На правах рукописи

## ЕРИНА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА И АЛКАНОВ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Am

Москва 2005

Работа выполнена в Институте химической физики им Н.Н. Семенова РАН, ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им Л Я Карпова» и в группе полимеров фирмы «VEECO Metrology/Digital Instruments» (Калифорния, США)

Научный руководитель:	доктор физмат.наук, профессор Годовский Юлий Кириллович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Олейник Эдуард Федорович
	доктор химических наук, профессор Герасимов Василий Иванович
Ведущая организация:	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «14» июня 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН

Автореферат разослан «13» мая 2005 г

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук

The le

Т.А. Ладыгина

2006-4

2181149

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кристаллизация полимеров, как правило, осуществляется путем многократного складывания макромолекул, в результате чего формируется основной структурный элемент кристаллической морфологии полимеров - ламелярный кристалл Тенденция полимерной цепи к складыванию при обычных условиях кристаллизации очень сильна и полностью определяется кинетическими причинами, хотя с термодинамической точки зрения формирующиеся кристаллы являются неравновесными образованиями, состоящими из кристаллического ядра и менее упорядоченных поверхностных областей, в которых локализованы молекулярные складки различной длины и степени совершенства, проходные и концевые участки цепей. Несмотря на то, что почти за полвека исследований единичных полимерных кристаллов различными методами были выявлены основные морфологические особенности и исследованы возможные пути структурных превращений при различных внешних воздейстивях, тем не менее, до сих пор многие вопросы остаются открытыми и широко дискутируемыми Одним из фундаментальных аспектов является вопрос о молекулярных механизмах складок полимерных цепей и утолщения ламелярных кристаллов. Движущей силой этих процессов является термодинамическая метастабильность и стремление сложенных макромолекул перейти в энергетически наиболее предпочтительную полностью выпрямленную конформацию. Проведенные в последние годы исследования монодисперсных длинноцепных алканов показали, что они также способны кристаллизоваться со складыванием молекул и поэтому могут служить удобными модельными объектами для выяснения механизмов структурных перестроек в единичных кристаллах полимеров.

Значительный прогресс в исследовании структуры и свойств различных материалов на субмикронных шкалах был достигнут с внедрением и использованием метода сканирующей зондовой и, в частности, атомно-силовой микроскопии (ACM), причем полимеры были одним из первых исследованных объектов. Продолжающееся совершенствование различных режимов ACM и методик препарирования образцов резко расширило сферы применения этого метода, включая возможность проведения *in situ* структурных исследований в широком температурном интервале Сотрудничество с компанией «VEECO Metrology/Digital Instruments Group» (Калифорния, США) одним из мировых лидеров по производству приборов для зондовой сканирующей микроскопии, а также участие в разработке методических подходов и совершенствовании аксессуаров для высокотемпературного ACM модуля [1-5], позволило нам эффективно использовать современную технику для изучения структуры и поведения различных полимерных объектов на субмикронных шкалах [6-10].

Учитывая этот опыт, представлялось целесообразным при выполнении диссертационной работы использовать АСМ в качестве основного метода для детального изучения морфологии и структурных превращений в процессе отжига одиночных кристаллов ПЭ и длинноцепных алканов При этом предполагалось прояснить дискуссионные аспекты молекулярного складывания в кристаллах, механизмов разворачивания цепей и возможной перекристаллизации материала при отжиге в зависимости от природы субстрата. Кроме того, представлялось важным исследовать структуру и поведение ультратонких слоев ПЭ и алканов, т.к. изучение единичных кристаллов, имеющих толщины, не превышающие двух десятков нанометров, напрямую связано с этой областью, а также изучением особенностей структуры и закономерностей поведения полимеров на границе раздела с различными твердыми поверхностями в условиях огранитенном имольной волостали во разнось важными

3

**БИБЛИОТЕКА** C. lierepoypr 03 1005 an

являются принципиальными для получения упорядоченных ультратонких и мономолекулярных полимерных покрытий и при создании композиционных материалов, в том числе нанокомпозитов, содержащих в своем составе различные неорганические наполнители.

<u>Цель работы</u>: Сравнительное исследование структурных превращений в единичных кристаллах ПЭ и его ближайшего гомолога – монодисперсного длинноцепного алкана C<sub>390</sub>H<sub>782</sub> (C390), приготовленных на различных твердых подложках, в широком температурном интервале методом высокотемпературной АСМ. Выявление условий образования, изучение структуры и термического поведения ультратонких эпитаксиальных слоев ПЭ и алканов с различной длиной цепи на некоторых твердых субстратах.

Научная новизна. Использование высокотемпературной АСМ впервые позволило.

- Провести сравнительное исследование на субмикронных шкалах в прямом трехмерном пространстве структурных превращений в монокристаллах ПЭ и его ближайшего гомолога – длинноцепного алкана (СЗ90) на субстратах различной природы в широком температурном интервале, вплоть до области полного плавления
- 2. Показать, что в зависимости от природы субстрата реализуются два принципиально различных механизма температурной структурной эволюции при отжиге единичных кристаллов ПЭ и СЗ90 Механизм I проявляется при отжиге монокристаллов на поверхности кремния и приводит к их утопщению через образование сквозных отверстий и разворачивание молекулярных складок в направлении, перпендикулярном плоскости субстрата. Механизм II наблюдается при отжиге монокристаллов на поверхности субстрата. Механизм II наблюдается при отжиге монокристаллов на поверхности субстрата. Механизм II наблюдается при отжиге монокристаллов на поверхности графита и происходит через локальную перекристаллизацию, начинающуюся на границе «кристалл субстрат» и приводящую к переориентации молекулярных цепей на 90 градусов и дальнейшей их укладкой параллельно плоскости субстрата с образованием плоских ламелярных лент.
- 3. Исследовать процесс образования и изучить структуру и термическое поведение ультратонких (молекулярных) слоев ПЭ и алканов на графите, что дало возможность обнаружить их высокую ориентационную упорядоченность и повышенную термическую стабильность, существенно превышающую температуру плавления материала в блоке.

Практическая Показана значимость. высокая эффективность метода высокотемпературной АСМ при исследовании структурных превращений В монокристаллах и ультратонких слоях ПЭ и алканов. Полученные в работе результаты имеют принципиальное значение для понимания структурных асцектов формирования метастабильной кристаллической фазы в полимерах, её устойчивости и превращений при термических воздействиях. Использование полученных в данной работе приемов для создания ультратонких эпитаксиальных слоев с укладкой макромолекул параллельно поверхности подложки позволяет надеяться на возможность практической реализации аналогичных подходов при получении упорядоченных молекулярных термостабильных покрытий других классов полимеров для различных современных нанотехнологических применений.

<u>Личный вклад автора.</u> Автору принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, составляющих предмет диссертационной работы. Все экспериментальные данные получены при непосредственном участии автора на всех этапах работы:

,

постановки задач, экспериментального выполнения и обсуждения полученных результатов с научным руководителем.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 статей и 7 тезисов докладов (перечень приведен в конце автореферата).

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: 76<sup>th</sup> ACS Colloid & Surface Science Symposium (USA, 2002); Microscopy Meeting, MSA (Canada, 2002); "SPMP 2003" (The Netherlands, 2003); «Seeing at the nanoscale» (USA, 2003); Ш Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2004» (Россия, 2004).

