

HALINA KACZMAREK<sup>1)</sup>, RYSZARD CZAJKA<sup>2)</sup>, MAREK NOWICKI<sup>2)</sup>, DAGMARA OŁDAK<sup>1)</sup>

## Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM)

### Cz. I. PODSTAWY AFM I JEJ ZASTOSOWANIE W BADANIACH MORFOLOGII POLIMERÓW

POLYMER STUDIES USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM). Part I. PRINCIPLES OF AFM AND ITS APPLICATION IN POLYMER MORPHOLOGY INVESTIGATIONS

**Summary** — On the basis of recent literature data the principles of Atomic Force Microscopy (AFM) and progress in the development of this technique have been reported. Its advantages and shortcomings as well as the possibilities it creates have also been discussed. Application of AFM method for geometric structure of polymer surface determining as well as determining of surface roughness and morphology of polymer blends and copolymers. AFM is especially useful for investigation of the surface defects, impurities, wettability, polymer miscibility, phase separation, selforganized structures and molecular interactions. Owing to AFM the influence of polymer surface morphology on the polymer properties (in nanometer scale) can be estimated.

**Key words:** Atomic Force Microscopy (AFM), nanostructures, geometric structure of polymer surface, roughness, polymer blends, morphology, copolymer structure.

Właściwości wyrobów polimerowych zależą w dużym stopniu od geometrycznej struktury powierzchni próbek, dlatego ważne jest jej dokładne badanie. W niektórych specjalnych zastosowaniach polimerów (np. w elektronice lub medycynie) określenie tej struktury w skali milimetrów lub nawet mikrometrów jest niewystarczające, albowiem wzrastające wymagania techniczne powodują konieczność obserwowania coraz mniejszych jej szczegółów. Możliwość badania próbek w skali nanometrów stwarzają szybko rozwijające się metody skaningowej mikroskopii tunelowej (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) i mikroskopii sił atomowych (*Atomic Force Microscopy*, AFM) zwane ogólnie skaningową mikroskopią próbkującą (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) [1—11]. Technika STM można badać wyłącznie substancje przewodzące prąd elektryczny (wielkością mierzona jest prąd tunelowy płynący z ostrza pomiarowego przez barierę do próbki), zatem jej wykorzystanie w fizykochemii polimerów jest ograniczone. Natomiast w technice AFM mierzy się różnego typu siły oddziaływań międzyatomowych (lub międzycząsteczkowych)

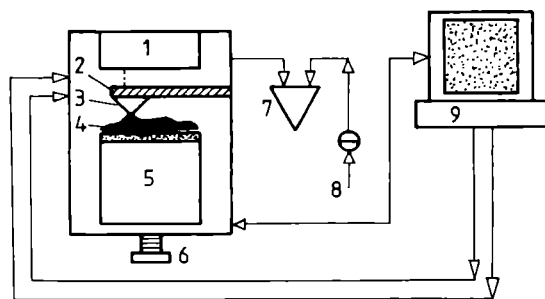
w układzie próbka/ostrze, stąd zakres jej stosowania jest bardzo szeroki. Metoda AFM jest doskonałym i coraz powszechniej stosowanym narzędziem fizyków, chemików i biologów, gdyż pozwala na badanie bardzo szerokiego wachlarza obiektów, mianowicie przewodników, izolatorów, związków nieorganicznych i organicznych, polimerów syntetycznych, biopolimerów oraz żywych tkanek *in vivo* [12—15]. Ponadto metoda ta nie wymaga specjalnego przygotowywania próbek — napylenia, stabilizowania, barwienia lub cięcia na bardzo cienkie skrawki — niezbędnego w przypadku skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM i TEM). Badania metodą AFM można wykonywać w atmosferze powietrza lub dowolnego gazu, pod zmniejszonym ciśnieniem, a także w cieczach. Kolejną jej zaletą jest uzyskiwanie obrazów trójwymiarowych o bardzo dużej zdolności rozdzielczej. Jest ona przeznaczona głównie do badań powierzchni rozmaitych substancji, można jednak za jej pomocą obserwować także budowę wewnętrzną próbek na ich przelomach lub przekrojach.

#### ZASADY DZIAŁANIA AFM

Zasada działania mikroskopu AFM (rys. 1) polega na pomiarze sił oddziaływania podczas przemieszczania (skanowania) powierzchni próbki za pomocą cienkiego os-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, Instytut Fizyki, ul. Nieszawska 13A, 61-022 Poznań.



Rys. 1. Schemat mikroskopu AFM: 1 — czujnik ugięcia dźwigni, 2 — dźwignia, 3 — ostrze pomiarowe, 4 — próbka, 5 — skaner piezoelektryczny, 6 — zbliżenie wstępne, 7 — układ sprzężenia zwrotnego, 8 — wartość siły odniesienia, 9 — komputer

Fig. 1. Scheme of Atomic Force Microscope: 1 — displacement sensor, 2 — cantilever, 3 — tip, 4 — sample, 5 — piezoelectric scanner, 6 — coarse positioner, 7 — feedback amplifier, 8 — preset value of the force, 9 — computer

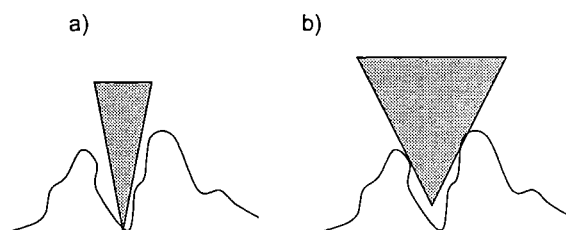
trza pomiarowego, zwanego też sondą [1—4] lub w trakcie przesuwania próbki pod unieruchomionym ostrzem. Umożliwia to „obrazowanie” profilu powierzchni (*height imaging*) substancji badanej z atomową rozdzielczością (rozdzielczość w płaszczyźnie *xy* wynosi 0,1 nm, w kierunku osi *z* nawet 0,01 nm). Ostrze, wykonane z odpowiednio twardego materiału (diamentu, krzemu, tlenku krzemu, azotku krzemu), jest przymocowane do dźwigni połączonej z elementami piezoelektrycznymi [16] o bardzo dużej wrażliwości na zmianę położenia. Jak wiadomo, substancje piezoelektryczne przetwarzają napięcia oraz impulsy mechaniczne w elektryczne i odwrotnie, co jest wykorzystywane w precyzyjnych urządzeniach pomiarowych. Oparty na tej zasadzie tzw. skaner piezoelektryczny stanowi kluczowy element omawianego aparatu. Dźwignia z przytwierdzonym ostrzem działa jak delikatna sprężyna; stałe sprężystości oferowanych na rynku dźwigni wynoszą 0,01—50 N/m [12]. Spowodowana oddziaływaniem z próbka zmiana położenia dźwigni jest rejestrowana za pomocą precyzyjnego czujnika. Odbywa się to np. w wyniku pomiaru odchylenia promieniowania laserowego odbitego od powierzchni dźwigni za pomocą czterosegmentowej fotodiody, która pozwala na rejestrowanie ruchu dźwigni w kierunkach trzech wzajemnie prostopadłych osi [5]. Pomiar bocznego skręcenia dźwigni umożliwia wyznaczenie sił tarcia między próbka a materiałem, z którego wykonane jest ostrze.

