balsamo V., Arnal M.L.* // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 190. P. 1.
251. *Müller A.J., Balsamo V., Arnal M.L., Jakob T., Schmalz H., Abetz V.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 3048.

252. *Quiram D.J., Register R.A., Marchand G.R., Adamson D.H.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 4891.
253. *Michell R.M., Müller A.J., Deshayes G., Dubois P.* // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. № 6. P. 1334.
254. *Li Z., Liu R., Mai B., Wang W., Wu Q., Liang G., Gao H., Zhu F.* // *Polymer*. 2013. V. 54. № 6. P. 1663.
255. *Yin L., Hillmyer M.A.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 8. P. 3021.
256. *Suzuki Y., Duran H., Steinhart M., Butt H.-J., Floudas G.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 5. P. 1793.
257. *Floudas G., Reiter G., Lambert O., Dumas P.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7279.
258. *Floudas G., Reiter G., Lambert O., Dumas P., Yeh F.J., Chu B.* Block Crystallization in Model Triarm Star Block Copolymers with Two Crystallizable Blocks: A Time-Resolved SAXS-WAXD Study in Scattering from Polymers. New York: Am. Chem. Soc., 1999. V. 739.
259. *Jiang S., He C., Men Y., Chen X., An L., Funari S.S., Chan C.-M.* // *Eur. Phys. J. E*. 2008. V. 27. P. 357.
260. *Gedde U.W.* *Polymer Physics*. London; New York: Chapman & Hall, 1995.
261. *Tell J.L., Maris H.J.* // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. P. 5122.
262. *Sawamura S., Miyaji H., Izumi K., J. Sutton S., Miyamoto Y.* // *J. Phys. Soc. Jpn*. 1998. V. 67. № 10. P. 3338.
263. *Dalnoki-Veress K., Forrest J.A., Massa M.V., Pratt A., Williams A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. № 21. P. 2615.
264. *Ok S., Demirel A.L.* // *J. Macromol. Science, Phys.* 2003. V. 42. № 3–4. P. 611.
265. *Schönherr H., Frank C.W.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 4. P. 1199.
266. *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces/ Ed. by I.C. Sanchez.* Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
267. *Frank C.W., Rao V., Despotopoulou M.M., Pease R.F.W., Hinsberg W.D., Miller R.D., Rabolt J.F.* // *Science*. 1996. V. 273. P. 912.
268. *Despotopoulou M.M., Frank C.W., Miller R.D., Rabolt J.F.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 19. P. 6687.
269. *Despotopoulou M.M., Frank C.W., Miller R.D., Rabolt J.F.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 18. P. 5797.
270. *Kim J.H., Jang J., Zin W.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. P. 386.
271. *Wang Y., Ge S., Rafailovich M., Sokolov J., Zou Y., Ade H., Luening J., Lustiger A., Maron G.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 3319.
272. *Schönherr H., Bailey L.E., Frank C.W.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 490.
273. *Reiter G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2003. V. 41. № 16. P. 1869.
274. *Langer J.S.* // *Rev. Mod. Phys.* 1980. V. 52. P. 1.
275. *Napolitano S., Wübbenhorst M.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 18. P. 5967.
276. *Imai M., Kaji K., Kanaya T., Sakai Y.* // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. № 17. P. 12696.
277. *Ezquerria T.A., López-Cabarcos E., Hsiao B.S., Baltà-Calleja F.J.* // *Phys. Rev. E*. 1996. V. 54. № 1. P. 989.
278. *Olmsted P.D., Poon W.C.K., McLeish T.C.B., Terrill N.J., Ryan A.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. № 2. P. 373.
279. *Loo Y.-L., Register R.A., Ryan A.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 18. P. 4120.
280. *Chang L.P., Morawetz H.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 2. P. 428.
281. *Hong P.-D., Chen J.-H.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 23. P. 5809.
282. *Ding J., Xue G., Dai Q., Cheng R.* // *Polymer*. 1993. V. 34. № 15. P. 3325.
283. *Xue G., Lu Y., Shi G., Dai Q.* // *Polymer*. 1994. V. 35. № 4. P. 892.
284. *Bernazzani P., Simon S.L., Plazek D.J., Ngai K.L.* // *Eur. Phys. J. E*. 2002. V. 8. № 2. P. 201.
285. *Simon S.L., Bernazzani P., McKenna G.B.* // *Polymer*. 2003. V. 44. № 26. P. 8025.
286. *Zheng W., Simon S.L.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 10. P. 3520.