<u>Структура диссертации.</u> Диссертация состоит из общей характеристики работы, обзора литературы, методической части, экспериментальных результатов и их обсуждения, общего заключения и выводов, а также списка цитированной литературы, включающего 217 наименований Диссертация изложена на 135 страницах и содержит 75 рисунков

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы состоит из двух разделов, в которых, соответственно, изложены современные представления о морфологии и структурных превращениях, происходящих при термических воздействиях в монокристаллах и ультратонких слоях полиэтилена и алканов; принципы ACM и ее возможности при исследовании морфологии и наноструктуры полимерных объектов с акцентом на новейшие достижения в области высокотемпературной ACM.

Глава 2. Методическая часть. В этой главе приведены характеристики объектов, описания процедур их подготовки для АСМ исследований, использованных методик АСМ и количественного анализа полученных изображений.

#### 2.1. Объекты исследования.

Для проведения сравнительных исследований структурных превращений при отжите монокристаллов ПЭ и н-алканов были использованы следующие материалы. Полиэтилен высокой плотности #1475 (National Bureau of Standards, США).  $M_m = 50000$ , MMP = 1.2;  $T_{un} = 135^{\circ}C$ .

Длинноцепной монодисперсный алкан  $C_{60}H_{122}$  (Sigma-Aldrich, США), в дальнейшем называемый С60.  $T_{\pi\pi} = 96^{\circ}$ С. Длина цепи в конформации транс-зигзага равна 7.4 нм. Ультрадлинноцепной монодисперсный алкан  $C_{390}H_{782}$ , в дальнейшем называемый С390 (предоставлен проф. Г. Унгаром, University of Sheffield, Великобритания).  $T_{\pi\pi} = 130^{\circ}$ С. Длина выпрямленной цепи в конформации транс-зигзага равна 49 7 нм.

#### 2.2. Характеристика субстратов.

Для выяснения влияния природы подложки на механизмы структурных преобразований при отжиге монокристаллов исследования процессов И структурирования в тонких слоях ПЭ и алканов в качестве субстратов были выбраны: Высокоориентированный пиролитический графит марки ZYA («НТ МТД», Зеленоград, Россия). Обладает высокой способностью к расслаиванию с образованием химически стойких и атомарно гладких поверхностей, идеально подходящих для АСМ применений и получения изображений с атомарным разрешением. Пластины монокристаллического используемого полупроводниковой промыпленности. кремния, в Показатель поверхностной шероховатости составляет ~1нм. Свежеприготовленная поверхность подвергается быстрому окислению с образованием оксидного слоя толщиной ~25Å. Перед нанесением полимерных объектов для проведения АСМ исследований поверхность кремния предварительно очищалась с помощью сжатого воздуха для удаления частиц пыли и не подвергалась специальной обработке для устранения оксидной пленки

## 2.3. Методики выращивания монокристаллов и получения образцов для АСМ исследований.

Единичные кристаллы ПЭ и алканов выращивали в разбавленных растворах (~0005 г/л) ксилола по методу самонуклеации Сначала суспензию нагревали при постоянном перемешивании выше температуры плавления до полного растворения вещества и затем быстро охлаждали до комнатной температуры. Далее следовала стадия повторного медленного нагрева (1 град/мин) для растворения неравновесных кристаллов, образовавшихся во время резкого переохлаждения. Оставшиеся наиболее совершенные ядра служили в качестве нуклеационных центров при последующей изотермической кристаллизации, которую проводили при 70°С в течение 24 часов



Рисунок 1 Схематичное изображение формы пирамидальных кристаллов в растворе (a, b) и коллапсировавших на субстрат с образованием плоских ламелей в форме правильного (a') и усеченного ромба (b').

Наиболее типичными формами единичных кристаллов ПЭ при кристаллизации из растворов являются полые четырехили шестигранные пирамиды с четырьмя основными (110)

(рис 1а) или двумя дополнительными (100) секторами складывания (рис 1б)

Образцы монокристаллов для ACM исследований получали путем осаждения капли ксилольной суспензии на свежеприготовленные субстраты и дальнейшего центрифугирования (1000 об/мин, 10 сек) на установке «Speedline Technologies P6204» (США) В результате этой процедуры пирамидальные кристаллы коллапсировали с образованием квазидвумерных пластин-ламелей в форме правильного или усеченного ромба (рис. 1a', б', соответственно).

Тонкие пленки и ультратонкие слон н-парафинов и ПЭ на графите получали через: 1) растекание монокристаллов при их отжиге; 2) прессование небольшого количества материала между пластинами свежерасщепленного графита, охлаждения под давлением и последующего разделения полученного «сэндвича» вдоль полимерного слоя.

#### 2.4. АСМ структурные исследования.

Все экспериментальные экспериментальные результаты были получены с помощью многорежимного сканирующего зондового микроскопа MultiMode Nanoscope<sup>TM</sup> IIIa (Veeco Metrology/Digital Instruments Group, CША) с использованием сканера, позволяющего визуализировать участки поверхности размером до 150 мкм<sup>2</sup>. Визуализацию структуры осуществляли в режиме осцилляции (Tapping Mode<sup>TM</sup>) при одновременной регистрации изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера-зонда и получения изображений поверхностного рельефа (топографии) и, так называемого, фазового изображения. Более светлый контраст на топографических изображениях соответствовал наиболее возвышенным участкам поверхности. Темный контраст на фазовых изображениях соотносился с более мягкими в механическом отношении областями образца. Для получения изображений использовали кремниевые кантилеверы с жесткостью от ~1 до ~40 Н/м при вариации резонансной частоты от 50-60 до 150-170 KΓu.

Температурные структурные исследования проводили с использованием высокотемпературного модуля к микроскопу Nanoscope<sup>TM</sup> MultiMode<sup>TM</sup>IIIa, позволяющему работать в диапазоне от комнатной температуры до  $250^{\circ}$ C с точностью измерения  $\pm 1^{\circ}$ C. Для предотвращения окисления материала температурную камеру продували гелнем C целью оптимизации силового взаимодействия между иглой и поверхностью образца сканирование проводили при различных соотношениях значений амплитуды свободных колебаний ( $A_0$ ) и рабочей амплитуды ( $A_p$ ). Так, при комнатной температуре применяли относительно мяткое силовое воздействие, когда  $A_0 = 20-30$  нм, а  $A_p = 15-20$  нм. В области предплавления образца для достижения устойчивого режима и преодоления прилипания иглы к размятченной поверхности сканирование проводили при  $A_0 = 50-60$  нм и  $A_p = 5-6$  нм.

Отжит монокристаллов ПЭ и С390 на кремнии и графите осуществляли согласно следующему протоколу. Первая фаза, начиная от комнатной температуры до 60°С, проводилась в неизотермическом режиме (инкремент 20°С). При этом образцы нагревали и выдерживали в течение 1 часа при каждой заданной температуре непосредственно в температурной камере микроскопа, а затем проводили структурные исследования *in situ* при тех же условиях После появления заметных структурных изменений температурный шаг постепенно снижали Наконец, при достижении температур, когда сканирование осложнялось прилипанием зонда к поверхности образца, отжиг проводили по схеме «нагрев – отжиг - закалка до комнатной температуры», при которой затем осуществляли сканирование Такая процедура, кроме того, позволяла «заморозить» все произошедшие структурные перестройки и зарегистрировать изменения, произошедшие в различных областях кристалла на одной и той же стадии структурной эволюции.