Elektroniczny system zbierania danych przekształca wartości ugięcia dźwigni na wartości siły, a następnie na trójwymiarowy obraz topograficzny badanej próbki. Często, w celu przedstawienia różnic poziomów na płaskim obrazie, stosuje się dodatkową skalę odcieni szarości lub wybranego koloru odpowiadającą wysokości poszczególnych punktów powierzchni (czyli skalę obrazującą oś *z*).

Badana próbka jest umieszczana (przyklejana) na odpowiednim podłożu, którym może być szkło lub metal.

Do kalibrowania wszystkich mikroskopów SPM (AFM i STM) stosuje się pirolityczny grafit o dużym stopniu uporządkowania (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) lub mikę. Struktura tych substancji jest dobrze znana, a stałe sieciowe są dokładnie wyznaczone.

Zdolność rozdzielcza aparatu zależy w dużym stopniu od kształtu ostrza pomiarowego. W praktyce najczęściej stosuje się ostrza w kształcie piramidy, lecz także stożkowe, hiperboidalne, paraboliczne [17] lub zakończone nanorurkami węglowymi [18]. Mniejszy kąt między ściankami piramidy pozwala na uzyskanie większej zdolności rozdzielczej (rys. 2). Idealem są ostrza zakończone pojedynczym atomem, co ze względu na występowanie różnych defektów w strukturze materiału nie jest łatwe do osiągnięcia.



Rys. 2. Poglądowa ilustracja wpływu kąta ostrza w kształcie piramidy na zdolność rozdzielczą mikroskopu AFM

Fig. 2. Illustration of the effect of angle of pyramid shaped tip on AFM microscope resolution

Mikroskop AFM na ogół pracuje w jednym z następujących systemów [4, 11—14]:

— kontaktowym (*contact mode*, CM), w którym ostrze pomiarowe podczas skanowania naciska na powierzchnię próbki z określoną siłą rzędu  $10^{-7}$ — $10^{-11}$  N;

— bezkontaktowym (*noncontact mode*, NCM), w którym ostrze znajduje się w określonej odległości od badanej powierzchni;

— oscylacyjnym (*intermittent mode*, *tapping mode*, TM), zwanym też systemem dynamicznym (*Dynamic Force Microscopy*, DFM), w którym ostrze dotyka powierzchni próbki z określoną częstotliwością.

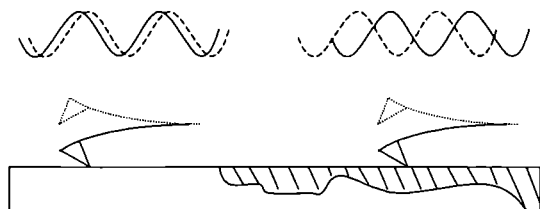
Jeżeli ostrze pracuje w bezpośrednim kontakcie z badaną próbka (CM), to dominują oddziaływania odpychające krótkiego zasięgu, natomiast w przypadku odalenia ostrza od powierzchni bada się siły przyciągające dalekiego zasięgu (magnetyczne, elektrostatyczne bądź van der Waalsa). W systemie tym istnieje niebezpieczeństwo uszkodzenia powierzchni próbki, które jest zmniejszone w systemie TM, a całkowicie wyeliminowane w NCM. W przypadku badania substancji miękkich i elastycznych (takimi są często polimery) systemy NCM i TM dają więc lepsze rezultaty.

Zmiana wartości siły przyłożonej do ostrza pomiarowego pozwala na obrazowanie warstw powierzchni-

wych na różnej głębokości. Stosowanie bardzo słabego nacisku sondy daje obraz zewnętrznych warstw, podczas gdy jego zwiększanie ujawnia szczegóły struktury warstw powierzchniowych położonych nieco głębiej [15].

Ruch pionowy ostrza jest kontrolowany automatycznie za pomocą układu sprzężenia zwrotnego, który pozwala na utrzymywanie zadanego odchylenia dźwigni (w systemie CM) lub stałej odległości ostrze—próbka (w systemie NCM). Zapobiega to zderzeniom ostrza z powierzchnią próbki i jej mechanicznym uszkodzeniom.

Oprócz typowego profilu powierzchni, uzyskiwane go w analogiczny sposób jak w znanych wcześniej profilometrach (lecz w innej skali), metoda AFM pozwala na obrazowanie powierzchni na podstawie pomiaru zmiany fazy (tzw. *Phase Imaging* lub *Phase Detection Microscopy*, PDM) lub zmiany amplitudy (*Amplitude Imaging*) promieniowania laserowego użytego do detekcji ugięcia dźwigni pomiarowej (rys. 3). Strumień promieniowania



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie obrazowania materiału niejednorodnego wykorzystujące zmianę fazy drgającego ostrza: linia ciągła — faza wyjściowa, linia przerywana — zmiana fazy po kontakcie ostrza z próbką

Fig. 3. Schematic presentation of heterogeneous material imaging by oscillating tip phase change: full line — input phase, dashed line — phase change after the tip and sample contact

odbijający się od dwóch różniących się jakościowo fragmentów powierzchni danej próbki ulega przesunięciu fazowemu w odmiennym stopniu. Jest ono rejestrowane i elektronicznie transformowane na obraz. Oprócz fazy promieniowania zmienia się również amplituda jego fali, co może także posłużyć do obrazowania niejednorodnej, lecz zupełnie płaskiej powierzchni. Czułość metody wykorzystującej zmianę fazy jest bardzo duża; uzyskuje się ponadto lepszy kontrast i można zaobserwować więcej szczegółów struktury. Często rejestruje się równocześnie profil powierzchni i PDM.

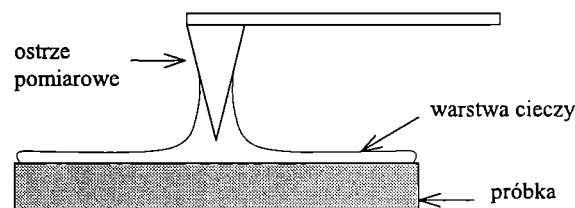
Pewną modyfikacją AFM stanowi mikroskopia modulacji sił (*Force Modulation Microscopy*, FFM), w której wielkością zmienną jest amplituda drgań dźwigni pomiarowej [7]; pozwala ona na czuły pomiar zmian właściwości mechanicznych próbek.

Ze względu na konieczność pomiaru często bardzo małych zmian położenia dźwigni lub próbki, ważne jest maksymalne zredukowanie wszelkich drgań zewnętrz-

nych. Dlatego też aparat powinien być usytuowany na najniższych kondygnacjach budynku (np. w piwnicy) oraz na izolowanym podłożu bądź zawieszany na gumowych linach lub amortyzujących sprężynach.

Przyczyną występowania błędów w obrazach AFM może być też zmienna temperatura podczas pomiaru, co z kolei można wyeliminować używając do budowy głowic mikroskopu elementów piezoceramicznych w kształcie rurek [5] lub stosując ostrza pomiarowe wykonane z materiału o bardzo małym współczynniku rozszerzalności termicznej (np. z inwaru czyli stopu Fe, Ni, Si i C).