той же стадии структурной эволюции. Для получения количественной структурной информации изображения и анализировали с помощью следующих математических процедур программного обеспечения микроскопа MultiMode Nanoscope<sup>TM</sup> IIIa: 1) Анализ профиля поперечного сечения («Section analysis») - для определения вертикальных размеров объекта, горизонтального расстояния и угла между двумя соседними точками поверхности. 2) Построение гистограмм спектральной плотности («Power spectrum density») осуществляется на основе Фурье-преобразования для нахождения характерного размера повторяющихся структурных элементов при наличии периодических структур 3) Построение опорной плоскости («Bearing analysis») - процедура, основанная на принципах контактной механики. Используется для определения разности высот смежных областей объекта и часто применяется для оценки содержания различных компонентов в гетерогенных системах.

# Глава 3. Сравнительное исследование структурных превращений при отжиге монокристаллов ПЭ и С390 на различных субстратах.

#### 3.1. Единичный кристалл ПЭ на поверхности кремния

Исследование структурной эволюции в процессе отжига монокристалла ПЭ на кремнии проводили на примере единичной ламели (рис. 2), характеризующейся следующими морфологическими особеннностями. Кристалл высотой ~12 нм, что соответствует периоду скаладывания при 60-градусном переохлаждении, имеет форму усеченного ромба с четырьмя основными (110)- и двумя дополнительными (100)-секторами. Последние более отчетливо видны на фазовых изображениях как домены с более темным контрастом (рис. 2 б-г), что свидетельствует об их большей податливости в механическом отношении. Этот результат наглядно подтверждает идею, выдвинутую

на основе ренттеновских исследований, о менее плотной упаковке секторов (100) по сравнению с секторами (110), что является причиной их различной термической стабильности.

На топографическом и фазовом изображениях (рис. 2*a*, *b*) в центральной части ламели наблюдается ориентированная вдоль одного из направлений [110] структура извитой формы. Подобного типа дефекты являются складками, образующимися во время коллапса кристаллов при осаждении на твердый субстрат, наличие которых подтверждает их исходную пирамидальную форму в растворе. Фазовые изображения высокого разрешения (рис.2 *в*, *г*) показывают, что коллапс также явился причиной образования в секторах (100) серии периодических гребней и мелких морщин, ориентированных перпендикулярно направлению кристаллического роста в этих доменах. Кроме того, на поверхности основной ламели видны ромбовидные кристаллические наслоения различного размера, сформировавшиеся по механизму краевых винтовых дислокаций на первичном кристалле.



Рисунок 2 (а, б) - Топографическое и фазовое изображения единичного кристалла ПЭ, полученные при комнатной температуре сразу после осаждения кристалла на кремний с соответствующим профилем поперечного сечения (а'), полученным вдоль белой пунктирной линии (в, г) Разница между наиболее светлым и наиболее темным контрастом, или шкала контраста (ШК) соответствует перепаду высот в 50 нм (в, г)- Фазовые изображения всрхнего угла кристалла на границе секторов (110) и (100)

Начало первых морфологических изменений при отжиге зарегистрировано при 115°С (рис. 3а). Видно, что структурная перестройка происходит через образование пор, зарождение которых начинается, в первую очередь, на краях ламели и в местах локализации дефектов, где, очевидно молекулярная подвижность является наибольшей Изотермический отжиг при 115°C позволил зарегистрировать отдельные стадии структурных перестроек на начальном этапе (рис 3a, 6). В области, выделенной кругом, видно, что сначала происходит образование первой генерации пор, окруженных по краям едва различимыми гребнями высотой ~0.5 нм (рис. 3a), а затем в этих районах начинается интенсивное утолщение ламели (рис 36). Утолщенные области визуализируются как зоны с более светлым контрастом, где высота кристалла в среднем достигает ~ 15 нм, при этом сохраняются и области с исходной высотой (~12 нм), в которых начинается образование и развитие пор нового поколения, и дальнейшая структурная эволюция принципиально повторяет предыдущий сценарий. Очевидно, увеличение высоты кристалла, определяемое длиной ствола сложенной цепи, есть результат начавшегося процесса ее распрямления в результате термического воздействия.

При дальнейшем повышении температуры поры начинают увеличиваться во всех направлениях, при этом постепенно увеличивается и высота ламели, достигая ~25 нм при 125°С Следует особо подчеркнуть, что до этого момента кристалл еще не плавится и переупаковка цепей осуществляется в твердой фазе. Это наблюдение позволяет

прояснить один из активно дискутируемых в литературе вопросов, как происходит кристаллическая реорганизация при отжиге - в твердом состоянии или через плавление и рекристаллизацию. При 130°С зарегистрировано начала плавления, когда при сохранении внешней ромбовидной рамки кристалл теряет сплошность, дезинтегрируясь на отдельные домены неправильной формы. Визуализация при комнатной температуре показывает, что вертикальный размер в отдельных районах достигает ~ 55 нм (рис 3г).



Рисунок 3 (а,б) -Топографические изображения и соответствующие профили поперечного сечения кристалла ПЭ на поверхности кремния, полученные *in situ* в ходе изотермического отжига при 115°С с интервалом в 10 минут (ШК=50 нм), (в) после отжига при 127°С (ШК=60 нм) (г) Топографическое изображение, полученное при комнатной темпера туре, после отжига при 130°С (ШК=100 нм)

При этом между крупными островами наблюдаются более мелкие высотой ~12нм. Очевидно, что часть молекулярных цепей продолжали тенденцию к вертикальному разворачиванию в расплаве, в то время как другие в условиях повышенной молекулярной подвижности вернулись к исходным более свернутым конформациям.

Общая динамика увеличения высоты кристалла ПЭ суммирована в виде гистограмм (рис. 4*a*). Видно, что после отжига при 115°С характер распределения пиков по толщинам из унимодального становится бимодальным, где пик *L1* соответствует первоначальной высоте ламели, а *L2* – высоте утолщающихся участков.



Рисунок 4. (a) Гистограммы распределения по толицинам после изотермического отжига кристалла ПЭ при 110°C, 115°C и 120°C (б) -Зависимости изменения значений высоты складки Ll и L2m температуры в ходе всего цикла воздействия термического (B) Зависимости средневзвешенной значения высоты кристалла от времени отжига

С увеличением времени отжига наблюдается тенденция к постепенному уменьшению доли L1 и росту L2, продолжающаяся и при более высоких температурах (рис. 46). Графики зависимостей средне-взвешенных значений высоты ламели, полученных в результате интегрирования под кривыми гистограмм, подчиняются линейному закону от логарифма времени (рис 46). Такие зависимости являются типичными для изменения большого периода, измеренного методом рентгеновского рассеяния, для полимерных кристаллических стопок и пленок и свидетельствуют о том, что увеличение толщины ламели происходит небольшими порциями и достаточно однородно по всему образцу.

Таким образом, общую картину структурной эволюции при отжиге единичного кристалла линейного ПЭ на кремнии можно суммировать следующим образом Структурные перестройки, проявляющиеся в утолщении кристалла, начинаются при 115°С и происходят через образование пор. Причем до 125°С этот процесс происходит в твердой фазе, а затем через плавление и рекристаллизацию. Бимодальный характер гистограмм распределения по высотам позволяет предноложить, что для начала образования пор и инициирования процессов твердофазной переупаковки необходимо достижение определенного уровня молекулярной подвижности на начальных стадиях отжига. Продемонстрирования возможность прямой регистрации сосуществования в единичном кристалле областей с различной высотой складки и детального отслеживания преимуществом метода АСМ по сравнению с другими микроскопическим и дифракционными методами

#### 3.2. Монокристалл СЗ90 на поверхности кремния.

Предворяя описание основных результатов, отметим, что номенклатура обозначений складчатых F (от «folded») и полностью выпрямленной E (от «extended») приводится в соответствии с введенной в работе [13]. Процедура отжига единичного кристалла C390 на кремнии проводилась по схеме, аналогичной для случая отжига ПЭ. Профиль поперечного сечения ромбовидного монокристалла C390 (рис. 5*a*) свидетельствует о том, что его толщина составляет около 9,8 нм, что точно совпадает с высотой ствола пятикратно сложенной молекулы C390 в F5-конформации (49,7/5  $\cong$  9,9 нм) и свидетельствует о перпендикулярной ориентации цепей по отношению к базовым плоскостям ламели.



Рисунок 5 Топографические изображения с профилями поперечного сечения кристалла С390 на поверхности кремния (а) исходного, (б в) во время изотермического отжига при 95°С в разные моменты времени. (г) после отжига при 95°С Топографическое изображение высокого разрешения субструктуры утолщенного фронта на начальных стадиях (б')

Первые структурные изменения были зарегистрированы при  $95^{\circ}$ С (рис 56), когда на краях кристалла появился утолщенный фронт высотой ~12 1нм, визуализируемый на топографической карте в виде более светлой периферийной рамки Этот размер соответствует четырехкратному сложению молекул С390 (49.7/4 = 12.4 нм), что однозначно свидетельствует о вертикальном разворачивании цепей на один период складывания относительно плоскости субстрата и начале перехода в F4-складчатую форму. Подробное исследование субструктуры в утолщенной области показывает, что, как и в случае ПЭ, увеличение высоты кристалла начинается через образование пор в виде кратероподобных структур, окруженных возвышенными ореолами высотой 0.2-0.3 нм (рис 46<sup>°</sup>), что точно соответствует размеру кристаллографической решетки вдоль оси молекулы (0 254 нм) для н-парафинов и ПЭ. Этот результат свидетельствует о том, что первичным элементарным актом в процессе разворачивания цепи является трансляция цепи на один период идентичности вдоль оси с-. Далее появившийся утолщенный фронт со скоростью ~ 3 5 мкм/мин однородно с четырех сторон распространяется от периферии кристалла к центру, все более вовлекая в процесс перестройки энтропийно обедненные молекулы (рис. 5 $\epsilon$ ). При 105<sup>°</sup>С поры становятся сквозными, достигая поверхности субстрата, и полностью завершается переход макромолекул из F5- в F4-форму (рис 5 $\epsilon$ ).



Рисунок 6 Трехмерные топографические изображения одного из углов кристалла С390 после отжига при 100°С, ШК=50 нм (а), 122°С, ШК=50 нм (б) и 125°С, ШК=100 нм (в)

Структурные изменения, происходящие в кристалле при дальнейшем отжиге, вплоть до области плавления, наглядно демонстрируют, что высота кристалла квантуется при каждом последующем переходе на величину, кратную целому периоду складывания, что иллюстрируют трехмерные топографические изображения и соответствующие ступенчатые профили поперечного сечения одного из углов кристалла (рис 6) Так, при 115°С (рис 6а) появляются области высотой ~ 16 нм, что свидетельствует о начале перехода из F4- в F3- складчатую конформацию (49 7/3=16 7 нм) При дальнейшем повышении температуры процесс распрямления складок заметно интенсифицируется При 122°С поры объединяются, образуя кавитации неправильной формы, а высота кристалла по всей площади соответствует высоте складки в F2 форме (49 7/2=24 9 нм) (рис. 66) После отжита при 125°С появляются домены в полностью выпрямленной *E*-конформации (рис. 6*в*).

Таким образом, показано, что процесс распрямления молекулярных цепей в монокристалле монодисперсного C390 на кремнии происходит более унифицированно, по сравнению с ПЭ и реализуется путем утолщения кристалла по дискретному механизму через серию последовательных квазиустойчивых складчатых конформаций вплоть до полного распрямления молекул:  $F5 \rightarrow F4 \rightarrow F3 \rightarrow F2 \rightarrow E$ . Это является однозначным доказательством того, что разворачивание цепей C390, а, следовательно, и ПЭ на кремнии происходит в вертикальном направлении относительно плоскости субстрата.

#### 3.3. Единичный кристалл ПЭ на поверхности графита.

Морфологические особенности кристалла ПЭ (рис. 7), осажденного на графит (винтовые наслоения, гребни в секторах (100), центральная складка,), в целом, аналогичны, описанным выше для случая ПЭ на кремнии. Детальное исследование поверхностной организации верхней базовой плоскости кристалла показывает наличие гранулярной субструктуры с размерами зерен 3+8 нм в диаметре и величиной поверхностной

шероховатости ~ 185 нм (рис 7в) Визуализация гранулярной структуры является важным фактом в свете продолжающейся дискуссии о механизме складывания полимерных цепей и свидетельствует о том, что строение торцевых поверхностей кристалла, в которых находятся собственно складки цепей, далеко от упорядоченного.



Рисунок 7 (а, б) -топографические и зображения монокристалта ПЭ и его центральной части, полученные сразу после осаждения на графит (ШК=50 нм), (в) – топографическое изображение высокого разрешения субструктуры торцевой поверхности ламели (ШК= 8 нм)

Первые структурные изменения кристалла ПЭ на графите появляются при 90°С (рис. 7а-в), что на 25°C ниже, чем начало структурных перестроек при отжите ПЭ на кремнии. Вероятно, это обусловлено различной природой подложек и энергией взанмодействия на межфазной границе «полимер-субстрат» Очевидно, свежесколотая поверхность графита обладает высокой поверхностной энергией, что облегчает процессы растекания и смачивания. Кроме того, наличие решеточного совпадения графита и нормальных парафинов по одному из направлений, соответствующему расстоянию между соседними атомами углерода (0.254 нм), очевидно, модулирует поведение на межфазной границе и способствует образованию высокоупорядоченных эпитаксиальных слоев. Все эти процессы, как показывает эксперимент, не проявляются в случае кремния, поверхность которого, вероятно, пассивируется при окислении и становится низкоэнергетической. Тем не менее, на начальных стадиях отжига картина структурной эволюции кристалла ПЭ на графите, в целом, аналогична наблюдаемой при отжиге кристаллов ПЭ и С390 на кремнии, что проявляется в образовании пор и соответствует разворачиванию макромолекулярных цепей в вертикальном направлении вдоль оси с-(рис 8а-в).