Jeszcze jednym czynnikiem wpływającym na wartości mierzone metodą AFM, a zatem i na obraz, są siły kapilarne [10]. Powierzchnia próbki (o ile nie była ona specjalnie oczyszczana i osuszana) jest zawsze pokryta cienką monowarstewką zanieczyszczeń powietrza (np. wody). Zaadsorbowane na powierzchni próbki cząsteczki zanieczyszczeń oddziałują z ostrzem pomiarowym i tworzą menisk cieczy (rys. 4). Siły kapilarne powodują powstanie „mostka” cieczy pomiędzy ostrzem i próbką jeszcze przed osiągnięciem bezpośredniego kontaktu. Zjawiska tego można uniknąć wykonując pomiary w atmosferze bezwodnego azotu, w próżni lub w środowisku cieczy.

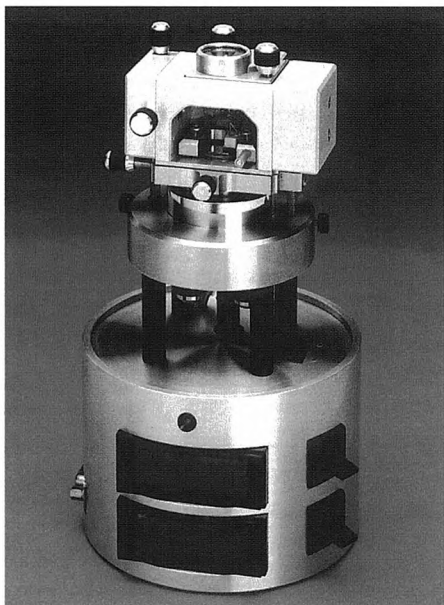


Rys. 4. Menisk cieczy („mostek”) powstający pomiędzy ostrzem pomiarowym, a wilgotną (zanieczyszczoną) powierzchnią próbki

Fig. 4. Meniscus of a liquid („bridge”) occurring between the tip and wet (contaminated) sample surface

Technika AFM liczy zaledwie 15 lat, pierwszy mikroskop AFM został skonstruowany w 1986 roku przez G. Binniga, C. F. Quate'a i C. Gerbera na Uniwersytecie Standforda w Kalifornii, po uzyskaniu przez G. Binniga i H. Rohrera Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki za skonstruowanie STM [19]. Obecnie na świecie (USA, Niemcy, Rosja, Japonia, Dania, Szwajcaria) istnieje wiele firm produkujących mikroskopy tego typu.

Niektóre z spośród nich łączą AFM i STM w jednym aparacie. Mimo szerokiej oferty handlowych mikroskopów AFM, ich cena wciąż jeszcze jest wysoka, zatem w niektórych pracach badawczych wykorzystuje się mikroskopy AFM własnej konstrukcji. Przykład popularnego mikroskopu SPM pozwalającego na pomiar wielu cech próbek przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Skaningowy mikroskop próbkujący „NanoScope® MultiMode™” produkcji firmy Digital Instruments, pozwalający na pomiar topografii, elastyczności, tarcia, adhezji, pola magnetycznego i elektrycznego (dzięki uprzejmości Digital Instruments, Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA, USA)

Fig. 5. Scanning Probe Microscope „NanoScope®” „Multi-Mode™”, produced by Digital Instruments, allowing to measure the topography, elasticity, friction, adhesion, magnetic and electrical fields (thanks to courtesy of Digital Instruments, Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA, USA)

#### PRAKTYCZNE KIERUNKI WYKORZYSTYWANIA METODY AFM DO BADAŃ POLIMERÓW

##### Chropowość powierzchni

AFM jest metodą bardzo przydatną do określania chropowości powierzchni materiałów, którą najczęściej wyraża się jako [4, 20]:

— Średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowości ( $R_a$ ), stanowiące średnią arytmetyczną wartość bezwzględnych odchyżeń profilu, od linii średniej w przedziale odcinka elementarnego  $l$ :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (1)$$

gdzie:  $y(x)$  — równanie profilu chropowości;  $R_a$  może być też wyrażone jako stosunek całkowitego pola powierzchni próbki ( $P_1$ ) do odpowiadającej jej powierzchni płaskiej ( $P_2$ ) o wymiarach  $L_x$  i  $L_y$ :

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (2)$$

niekiedy chropowość powierzchni jest wyrażana w procentach jako:

$$\left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

— Średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowości ( $R_q$  lub RMS — *Root-mean Square Roughness*)

$$R_q = \left[ \frac{\sum_i (Z_i - Z_{avg})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (4)$$

gdzie:  $Z_i$  — odległość  $i$ -tego punktu od średniego poziomu  $Z_{avg}$ ,  $N$  — liczba punktów pomiarowych.

Chropowość powierzchni warunkują m.in. wartości sił adhezji i tarcia, a także podatność na reakcje chemiczne, np. utlenianie, gdyż bardzo rozwinięta powierzchnia (o dużej chropowości) umożliwia swobodny dostęp reagentów (np. tlenu) do miejsc aktywnych.

Przykładem badań chropowości powierzchni może być praca Pereza i Langa [21] dotycząca lateksów PBMA. Zaobserwowali oni bardzo regularne, heksagonalne uporządkowanie struktury i jednorodny rozkład wymiarów cząstek lateksu. Uzyskane obrazy próbek PBMA porównywano z obrazami próbek poddanych odprężaniu w temp. 70°C (powyżej temperatury zeszklenia). Stwierdzono, że z przedłużaniem czasu ogrzewania błonki PBMA stawały się coraz bardziej płaskie; na podstawie rozważań teoretycznych zjawisko to wytłumaczono wpływem energii międzyfazowej polimer/powietrze na deformację powierzchni.

Badania chropowości powierzchni na podstawie pomiarów AFM są często weryfikowane innymi metodami. W przypadku polieteroimidu uzyskano dobrą zgodność wyników AFM i rozpraszania lub odbicia promieniowania rentgenowskiego [22]. Inni autorzy [23, 24] otrzymali natomiast zbieżne dane dotyczące chropowości warstw polisiloksanowych uzyskane metodą AFM i elipsometryczną.