Рисунок 8 Серия изображений, монокристалла ПЭ на графите, полученных посте отжига при 90°С Фазовые изображения центральной (б)) и периферийной (в) зон



Однако, начиная со 100°С структурная реорганизация проходит по механизму, кардинально отличающемуся от наблюдаемого при отжиге ПЭ на кремнии (рис. 9*a*-*в*). Из профиля поперечного сечения следует, что толщина ламели существенно уменьшается из-за начавшегося процесса растекания материала по графиту, о чем свидетельствует появление светлой игольчатой «бахромы» вокруг кристалла (рис. 9а). При этом в теле кристалла образуются фибриллоподобные тяжи шириной ~25 нм, ориентированные от центра кристалла к его периферии по направлениям [110] и [100] первоначального складывания цепей и роста кристалла в растворе (рис. 9*a*-*в*). Как следует из литературных данных, подобного типа морфология регистрировалась при отжиге изолированных единичных кристаллов и пленок ПЭ, отлитых из раствора [14]. На

12

основании рентгенографических данных было сделано заключение, что молекулярные оси в результате термического воздействия поворачиваются таким образом, что оси *а*ориентируются перпендикулярно, а оси *с*- параллельно плоскости субстрата. Такой поворот обычно наблюдается при отжиге вытянутых пленок ПЭ



Рисунок 9 Серия изображений, монокристалла ПЭ на графите, полученных посте отжига при 110°С

После отжита при 125°С происходит постепенное уменьшение общей высоты ламели и дальнейшая реорганизация в фибриллярно-ленточную морфологию по всему объему кристалла (рис. 10*a*, *b*) Термин «лента» введен для обозначения плоской протяженной структурной единицы, два размера которой (длина и пирина) существенно больше, чем третий (высота) На рис. 96 в периферийной части ламели видно, что ленты высотой ~ 3нм заполняют кристалл во высоте в несколько уровней. Следует подчеркнуть, что ширина лент и плотность их упаковки в центре ламели и на краях сильно отличаются: в центральных областях (рис 10*a*) ленты значительно уже (~28нм), чем на периферии ламели, где наблюдается существенный рост среднего поперечного размера до 36нм (рис 106). По-видимому, это является следствием распрямления цепей в плоскости параллельной плоскости графита При этом максимум на гистограммах спектральной плотности в данном случае, очевидно, тождественен величине большого периода, получаемого методом малоуглового рентгеновского рассеяния.



Рисунок 10 Фазовые изображения центральной (а,в,в') и периферийной (б) зон монокристалла ПЭ на графите, полученных при комнатной температуре после отжига при 125°С и 135°С

Отжит ПЭ кристалла при температуре 135<sup>0</sup>С, соответствующей Тпл блочного ПЭ, привел к плавлению складки в центре кристалла, а уширению ламелярных лент до ~42нм во всех шести секторах (рис. 10*в*). Сужение пика на гистограмме спектральной плотности свидетельствует о существенном структурном упорядочивании и унифицировании лент-ламелей по ширине.

Внутри кристаллических лент наблюдается еще одна интересная морфологическая особенность, заключающаяся в наличии поперечно-полосатой текстуры (рис. 10г). Видно, что полосы ориентированы перпендикулярно торцевым граням лент (направление показано пунктирными линиями) и являются границами отдельных составляющих блоков с поперечными размерами 20-30 нм. Дефектность кристаллического ядра ламелей из-за его блочно-мозаичного строения, также как вопросы о распределении отдельных сегментов по длинам являются активно дискутируемыми Полученный здесь результат отчасти снимает неопределенность в этих вопросах и свидетельствует о том, что даже перекристаллизованный материал, представляет собой сообщество из отдельных блоков-кристаллитов. Наличие неровных (гранулярных) торцевых поверхностей лент и существенное варьирование их ширины, также является доказательством нерегулярного складывания, когда даже в перекристализованном материале существуют аморфные области, локализованные в периферийных межламелярных зонах. Оценка поверхностной степени кристалличности дает величину около 71.4% (вставка на рис. 102).

Отжиг при 140°С приводит к плавлению кристалла с образованием отдельных капель в пределах первоначальной ромбовидной рамки (рис. 11*a*). Однако после охлаждения до комнатной температуры материал снова кристаллизуется с образованием ленточной морфологии. На рис 116 показана структура в центральной области кристалла Видно, что ширина ламелярных лент существенно варьируются от 25 до 63 нм. Это означает, что часть молекул в условиях молекулярной подвижности и ористирующего влияния графита продолжала разворачиваться в латеральной плоскости, а часть вернулась к более свернутым конформациям.

На (рис.11*в.г.*). показана структура после отжига монокристалла ПЭ при 145<sup>°</sup>С и последующего его охлаждения до комнатной температуры. Видно, что бо́льшая часть материала собирается в центре кристалла в виде капли высотой ~80 нм (рис 11*в*). При этом происходит и кардинальное изменение типа морфологии: ламелярные ленты перекристаллизовываются в пластинчатые ламели, стоящие на ребре по отношению к поверхности субстрата (рис. 11*г*).



Рисунок !! Топографические (а, в) и фазовые (б, г) изображения кристалла ПЭ в целом и его центральной области, полученные при комнатной температуре после отжига при 135°С и 140°С.

При этом наблюдается уменьшение их толщины, или периода складывания до ~25 нм. Полученная структура является типичной для частично кристаллических полимеров после их кристаллизации из расплава в блочном состоянии.

Таким образом, основной результат при изучении отжига ПЭ кристалла на графите состоит в выявлении особого механизма структурной переупаковки молекулярных цепей, заключающегося в возможной смене их ориентации из перпендикулярной в параллельную относительно плоскости графита. Следует особо подчеркнуть, что структурная перестройка инициируется на межфазной границе «кристалл-графит». При этом наблюдается образование ламелярных лент, ширина которых растет от ~25 нм до ~65 нм, что, по-видимому, свидетельствует о процессе постепенного разворачивания молекулярных складок в плоскости, параллельной

14

плоскости субстрата Для проверки высказанного предположения было проведено аналогичное исследование по отжигу единичного кристалла СЗ90

#### 3.4. Монокристалл СЗ90 на поверхности графита.

На фазовых изображениях, представленных на рис. 12*а-д*, показана морфологическая эволюция ромбовидного кристалла С390 в процессе его отжита на графите. Видно, что сразу после осаждения на субстрат вокруг периметра ламели наблюдается светлая «бахрома», появление которой, вероятно, связано с материалом, не встроившимся в кристалл на стадии кристаллизации в растворе. Дальнейшее распространение этого периферийного слоя обусловлено растеканием материала по графиту при увеличении температуры отжига (рис. 12*6-д*).



Рисунок 12 Фазовые изображения монокристалла C390 сразу после осаждения на графит (а) и после отжига при 95°C (б), 105°C (в), 110°C (г) и 120°C (д)

Структурная трансформация в теле кристалла, как и в случае С390 на кремнии, индуцируется на краях ламели и протекает в аналогичной манере через образование и распространение фронта. Видно, что после отжига при 85°С по периметру ламели появляется темная рамка (рис. 126), которая постепенно продвигается внутрь (рис. 126), достигая центра кристалла при 100°С (рис. 12*г*).

Однако, в отличии от отжига на кремнии, где происходило увеличение высоты ламели, обусловленное вертикальным разворачиванием цепей, в данном случае наблюдается существенное уменьшение толщины кристалла от 9 9 нм (*F5*-конформация при вертикальном ориентировании цепей) до 4 5 нм Профили поперечного сечения также свидетельствуют о появлении множественных поверхностных корругаций, отсутствующих в исходном кристалле и увеличивающихся с ростом температуры отжига.



Рисунок 13 Фазовые изображения субструктуры кристалла С390 на графите в области образовавшегося фронта исходный (а) и в ходе перестройки на начальных стадиях отжига: при 85°C (б), 100°C (в), и 105°C (г).

Подробное исследование субструктуры внутри фронта позволило зарегистрировать этапы структурной эволюции в процессе температурного воздействия, что показано на

рис 13 и 15 Появление темного контраста в области фронта связано с возникновением множественных протяженных кавитаций глубиной 3-4 нм, ориентированных в направлениях роста кристалла [110] (рис. 136) Однако видно, что внутри кавитаций и на краях кристалла материал преобразовался в ламелярные ленты шириной ~10 нм

Полученный результат свидетельствует о сохранении пятикратной свертки и подтверждает предположенную для ПЭ схему твердофазной переупаковки макромолекул на графите, предполагающую поворот кристаллографических осей с вращением вокруг оси *b*- на 90 градусов и выстраиванием молекулярных цепей параллельно плоскости субстрата, т е  $F_{5\perp} \rightarrow F_{5\parallel} = 99$  нм Упрощенная схема такой переориентации приведена на рис 14 Таким образом, на начальных стадиях отжига в кристалле одновременно сосуществуют области с исходной ориентацией цепей и области с молекулами, переориентированными на 90 градусов



Рисунок 14 Схема переориентирования молекулярных осей и переупаковки цепей из вертикального в параллельное складывание относительно плоскости графита.

Далее при повышении температуры отжига происходит трансформация в ламелярно-ленточную морфологию с последовательным увеличением ширины лент до: 12.2 нм при  $100^{\circ}$ С (рис 13*s*), 16 6 нм при  $105^{\circ}$ С (рис 13*z*), 24.4 нм при  $110^{\circ}$ С (рис 15*a*) и, наконец, 48.5 нм при  $125^{\circ}$ С (рис 15*b*), что свидетельствует о переходе в метастабильные складчатые формы с дискретным увеличением периода складывания

вплоть до полного распрямления молекул в плоскости, параллельной поверхности графита F5→F4→F3→F2→E.

Следует отметить, что при переходе в конформацию с выпрямленными цепями *E* сначала наблюдаются шевроноподобные структуры (рис 15*в*), появление которых связано с увеличением наклона цепей по отношению к торцевым граням ламели При этом угол изгиба шевронов равен 120<sup>9</sup>, что свидетельствует о модулирующей роли графита и предпочтительной ориентации цепей в соответствии с его кристаллографической симметрией.



Рисунок 15 Фазовые изображения центральной части кристалла С390 на графите, показывающие эволюцию ленточной морфологии в процессе отжига при 110°С (а), 120°С (б), 125°С (в) и 130°С (г) (д) схема, иллюстрирующая увеличения наклона цепей в ламелярных лентах при увеличении температуры отжига (сверху вниз). Тенденция к изменению ориентации цепей от перпендикулярной к скошенной, возрастающая с повышением температуры, вполне согласуется с данными, полученными при исследовании температурного поведения кристаллов коротко- и длинноцепных парафинов, и обусловлена стремлением системы к минимизации торцевой поверхностной энергии через организацию более унифицированной и плотной упаковки цепей. Действительно, увеличение  $T_{отж}$  до  $130^{\circ}$ С приводит к увеличению угла наклона цепей в лентах до  $30^{\circ}$  и соответствующему уменьшению ширины лент (рис 15z). Кроме того, профиль поперечного сечения на рис. 15z показывает, что минимальная высота отдельных ленточных ламелей составляет ~0.5 нм, что соответствует диаметру молекулы линейного ПЭ и алканов и свидетельствует о формировании мономолекулярных слоев

Таким образом, структурные превращения при отжите кристалла длинноцепного алкана действительно подтверждают, что и в ПЭ процесс разворачивания складок на графите происходит через переористацию цепей в плоскости, параллельной субстрату.

#### 4. Ультратонкие слои ПЭ и алканов на графите.

Как было показано, отжиг монокристаллов ПЭ и С390 на графите сопровождается постепенным уменьшением их высоты из-за растекания материала по поверхности субстрата с образованием ультратонких и мономолекулярных слоев (рис 12 и 16) Как упоминалось выше, движущей силой этого процесса, очевидно, является высокая поверхностиая энергия свежериготовленной поверхности графита, обеспечивающая его высокую способность к смачиванию.

Рисунок 16 Фазовые изображения периферийной зоны кристаллов ПЭ (а) и СЗ90 (б), иллюстрирующие растекание материала по графиту при нагревании с образованием ультратонких слоев



Исследования ультратонких слоев короткоцепных *н*-парафинов на графите методам АСМ показали, что их структура характеризуется наличием линейной периодичности На рис. 17 показаны структурные картины адсорбатов С<sub>18</sub>Н<sub>38</sub> (*a*) и С<sub>36</sub>H<sub>74</sub> (*b*) на графите, представляющие собой чередующиеся полосы с периодом идентичности 2 4, 4 7 и 7 5 нм Эти величины точно соответствуют длине молекулярных цепей в выпрямленной конформации транс-зигзага, что дает основание утверждать, что молекулы в слое уложены параллельно поверхности субстрата.



Рисунок 17 Линейная периодическая субструктура короткоценных алканов на графите С<sub>18</sub>Н<sub>38</sub>, (а), С<sub>36</sub>Н<sub>74</sub> (б) (изображения получены в контактной моде) Схема расположения выпрямленных ценей в ламелярных лентах (в)

При этом более светлые и широкие полосы соответствуют плотноупакованным – СН<sub>2</sub>- группам внутри цепи, а более узкие темные полосы в данном случае связывают с концевыми метильными –СН<sub>3</sub>, которые в совокупности с несколькими примыкающим к ним метиленовым группами образуют межламелярные границы, как показано на схеме (рис. 17в).

Исследования структуры и поведения адсорбатов длинноцепного алкана С60 на графите, впервые проведенные методом высокотемпературной АСМ показали, что они состоят из сообщества кристаллических доменов 3-10 нм высотой, декорирующих террасы графита (рис 18а) При этом каждый из доменов показывал четко визуализируемую периодическую структуру в виде параллельных друг другу, плотно упакованных полос, ориентированных в соответствии с сотовой симметрией графита (рис. 186). Применение контактной моды в области предплавления с целью удаления слоя материала со сканируемого участка поверхности и дальнейшего измерения высоты образовашегося «окна», дало возможность определить толщину слоя, которая составляла ~0.48 нм (рис 18в). Эта величина соответствует диаметру молекулярной цепи, что позволяет заключить, что при термическом воздействии материал хорошо растекается на графите с образованием мономолекулярного слоя.