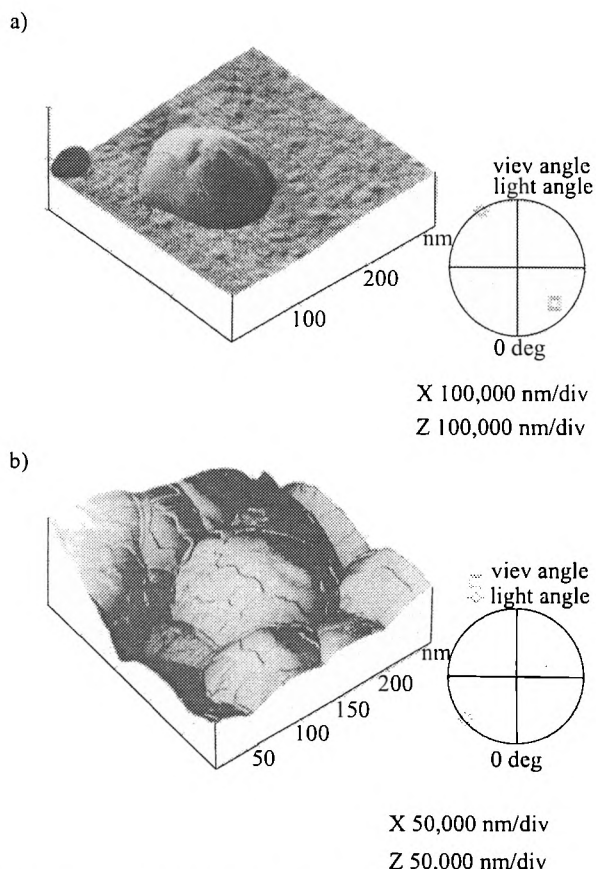
##### Struktura powierzchni polimerów

Dzięki dużej zdolności rozdzielczej metody AFM można obserwować kształty nawet pojedynczych makrocząstek oraz ich agregację i uporządkowanie.

W pracy Chena [25] przedstawiono zdjęcia AFM pojedynczych makrocząstek PMMA, przybierających kuliste kształty kłębka. Takie izolowane makrocząsteczki otrzymano na podłożu z miki w wyniku nanoszenia rozcieńczonego aerozolu polimeru. Stwierdzono, że wymiary kłębków nie zależą od rodzaju rozpuszczalnika, natomiast zgodnie z przewidywaniami, zwiększają się ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

Kształty makrocząstek i stopień agregacji poliipirolu (PPY) opisali Miksa i wsp. [26]. Rysunek 6a przedstawia makrocząsteczkę PPY o kulistym kształcie osadzoną na immobilizowanym podłożu krzemu; jej powierzchnia jest gładka, a średnica wynosi ok. 100 nm. W obecności poliakroleiny (rys. 6b) cząsteczki PPY tworzą agregaty, lecz ich powierzchnia nie jest już gładka. Skupiska te pokryte są monowarstwą poliakroleiny grubości ok. 1,6 nm. Jest to typowy układ powłokowo/rdzeniowy. Na podstawie zdjęć AFM przedyskutowano zmiany oddziaływań elektrostatycznych obu poli-

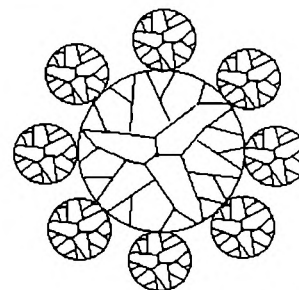
merów oraz procesy absorpcji i desorpcji przebiegające w układzie.



Rys. 6. Obraz mikroskopowy AFM cząstek lateksu polipiroolu (a) i agregatu powłokowo/rdzeniowego polipiroolu z akroleiną (b) na podłożu kwarcowym (przedruk z [26] za zgodą Steinkopff Verlag)

Fig. 6. AFM image of polypyrrole latex particle (a) and polypyrrole core/polyacrolein shell aggregate (b) on quartz base (reprinted from [26] with permission of Steinkopff Verlag)

Praca [27] poświęcona poliamidoaminie w postaci tekto-dendrymeru o specyficznej, dobrze znanej budowie typu powłokowo/rdzeniowego pozwoliła na wyznaczenie dokładnych wymiarów pojedynczych makrocząstek w zależności od liczby generacji. Jak widać na rys. 7, duży, centralny dendrymer jest otoczony mniejszymi kulistymi dendrymerami połączonymi z nim wiązaniami kowalencyjnymi. Znajomość wymiarów takiej makrocząsteczki przybierającej na płaskim podłożu regularny kształt czaszy pozwoliła na obliczenie jej objętości, a następnie — na podstawie znanej gęstości — również ciężaru cząsteczkowego. Uzyskane z tych obliczeń wartości średnich ciężarów cząsteczkowych, porównane z wartościami otrzymanymi metodami MALDI-TOF MS i elektroforezy w żelu poliakrylamidowym potwierdzają dobrą dokładność metody AFM.

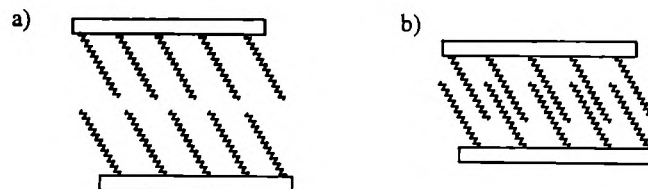


Rys. 7. Struktura powłokowo/rdzeniowa tekto-dendrymeru poliamidoaminy [27]

Fig. 7. Core/shell structure of polyamidoamine tecto-dendri-mer [27]

Inne interesujące wyniki badań metodą AFM polimerów powłokowo/rdzeniowych można znaleźć w pracach [28—33].

Metodą AFM zbadano też strukturę powierzchniową polimerów o charakterze amfolytycznym [34]. Polymer o częściowo usieciowanych hydrofilowych łańcuchach zbudowanych z jednostek etylodiaminoepichlorydyny zawierających hydrofobowe (stearoilowe) podstawniki boczne wykazywał tendencję do samorzutnego porządkowania powierzchni w zależności od szybkości odparowywania rozpuszczalnika (rys. 8). Podczas powolnego otrzymywania warstw (odparowywanie w atmosferze nasyconej parami rozpuszczalnika) następowało tworzenie się trwałej struktury tarasowej z wykształconymi stopniami wysokości 3,6 nm (rys. 8b). Tarasy składały się z hydrofobowych łańcuchów alkilowych ułożonych bardzo regularnie. W przypadku szybkiego odparowywania rozpuszczalnika (rys. 8a), uzyskiwane struktury tarasowe były mniej trwałe, a stopnie wyższe (5,0 nm). Takie same wymiary stopni w tym polimerze zostały potwierdzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej.



Rys. 8. Wpływ szybkiego (a) i powolnego (b) odparowywania rozpuszczalnika na powstającą w ten sposób strukturę powierzchniową polimeru amfolytycznego [34]

Fig. 8. The effect of fast (a) and slow (b) solvent evaporation on the surface structure of ampholytic polymer this way obtained [34]

Wykorzystując AFM bada się materiały wielkocząsteczkowe różnego typu, np. żele polimerowe [35—37], gąbki [38], pianki [39] lub membrany [40—49].

Dzięki AFM poznano nanostruktury polielektrolitów takich jak polietylenoimina [50], sulfonowany PS [51], poli(kwas metakrylowy) [52] i poli(kwas akrylowy) o dużym stopniu rozgałęzienia [53].

Ostatnio poddano analizie AFM polidiacetyleny [54—56], polianilinę [57], mieszaninę polianiliny z octanem celulozy [58—59], mieszaninę polianiliny z poli(kwasem akrylowym) [60], polipirol [61] oraz kopolimery poli(*p*-fenylenu) z PS lub PMMA [62, 63]; stwierdzono przy tym, że regularność struktury geometrycznej powierzchni wpływa na przewodnictwo elektronowe tych przewodzących prąd polimerów.