Рисунок 18 Топографическое изображение доменов ультратонких слоев С60 на террасах графита (а) Фазовое изображение наноструктуры в трех соседних доменах С60 (б) Определение толщины ультратонкого слоя путем удаления материала в контактной моде (в) Фазовые изображения, полученные in situ, демонстрируют переориентацию ламелей в нижнем домене при нагревании от 120°C (г) до и 140°C (д)

Дальнейшие высокотемпературные исследования in situ показали, что упорядоченная ламелярная наноструктура с характерной для С60 периодичностью (7 5 нм) наблюдалась вплоть до 140°C. Примечательно также, что при постепенном повышении температуры от 100°C до 140°C происходило спонтанное кооперативное переориентирование ламелей в каком- либо из доменов в соответствии с одним из направлений решетки графита (показано стрелками на рис. 18г, д). Выше 145°C характерная структура больше не визуализировалась, однако эпитаксиальный порядок обратимо восстанавливался при понижении температуры до 140°C.

Высокотемпературные ACM исследования in situ ультрадлинноцепных нпарафинов C122, C242 и C390, молекулы которые способны складываться показали, что образование эпитаксиальных слоев на графите и их повышенная термическая стабильность являются общим явлением, свойственным алканам.

На рис. 19 показана структура тонкого слоя С390 на графите, полученного через расплав по методу, описанному в главе 2. Этот способ является еще одним подходом для получения ультратонких покрытий на твердых субстратах. Высокотемпературные ACM исследования *in-situ*, позволили визуализировать линейную структуру с периодом идентичности, соответствующим длине полностью выпрямленной молекулы С390, обладающую термической стабильностью вплоть до 180°С (рис. 19). Кроме того, это дало возможность исследовать динамику образования и трансформации линейных структурных дефектов в слое. Видно, что с повышением температуры от 130°С до 150°С кинки и шевроноподобные структуры (рис. 19*а*) исчезают и образуются прямые

ламелярные ленты (рис 196). Эта структурная трансформация происходит через наклон цепей и кооперативные сдвижки целых молекулярных блоков на полпериода ширины ламели, как показано на рис. 196'.



Рисунок 19 Фазовые изображения субструктуры ультратонких слоев С390 на графите, полученные при 130°С (а), 150°С (б, б') и 180°С (в).

Подобного типа локальные линейные дефекты, а именно, разрывы ламелярных лент на отдельные блоки, кинки, сдвижки, а также высокотемпературные перестроения и кооперативные переориентации ламелярных ансамблей были зарегистрированы и при исследовании структуры и поведения в тонких слоях ПЭ вплоть до 170°С (рис 20)



Рисунок 20 Фазовые изображения субструктуры ультратонкого слоя ПЭ на графите, демонстрирующие динамику структурных перегрупировок при повышении температуры от 140°С до 170°С

Такого рода структурные перестроения, вероятно, есть результат конкуренции двух видов взаимодействий: внури полимерного слоя и на межфазной границе «субстратмономолекулярных полимер». Образование ультратонких, вплоть ло высокоупорядоченных слоев, обладающих повышенной термической стабильностью, вероятнее всего, является следствием формирования в граничном слое мезоморфной фазы. Для ПЭ такой мезофазой, как известно, является 2D-гексагональная упаковка макромолекул, возникающая обычно при повышенных давлениях. Однако в литературе неоднократно отмечалось существование гексагональной фазы в ПЭ и при нормальном давлении: в облученных образцах, в предельно ориентированном состоянии и в сополимерах этилена с пропиленом. Для длинноцепных алканов при повышенных температурах и при нормальном давлении наблюдается переход в мезоморфную ротаторную фазу Можно предположить, что обнаруженная в данной работе повышенная термическая устойчивость структуры в ультратонких и мономолекулярных слоях является следствием формирования описанных выше мезоморфных состояний. Хотя это предположение представляется вполне вероятным, тем не менее, оно требует прямой экспериментальной проверки с использованием, например, метода электронной дифракции.

Полученные в диссертационной работе результаты позволяют отметить несколько

важных практических применений ультратонких слоев алканов и ПЭ образование высокооупорядоченных регулярных структур с периодом идентичности, равным длине выпрямленной макромолекулы позволяет использовать их в качестве природных стандартов для прецезионной латеральной калибровки пьезоэлектрических актюаторовсканеров на нанометровых шкалах; наличие высокого контраста на межламелярных границах позволяет визуализировать линейные структурные дефекты и исследовать динамику их трансформаций при различных температурах.

#### Заключение и выводы

Совокупность полученных в диссертационной работе результатов по исследованию морфологии и структурных превращений в ламелярных монокристаллах ПЭ и длинноцепных алканов при отжите в широком температурном диапазоне наглядно демонстрируют огромные возможности и преимущества метода температурной АСМ, что делает его незаменимым при структурном анализе полимеров. В частности, структуры торцевых поверхностей монокристалла ПЭ летальный анализ использованием осцилляционной моды показал наличие гранулярной структуры в кристаллических полимерах, обнаруженной ранее в работах нашей [3,5] и других [14,15] групп. Этот результат подтверждает представление о значительном разупорядочении базовых поверхностей кристаллов и нерегулярное складывании макромолекул.

ļ

ļ

Į

Данное исследование еще раз продемонстрировало, что, наряду с зондированием локальных физико-механических свойств поверхности, наиболее привлекательной в ACM является возможность получения трехмерного изображения поверхностного рельефа в прямом пространстве и проведения структурных исследований *in situ* в широком температурном диапазоне на субмикронных шкалах. Однако следует особо подчеркнуть, что перенос результатов, полученных в условиях ограниченного пространства (confined geometry) на ультратонких полимерных объектах, к которым относятся и монокристаллы, на макрошкалы должен осуществляться с осторожностью из-за ограничивающей роли поверхности и влияния природы субстрата на процессы упорядочения и кристаллизации. В то же время, ультратонкие слои являются важными самостостоятельными объектами во многих современных нанотехнологических применениях и, с этой точки зрения, значение структурных ACM исследований трудно переоденить.

Детальное сравнительное изучение структурных превращений при отжите ламелярных кристаллов ПЭ и длинноцепных алканов на твердых субстратах с различной природой поверхности, давшее возможность визуализировать общий характер, тонкие детали и динамику структурных перестроек в монокристаллах и ультратонких слоях, позволило наглядно и убедительно продемонстрировать, что:

1. Несмотря на сходство исходной структуры кристаллов, их термическая перестройка различается принципиально При отжиге кристаллы С390 претерпевают структурную трансформацию макромолекул из исходной складчатой формы (F5) к полностью выпрямленной конформации (E) через серию дискретных переходов: F5→F4→F3→F2→E. Разворачивание макромолекул в единичном кристалле ПЭ происходит только частично путем постепенного и непрерывного увеличения размера складки, определяемой температурой отжига.

2. В зависимости от природы субстрата реализуются два принципиально различных механизма температурной структурной эволюции монокристаллов. Механизм I проявляется при отжиге на поверхности кремния и приводит к утолщению кристаллов через образование сквозных отверстий и разворачивание молекулярных складок в

20

направлении, перпендикулярном поверхности субстрата Механизм II наблюдается при отжиге на поверхности *графита* и происходит через локальную перекристаллизацию в объеме кристалла, начинающуюся на границе «кристалл - субстрат» и приводящую к повороту молекулярных цепей на 90 градусов параллельно плоскости графита с образованием плоских ламелярных лент.