Obserwując strukturę powierzchniową polimerów uzyskujemy również informacje dotyczące jednorodności próbek, stopnia rozproszenia modyfikatorów i pigmentów [64] oraz zawartości defektów i zanieczyszczeń pochodzących z procesów polimeryzacji lub przetworstwa.

Unikatową cechą AFM jest obrazowanie powierzchni stałych próbek w cieczach, dzięki czemu można badać takie zjawiska jak oddziaływanie polimeru z rozpuszczalnikiem, pęcznienie i rozpuszczanie. Freure i wsp. [65], badając próbki PET zanurzone w wodzie, izopropanolu lub nitroetanie zaobserwowali, że w wodzie zachodziła hydroliza, nitroetan powodował pęcznienie, natomiast w izopropanolu, w którym PET równocześnie pęczniał i ulegał transestryfikacji, zmiany powierzchni były stosunkowo mało widoczne.

### Mieszanki polimerowe

W mieszaninach polimerowych charakteryzujących się termodynamiczną niemieszalnością składników występuje podział fazowy. Niekiedy, w trakcie stosowania tradycyjnych metod (np. optycznych lub DSC) do określenia mieszalności składników polimerowych, pojawiają się trudności wynikające ze zbyt małej (niewykrywalnej więc doświadczalnie) różnicy współczynnika załamania światła lub temperatury zeszklenia; wówczas to pomocna staje się mikroskopia AFM.

Wykazano, że na morfologię mieszanin polimerowych, oprócz mieszalności składników, decydujący wpływ wywiera także swobodna energia powierzchniowa i oddziaływania składników, jak również rodzaj podłoża, stan fizyczny badanych błon oraz warunki ich otrzymywania i grubość [64—67].

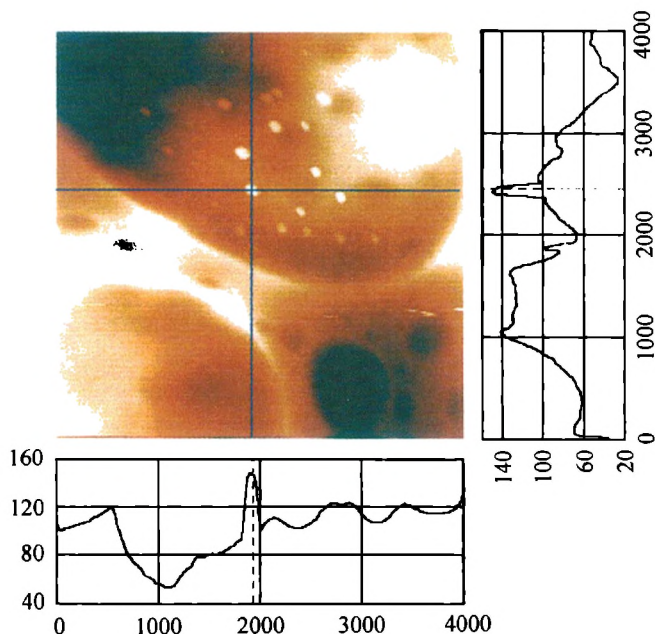
W obrazach AFM mieszaniny PS z poli(eterem winylowometylowym) (PVME) zaobserwowano spowodowaną podziałem fazowym izotropową chropowatość powierzchni (równoległe rowki i grzbiety), wzrastającą podczas odprężania próbek [68]. W pracy [69] dotyczącej kompozycji deuterowanego PS (dPS) z PVME opisano struktury charakteryzujące się występowaniem wzniesień i wgłębień (otworów). Różniące się składem mieszaniny dPS-PVME otrzymywano z roztworów na drodze odparowywania rozpuszczalnika, następnie ogrzewano w temp. 160°C (tj. powyżej temperatury kry-

tycznej) w celu uzyskania równowagi termodynamicznej, po czym gwałtownie chłodzono do temperatury pokojowej. W ten sposób „zamrażano” strukturę z charakterystycznym podziałem faz. Na podstawie badań AFM stwierdzono, że o strukturze geometrycznej powierzchni mieszaniny, a zatem i o jej właściwościach, decyduje głównie stosunek stężeń składników.

Ostatnio przedmiotem intensywnych prac były mieszaniny PS z PMMA [67, 70—72]. Metodą AFM wyjaśniono mechanizm powstawania domen polimerowych podczas podziału fazowego w próbkach tych mieszanin otrzymywanych w wyniku odparowywania rozpuszczalnika z roztworów. Stwierdzono, że ukształtowanie powierzchni próbek zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika i podłoża. Niepolarny składnik tej mieszaniny, PS, charakteryzujący się małą energią powierzchniową wykazuje tendencję do powierzchniowego pokrywania polarnego PMMA o większej energii powierzchniowej [67]. PMMA tworzy wystające z powierzchni PS ostre „szczyty”. Zastosowanie selektywnego rozpuszczalnika (cykloheksanu, rozpuszczającego tylko PS) pozwoliło na usunięcie warstwy PS i zobrazowanie powierzchni pozostałego PMMA, stanowiącej w rzeczywistości powierzchnię międzyfazową. Okazało się przy tym, że morfologia mieszanin PS-PMMA zależy również od grubości próbki. W przypadku bardzo cienkich błon (grubości ok. 10 μm) wzrasta mieszalność składników (próbki stają się bardziej jednorodne) w stosunku do grubszych (100 μm) błon o takim samym składzie.

Lamblooy i in. [70] badali z kolei podział fazowy mieszanin PS-PMMA w stanie lepkopłynnym. Dwuwarstwową folię, powstałą w wyniku naniesienia PS na PMMA, ogrzano powyżej wartości  $T_g$ , aby zainicjować podział fazowy. Po określonym czasie ogrzewania próbkę mieszaniny gwałtownie chłodzono, co powodowało „zamrożenie” dwufazowej struktury, którą następnie obserwowano metodą AFM. W warstwie powierzchniowej były widoczne otwory spowodowane zagłębieniem się kropli PS w PMMA. Pomiar zmian promienia tych otworów w funkcji czasu ogrzewania pozwolił na wyznaczenie kinetyki podziału fazowego związanego z brakiem wzajemnej zwilżalności składników mieszaniny. Szybkość tego procesu nie zmienia się podczas ogrzewania, natomiast zależy od ciężarów cząsteczkowych obu polimerów.

Przykład obrazu i profilu powierzchni mieszaniny handlowego PS z PMMA w stosunku masowym 80:20 przedstawia rys. 9. Jak widać, dominuje tu faza PMMA tworząca rozległe wyspowe domeny, poniżej których znajduje się faza PS. Na podstawie obrazu AFM można oszacować wymiary tych domen, a z przekroju poprzecznego ich wysokość. Obie fazy polimerowe wykazują powierzchnię niejednorodną. Z powierzchni PMMA wystają drobne „igielki” (białe punkty na zdjęciu), które przypuszczalnie są zanieczyszczeniami zawsze obecnymi w polimerach handlowych, natomiast drobne, ciemne plamki to zagłębienia powstające zwykle w wyniku zapadania się po-



Rys. 9. Obraz AFM powierzchni mieszaniny PMMA:PS = 80:20 z profilami przekroju (pod i z prawej strony zdjęcia) wzdłuż linii wskazanych na obrazie (otrzymany w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej z zastosowaniem aparatu AFM/STM „OMICRON”)

Fig. 9. AFM image of PMMA:PS (80:20) blend surface with profiles of cross-section (on the bottom and the right side) along the lines indicated on the image (obtained with using AFM/STM „OMICRON” apparatus in the Institute of Physics of Poznań University of Technology)

wierzchni podczas stopniowego odparowywania rozpuszczalnika w procesie otrzymywania błony.

Przedmiotem badań za pomocą AFM, weryfikowanych innymi komplementarnymi metodami, były także mieszaniny handlowych poliolefin [73, 74] i elastomerów [73, 75, 76]. Posługując się tą techniką można badać ponadto mieszaniny polimerowe, w których jeden ze składników jest semikrystaliczny [64, 77, 78]. W układach wykazujących mieszalność, podział fazowy tego typu nie występuje w stanie stopionym. Po ochłodzeniu próbki poniżej temperatury krystalizacji, jedynie część amorficzna każdego polimeru może ulec wymieszananiu, natomiast część krystaliczna wydziela się w postaci odrębnej fazy. Interesujących obserwacji dotyczących segregacji makrocząstek w regionach uporządkowanych dostarczyły badania AFM mieszanin z udziałem poliwęglanu [79], w których podział fazowy obserwowano w obrębie fibryl, lameli i sferolitów. W pracy [80] stwierdzono zjawisko transkrystalizacji na granicy faz semikrystalicznych polimerów niemieszalnych.

### Struktura kopolimerów

Kopolimery blokowe lub szczepione charakteryzują się, podobnie jak mieszaniny polimerowe, podziałem fa-

zowym, a zatem stanowią dobry obiekt do badań AFM [4, 15]. Struktura powierzchni próbki kopolimeru na ogół różni się od struktury jej wnętrza. Segmenty o mniejszej powierzchniowej energii swobodnej wykazują tendencję do zajmowania wierzchnich warstw próbki, co można zmienić umieszczając próbkę w innym środowisku. Taką modyfikację wykonano na przykładzie szczepionego kopolimeru styren/alkohol winylowy [81], gdzie warstwę wierzchnią w suchej próbce badanej w środowisku powietrza stanowi PS. Po zanurzeniu w wodzie struktura ta zmienia się: w wyniku reorganizacji powierzchni powstają wgłębienia i wypukłości, a obserwowane zmiany są odwracalne.

Metoda AFM umożliwia także obserwację uporządkowania lamelarnego w blokowym kopolimerze złożonym z bloków etylenowo-propylenowych i dimetylosiloksanowych [82]. W błonkach tego produktu w sąsiedztwie defektów strukturalnych powstawały drobne otwory, a wymiary lameli wyznaczone za pomocą AFM (okres identyczności = 145 Å) były zbliżone do wymiarów uzyskanych metodą rozpraszania neutronowego (okres identyczności = 154 Å).

Zdjęcia AFM diblokowego kopolimeru styren/metakrylan metylu opublikował Hahm i wsp. [83]. Przedstawiały one cylindryczne mikrodomeny występujące co 50 nm, uporządkowane równolegle do płaszczyzny błony. Równocześnie w próbkach stwierdzono obecność różnych defektów strukturalnych (np. rozgałęzień), które w podwyższonej temperaturze (523K) są aktywne — ulegają wzajemnym oddziaływaniom prowadzącym do ich propagacji lub anihilacji. Poznanie tych zjawisk pozwala na przewidywanie termicznych właściwości kopolimerów.

Według Heiera i wsp. [84] domenowa struktura blokowego kopolimeru styren/2-winylopirydyna, zależy od podłoża, na którym otrzymuje się błonkę polimeru. W pracy tej stosowano jako podłoże osadzoną na złocie warstwę alkanotolu, którego cząsteczki były zakończone grupami -CH<sub>3</sub> lub -OH. Błonka na podłożu zawierającym grupy -CH<sub>3</sub> wykazywała większą chropowatość powierzchni (RMS = 1,47 nm) niż na podłożu z grupami hydroksylowymi (RMS = 0,73 nm). Ponadto obserwowano różną orientację lameli w stosunku do różnego podłoża: prostopadłą nad grupami CH<sub>3</sub> lub równoległą nad grupami OH. Wzrost grubości próbki powodował akumulowanie się materiału nad cząsteczkami podłoża zakończonymi grupami alkilowymi. Przyczyny odmiennego zachowania tego samego kopolimeru wyjaśniono różnicą energii międzyfazowych na obu podłożach.

W przypadku kopolimerów zawierających grupy jonowe, duży wpływ na strukturę geometryczną ich powierzchni wywierają oddziaływania elektrostatyczne, które można badać za pomocą AFM [85]. Diblokowy kopolimer etylen/sulfonowany styren osadzano na podłożach z grafitu (HOPG), polietylenoiminy lub mice modyfikowanej kationami Mg<sup>2+</sup> z roztworów z dodatkiem

lub bez NaCl. Pojedyncze sferyczne micelle o zbliżonych wymiarach (30—40 nm) tworzyły się na podłożu grafitym z roztworów niezawierających soli; w obecności NaCl pojawiły się natomiast większe cząstki i pęcherzyki (70—90 nm), których średnica rosła ze wzrostem stężenia soli. Na podłożu z polietylenoiminy micelle tworzyły nie monowarstwę, lecz jej wielokrotność, co jednocześnie wpływało na zwiększenie gęstości próbki. W przypadku zastosowania podłoża z miki zawierającej jony magnezu zaobserwowano zdeformowane micelle i pęcherze z zapadniętą powierzchnią. Takie struktury kopolimeru nie występowały w roztworach, w których nie użyto opisanych podłoży. Wynika z tego, że regulując siłę jonową roztworu i dobierając odpowiednie podłoże można zróżnicować stopień agregacji kopolimeru jonowego.

Struktura powierzchni kopolimeru triblokowego metakrylan metylu/akrylan *n*-butylu/metakrylan metylu o właściwościach termoplastycznego elastomeru charakteryzuje się regularną organizacją niemieszalnych bloków [86], a strukturalne składniki warstwy wierzchniej mają różne kształty: sferyczne, cylindryczne lub lamelarne. Bloki PMMA, które są nieco bardziej polarne niż fragmenty poli(akrylanu butylu), wykazują tendencję do „chowania się” w głębi próbki. Stwierdzono, że mikrostruktura wywiera duży wpływ na lokalne właściwości mechaniczne tego kopolimeru.

Powierzchniowy podział fazowy, będący cechą charakterystyczną kopolimerów blokowych, nie pojawia się w kopolimerach statystycznych, jednak powierzchnia tych ostatnich nie jest na ogół jednorodna. W kopolimerze etylen/octan winylu, wzbogacenie powierzchni w jeden z monomerów spowodowało lepszą rozpuszczalność we wspólnym rozpuszczalniku [87]. Mery o mniejszej rozpuszczalności wytrącały się wcześniej i zostały „przykryte” roztworem bogatszym w fragmenty o większej rozpuszczalności. Te wyniki AFM zostały potwierdzone metodą spektroskopii fotoelektronowej.