3. Для широкого набора н-алканов и ПЭ высокоэнергетическая атомарно гладкая поверхность графита инициируст формирование ультратонких (вплоть πо мономолекулярных) слоев с четко выраженной эпитаксиальной ламелярной наноструктурой, термическая устойчивость которой на несколько десятков градусов превышает температуру плавления материала в блочном состоянии Высказано предположение, что повышенная термическая устойчивость таких слоев обусловлена переходом кристаллической фазы в условиях жестких пространственных ограничений в мезоморфную фазу.

#### Список публикаций по теме диссертации

- 1. Magonov S.N., Yerina N.A. High-temperature atomic force microscopy of normal alkane  $C_{60}H_{122}$  films on graphite //Langmuir. 2002. V.19. P.500.
- Magonov S.N., Yerina N.A., Ungar G., Reneker D.H., Ivanov D.A. Chain unfolding in single crystals of ultralong alkane C<sub>390</sub>H<sub>782</sub> and polyethylene. an atomic force microscopy study //Macromolecules. 2003. V.36. P.5637.
- 3. Мединцева Т.И., Древаль В.И., Ерина Н.А., Прут Э.В. Реологическое поведение термопластичных эластомеров на основе этилен-пропилен-диенового сополимера и изотактического полипропилена //Высокомолек соед. 2003. А45 №12 С. 2032-2039.
- Magonov S.N., Yerina N.A. Visualization of nanostructures with atomic force microscopy. Chapter 4 in «Handbook of microscopy for nanotechnology». N. Yao, Z. L. Wang (Eds.), Kluwer Academic Publishers and Tsinhua University Press. 2004. pp. 113-155.
- 5. Magonov S.N., Yerina N.A., Godovsky Yu.K., Reneker D.H. Annealing and recrystallisation of single crystals of PE on graphite: An atomic force microscopy study //J. Macromol. Sci. Phys. 2005 (принято в печать).
- 6. Ерина Н.А., Магонов С.Н., Унгар Г, Иванов Д.А. «Исследование разворачивания цепей в единичных кристаллах полиэтилена ультрадлинноцепных алканах методом атомно-силовой микроскопии». Тезисы устных и постерных докладов Т 1 С 175 III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2004». 2004. 27 янв-1 февр Москва, Россия.
- Магонов С.Н., Ерина Н.А., Унгар Г., Иванов Д.А.. «Визуализация молекулярного упорядочения в слоях алканов на различных субстратах с помощью высокотемпературной атомно-силовой микроскопии». Тезисы устных и постерных докладов. Т.1. С.262. Ш Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2004» 2004. 27 янв-1 февр. Москва, Россия.
- Magonov S.N., Yerina N.A., Moeller M. «Visualization of alkanes and fluoroalkanes selfassemblies with AFM». Materials of 76<sup>th</sup> ACS Colloid & Surface Science Symposium. 2002. June 23-26. Ann Arbor. Michigan, USA.
- 9. Magonov S. N., Yerina N.A. «Atomic force microscopy of polymers: from sample preparation to image analysis». Materials of Microscopy Meeting, MSA. 2002. Quebec, Canada.
- 10. Ivanov D.A., Dubreui N., Hocquet S., Koch M.H.J., Ungar G., Yerina N.A., Magonov S.N. «Studying of the metastable thermodynamics of macromolecular crystals with variable

temperature AFM». Materials of "SPMP 2003". 2003. July 15-18. Rolduc, The Netherlands.

- 11. Magonov S.N., Yerina N.A., Schmitt C. «Atomic force microscopy imaging of polymer samples at non-ambient conditions». Materials of "SPMP 2003". 2003. July 15-18, Rolduc, The Netherlands.
- 12 Magonov S N, Yerina N A., Ivanov D A «Visualization of chain unfolding in single crystals of polyethylene on selected substrates with atomic force microscopy» Materials of conference «Seeing at the nanoscale» I 2003 August 24-27 Santa Barbara, CA, USA

#### Список цитированной литературы

- 1. Magonov S.N., Godovsky Yu.K. «Atomic force microscopy of polymers: Studies of thermal phase transitions» Application note N 26. Digital Instruments. 1998.
- 2. Magonov S.N., Godovsky Yu.K. AFM characterization of phase transitions in polymers //American Laboratory. 1998. V.30. N 22. P.15.
- 3. Magonov S.N., Godovsky Yu.K. Vizualization of granular nanostructure in crystalline polymers by AFM //American Laboratory. 1999. V.31. N 4. P.52.

ł

- 4. Godovsky Yu.K., Magonov S.N. AFM visualization of morphology and nanostructure of ultrathin layers of polyethylene during melting and crystallization //Langmuir. 2000. V.16. N7. P.3549.
- Yerina N.A., Godovsky Yu.K., Magonov S.N., Ivanov D.A. «High-Temperature AFM of Morphology and Lamellar Structure of Melt-Crystallized Syndiotactic Polystyrene». 2<sup>nd</sup> International Conference on Scanning Probe Microscopy of Polymers. 2001. 23-26 July, Weingarten, Germany.
- 6. Yerina N., Magonov S. Atomic force microscopy in analysis of rubber materials //Rubber Chem. Techn. 2003. V.76. №.4, P.846.
- 7. Скачкова В.К., Ерина Н.А., Чепель Л.М., Прут Э.В. Термоокислительная стабильность и морфология смесей полипропилена, каучуков и парафинового масла //Высокомолек. соед 2003. А45. №12. С.2040.
- Дубникова ИЛ, Кедрина Н.Ф, Соловьева АБ., Тимофеева ВА., Рожкова НН, Ерина НА, Зархина Т.С. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства полипропилена //Высокомолек. соед. 2003. А45. N3. С 468.
- 9. А Б Соловьева, В.А. Тимофеева, Н.А. Ерина, Г.В. Встовский, А.В. Кривандин, О В Шаталова, Б.В. Мчедлищвили, С.Ф. Тимашев Особенности формирования структуры трековых мембран по данным атомно-силовой микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей //Коллоидный журнал 2005. Т. 67. №2.. N. С. 248
- 10. Анохин Д.В., Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Годовский Ю.К., Назаренко С.Н., Иванов Д.А., Ерина Н.А., Магонов С.Н. Влияние условий кристаллизации на структуру и теплофизическое поведение синдиотактического полистирола //Высокомолек соед 2005. А47. N9.
- 11. Ungar G., Stejny J., Keller A., Bidd I., Whiting M.C. The crystallization of ultralong nparaffins: the onset of chain folding //Science. 1985. V. 29. PP. 386-389.
- 12. Keller A., Basset D.C. Complimentary light and electron microscope investigation of the habit and structure of crystals with particular reference to long chain compounds //J. Royal Micr. Soc. 1960. V.79. P.243.
- 13. Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystalline layer and lamellar crystallites //Eur. Phys. J. 2000. V.E3. P.165.
- 14. Loos J., Thune P.C., Lemstra P.J., Niemantsverdriet J.W. Polymerization and crystallization of polyethylene jn a flat model catalysts //Macromolecules. 1999. V.32. P.8910.

Принято к исполнению 11/05/2005 Исполнено 12/05/2005

,

ł

٩,

Заказ № 849 Тираж: 100 экз..

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900 Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93 (095) 747-64-70 www.autoreferat.ru

tom

# # -8907

РНБ Русский фонд

<u>2006-4</u> 15484