Zależność chropowatości powierzchni kopolimeru od rodzaju użytego rozpuszczalnika stwierdzono na przykładzie przemiennego kopolimeru styren/bezwodnik maleinowy [88]. Jako rozpuszczalniki stosowano różniące się składem mieszaniny tetrahydrofuranu z wodą. Na obrazach AFM obserwowano dwie ciągłe fazy, przy czym chropowatość powierzchni zwiększała się ze wzrostem zawartości wody. Znaczne zmiany w morfologii powierzchni zaszły po dodaniu elektrolitu (HCl) — tworzyły się wtedy jednolite zagłębienia głębokości 0,53—0,67  $\mu\text{m}$ . Ich powstawanie wyjaśniono hydrolizą pierścieni bezwodnikowych, przyspieszaną obecnością HCl. Częściowo zhydrolizowany polimer może tu działać jako środek powierzchniowo czynny.

Strukturę powierzchniową, hydratację i adhezję kopolimeru fluorowany amid/uretan w środowisku wodnym badał Akhremitchew z zespołem [89]. Cząstki spęcznionego w wodzie kopolimeru średnicy 4—100 nm i wysokości ok. 10 nm nie zanikały po osuszeniu ich

w atmosferze azotu, co świadczy o trwałej hydratacji. Należy dodać, że odpowiednie homopolimery (poliuretan i fluorowany poliamid) nie wykazały takiego zachowania. Uwodniony kopolimer charakteryzował się obecnością dwóch obszarów różniących się znacznie wartościami sił adhezji.

## PODSUMOWANIE

Metoda AFM jest coraz powszechniej stosowana do badania struktury geometrycznej powierzchni polimerów (w skali nanometrów) oraz wynikających z niej właściwości. Dzięki uzyskiwanym za jej pomocą trójwymiarowym obrazom o dużej rozdzielczości można w łatwy sposób oszacować chropowatość, niejednorodność i porowatość powierzchni oraz stwierdzić obecność zanieczyszczeń i defektów strukturalnych. Jak wynika z doniesień literaturowych, technika AFM jest bardzo przydatna do badań zarówno czystych homopolimerów oraz kopolimerów, jak i produktów handlowych zawierających zanieczyszczenia i dodatki modyfikujące, a także mieszanin polimerowych. Na podstawie obrazów struktury powierzchni można wyciągać wnioski o wzajemnej mieszalności i zwilżalności polimerów, agregacji i samorzutnym uporządkowaniu ich makrocząstek oraz oddziaływaniach międzycząsteczkowych.

Dokładne poznanie relacji między nanostrukturą i właściwościami polimerów pozwoli na uzyskiwanie materiałów o z góry zadanych cechach.

Możliwość odpowiedniego doboru metody analizy za pomocą AFM (kontaktowa, niekontaktowa, dynamiczna) do danego materiału (szklatego, elastycznego), a także brak potrzeby specjalnego przygotowywania próbki oraz możliwość uzyskiwania obrazów w różnych środowiskach (powietrze, próżni, w dowolnych gazach lub cieczach) czyni AFM metodą bardzo uniwersalną. Można zatem przewidywać dalszy rozwój jej zastosowań zarówno w nauce o polimerach, jak i w przemysłowych badaniach kontrolnych, gdzie miniaturyzacja urządzeń (np. w elektrotechnice) wymaga coraz lepszego poznawania detali nanostruktur.

*Dziękujemy wszystkim Autorom, którzy przestali nam kopie swoich interesujących prac dotyczących metody AFM, dzięki czemu mogła powstać niniejsza publikacja. Praca częściowo finansowana z grantu KBN nr 3 T09B 088 18.*

## LITERATURA

- [1] Rudgar D., Hansma P.: *Physics Today* 1990, 23.
- [2] Leggett G. J., Davies M. C., Jackson D. E.: *Reviews TRIP* 1993, 1, 115.
- [3] Davies M. C., Jackson D. E. i in. w: „Polymer Surfaces and Interfaces II” (red. Feast W. J., Munro H. S., Richards R. W.), John Wiley & Sons, Chichester 1993, rozdz. 9, str. 227.
- [4] Magonov S. N., Whangbo M.-H.: „Surface Analysis with STM and AFM. Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis”, VCH, Weinheim 1996.
- [5] Czajka R.: „Zastosowanie skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej do badania



własności fizycznych układów mezoskopowych”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997. [6] Romstedt J., Schmidt R., Jessberger E. K.: „Microscopy in Space — Past and Future” w „Laboratory Astrophysics and Space Research” (red. Ehrenfreund P. i in.), Kluwer Academic Publishers 1999, str. 483. [7] Coles S.: *GIT Laboratory J.* 2000, 4, 98. [8] Burnham N. A., Kulik A. J. i in. w: „Micro/Nanotribology and its Application” (red. Bhushan B.) Kluwer Academic Publishers 1997, str. 421 i 439. [9] Burnham N. A., Kulik A. J., Gremaud G. w: „Procedures in Scanning Probe Microscopies” (red. Colton R. J., Engel A. i in.), John Wiley & Sons, Chichester 1998, rozdz. 9.1., str. 565. [10] Burnham N. A., Kulik A. J. w: „Micro/Nanotribology” (red. Bhushan B.), CRC Press Boca Raton 1999, rozdz. 5, str. 247.

[11] Żenkiewicz M., Polański J.: *Polimery* 1999, 44, 520. [12] Magonov S. N., Cantow H.-J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 51, 3. [13] Goh M. C.: *Adv. Chem. Phys.* 1995, 91, 1. [14] Magonov S. N., Reneker D. H.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997, 27, 175. [15] Magonov S. N., Heaton M. G.: *American Laboratory* 1998, 30. [16] „Encyklopedia Fizyki”, t. 2, PWN, Warszawa 1973. [17] Bemis J. E., Akhremitchev B. B., Walker G. C.: *Langmuir* 1999, 15, 2799. [18] Edelmann F. T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1381. [19] Binning G., Quate C. F., Gerber C.: *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930. [20] Lehmani A., Durand-Vidal S., Turq P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 503.

[21] Pérez E., Lang J.: *Macromolecules* 1999, 32, 1626. [22] Stone V. W., Jonas A. M., Nysten B., Legras R.: *Phys. Rev. B* 1999, 60, 5883. [23] Petrik P., Fried M. i in.: *Thin Solid Films* 1998, 313/314, 259. [24] Petrik P., Biró L. P. i in.: *Thin Solid Films* 1998, 315, 186. [25] Chen L., Ni M., Jia S., Jin X.: *J. Macromol. Sci., Phys. B* 1998, 37, 339. [26] Miksa B., Slomkowski S., Marsault J.-P.: *Colloid Polym. Sci.* 1998, 276, 34. [27] Li J., Swanson D. R. i in.: *Langmuir* 1999, 15, 7347. [28] Lepizzera S., Scheer M., Fond C., Pith T., Lambla M., Lang J.: *Macromolecules* 1997, 30, 7953. [29] Schellenberg C., Tauer K., Antonietti M.: *J. Dispersion Sci. Technol.* 1999, 20, 177. [30] Schellenberg C., Akari S., Regenbrecht M., Tauer K., Petrat F. M., Antonietti M.: *Langmuir* 1999, 15, 1283.

[31] Lee D.-Y., Shin J.-S., Park Y.-J., Kim J.-H., Khew M.-C., Ho C.-C.: *Surf. Appl. Sci.* 1999, 28, 28. [32] Soula O., Guyot A., Williams N., Grade J., Bleas T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1999, 37, 4205. [33] Huang H., Kowalewski T., Remsen E., Gertzmann R., Wooley K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11 653. [34] Chi L., Li H., Zhang X., Fuchs H., Shen J.: *Polym. Bull.* 1998, 41, 695. [35] Suzuki H., Suzuki A.: *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 1999, 153, 487. [36] Suzuki A.: *Kobunshi Ronbunshu* 1999, 56, 626. [37] Suzuki A., Yamazaki M., Kobi Y., Suzuki H.: „Surface Roughness of Polymer Gels” w „The Wiley Polymer Networks Group Review Series”, t. 1, (red. Te Nijenhuis K., Mijs W. J.), John Wiley & Sons Ltd. 1998, rozdz. 38, str. 489. [38] Davankov V. A., Ilyin M. M., Timofeeva G. I., Tsyurupa M. P., Yaminsky I. V.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1999, 37, 1451. [39] Yontz D. J., Hsu S. L., Lidy W. A., Gier D. R., Mazor M. H.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1998, 36, 3065. [40] Mika A. M., Childs R. F.: *J. Membr. Sci.* 1999, 152, 129.

[41] Broadhead K. W., Tresco P. A.: *J. Membr. Sci.* 1998, 147, 235. [42] Kwak S.-Y., Jung S. G., Yoon Y. S., Ihm D. W.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1999, 37, 1429. [43] Babu P. R., Gaikar V. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 73, 1117. [44] Stamatialis D. F., Dias C. R., Pinho M. N.: *J. Membr. Sci.* 1999, 160, 235. [45]

Hietala S., Paronen M. i in.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1999, 37, 1741. [46] Komatsu T., Tsuchida E. i in.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11 660. [47] Kim J. Y., Lee H. K., Kim S. C.: *J. Membr. Sci.* 1999, 163, 159. [48] Wang H., Lin X., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1998, 36, 2247. [49] Bowen W. R., Hilal N., Lovitt R., Wright C. J.: *J. Membr. Sci.* 1998, 139, 269. [50] Pfau A., Schrepp W., Horn D.: *Langmuir* 1999, 15, 3219.

[51] Tsukruk V. V., Bliznyuk V. N., Visser D.: *Macromolecules* 1999, 30, 6615. [52] Ortiz C., Hadziioannou G.: *Macromolecules* 1999, 32, 780. [53] Lackowski W. M., Franchina J. G., Bergbreiter D. E., Crooks R. M.: *Adv. Mater.* 1999, 11, 1368. [54] Sukwattanasinitt M., Wang X. i in.: *Chem. Mater.* 1998, 10, 27. [55] Sukwattanasinitt M., Lee D.-C. i in.: *Macromolecules* 1999, 32, 7361. [56] Sandman D. J., Sukwattanasinitt M. i in.: *Synth. Met.* 1999, 102, 1546. [57] Riul A., Dhanabalan A. i in.: *Synth. Met.* 1999, 101, 830. [58] Planes J., Samson Y., Cheguettine Y.: *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1395. [59] Planes J., Cheguettine Y., Samson Y.: *Synth. Met.* 1999, 101, 789. [60] Hu H., Saniger J. M., Banuelos J. G.: *Thin Solid Films* 1999, 347, 241.

[61] Smela E., Gadegaard N.: *Adv. Mater.* 1999, 11, 953. [62] Leclère P., Parente V., Brédas J. L., François B., Lazzaroni R.: *Chem. Mater.* 1998, 10, 4010. [63] Lazzaroni R., Leclère P., Couturiaux A., Parente V., François B., Brédas J. L.: *Synth. Met.* 1999, 102, 1279. [64] Lee W.-K., Ha C.-S.: *Polymer* 1998, 39, 7131. [65] Freure C., Chen G., Horton J. H.: *Surf. Sci.* 1999, 437, 231. [66] Lee W.-K., Ryou J.-H., Cho W.-J., Ha C.-S.: *Polymer Testing* 1998, 17, 167. [67] Waldheim S., Böltau M., Mlynek J., Krausch G., Steiner U.: *Macromolecules* 1997, 30, 4995. [68] Wu W. L., Wallace W. E.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 1998, 16, 1958. [69] Ermi B. D., Karim A., Douglas J. F.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1998, 36, 191. [70] Lamblooy P., Phelan K. C., Haugg O., Krausch G.: *Phys. Rev. Lett.* 1996, 76, 1110.

[71] Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T.: *Macromolecules* 1996, 29, 3252. [72] Ton-That C., Shard A. G., Teare D. O. H., Bradley R. H.: *Polymer* 2001, 42, 1121. [73] Galuska A. A., Poulter R. R., McElrath K. O.: *Surf. Interface Anal.* 1997, 25, 418. [74] Tomasetti E., Nysten B., Rouxhet P. G., Poleunis P. G., Bertrand C., Legras R.: *Surf. Interface Anal.* 1999, 27, 735. [75] Pfau A., Janke A., Heckermann W.: *Surf. Interface Anal.* 1999, 27, 410. [76] Setua D. K., Pandey K. N., Saxena A. K., Mathur G. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 480. [77] Pearce R., Vansco G. J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1998, 36, 2643. [78] Thomann Y., Suhm J., Thomann R., Bar G., Maier R.-D., Mülhaupt R.: *Macromolecules* 1998, 31, 5441. [79] Debier D., Jonas A. M., Legras R.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1998, 36, 2197. [80] Lin C. W., Du Y. C.: *Mater. Chem. Phys.* 1999, 58, 268.

[81] Pientka Z., Oike H., Tezuka Y.: *Langmuir* 1999, 15, 3197. [82] Gadegaard N., Almdal K., Larsen N. B., Mortensen K.: *Appl. Surf. Sci.* 1999, 142, 608. [83] Hahm J., Lopes W. A., Jaeger H. M., Sibener S. J.: *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 10 111. [84] Heier J., Kramer E., Walheim S., Krausch G.: *Macromolecules* 1997, 30, 6610. [85] Regenbrecht M., Akari S., Förster S., Möhwald H.: *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6669. [86] Laclère P., Moineau G. i in.: *Langmuir* 1999, 15, 3915. [87] McEvoy R. L., Krause S., Wu P.: *Polymer* 1998, 39, 5223. [88] Wang M., Zhu X., Wang S., Zhang L.: *Polymer* 1999, 40, 7387. [89] Akhremitchev B. B., Mohny B. K., Marra K. G.: *Langmuir* 1998, 14, 3976.