

· 综述 ·

聚合物自由表面效应物理机制的研究进展

胡龙午 徐健荃* 王凤亮 王新平*

(浙江理工大学化学系 浙江省高分子材料表面与界面科学重点实验室 杭州 310018)

摘要 当材料尺寸减小至纳米尺度时,聚合物的物理性质(如玻璃化转变、扩散、结晶、流变及力学行为)会显著偏离本体状态,表现出明显的尺寸依赖性.聚合物自由表面效应,即聚合物在空气(或真空)界面处分子链运动能力增强,进而影响其整体分子运动与宏观物理性能的现象,被认为是产生这种尺寸依赖性的重要因素.本文系统综述了聚合物自由表面效应的研究进展,总结了自由表面效应的物理起源,介绍了自由表面效应的长程传递特征,讨论了聚合物结构以及聚合物/基底界面效应对自由表面效应产生影响的微观机制,并对该领域的未来研究方向与潜在应用进行了展望.

关键词 自由表面效应;物理起源;长程传递;聚合物结构;界面效应

引用: 胡龙午,徐健荃,王凤亮,王新平.聚合物自由表面效应物理机制的研究进展.高分子学报,2026,57(6),1277-1293.

Citation: Hu, L. W.; Xu, J. Q.; Wang, F. L.; Wang, X. P. Progress on the physical mechanisms of polymer free surface effect. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(6), 1277-1293.

随着近三十年来纳米科学的快速发展,纳米聚合物材料被广泛应用于超薄涂层、电子器件、光电材料、芯片制程、生物材料等重要新兴产业^[1-3],为解决科技领域许多重要问题提供了新的思路 and 方案.研究发现,随着材料尺寸下降,聚合物的物理性质,如流变、力学、扩散、结晶、玻璃化转变等均会偏离本体,呈现出复杂的尺寸依赖性^[4-7].1994年Keddie等^[4,5]首次发现了氧化硅基底上的聚苯乙烯(PS)薄膜的玻璃化转变温度(T_g)随厚度下降而减小的现象.随后,类似的聚合物薄膜分子松弛行为随厚度下降而加快的现象被广泛报道^[8-10].学术界也逐渐对这些实验现象的物理起源达成了共识,认为是由于绝大多数聚合物自由表面区域的分子运动能力强于本体,在表面存在一层高活性“类液体”层,展现出表面活化分子运动的特性^[11-15].随着材料尺寸

的减小,高运动活性表面层占整体材料的体积分数迅速增加,表面分子较快的运动能力可加快材料整体的松弛行为,进而影响材料整体的物理性能,表现出显著的自由表面效应.因此,深入理解聚合物自由表面效应不仅有助于阐明表面活化分子运动的规律和建立一维受限聚合物体系分子运动模型,而且对聚合物纳米材料性能的设计和 optimization 具有重要的理论指导意义.本文综述了近年来聚合物自由表面效应的研究现状,总结了产生自由表面效应的物理机制,介绍了自由表面效应的长程传递特征,讨论了聚合物结构以及聚合物/基底界面效应对自由表面效应产生影响的微观机制,并对自由表面效应的研究方向进行了展望.

1 聚合物材料的自由表面效应

聚合物的自由表面效应是指暴露在空气或真

2026-01-29收稿,2026-03-04录用,2026-04-16网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号22203075,22503084,22173081)和浙江理工大学基本科研业务费青年创新专项(项目号25262155-Y).

*通信联系人, E-mail: jqxu@zstu.edu.cn; wxinping@zstu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26024; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7576

空中的表面(即“自由表面”)会活化附近分子运动,在表面形成一层高运动能力的活性层.当聚合物材料(如薄膜、纤维、纳米颗粒)的尺寸较大时,表面高运动活性层的存在对材料性能的影响可基本忽略.然而,当材料尺寸减小到微观或纳米尺度时(如 $<100\text{ nm}$ 时),自由表面分子的运动行为将主导材料整体的分子松弛行为,并显著影响材料的宏观物理性能.自由表面效应的存在揭示了聚合物的性能并非其本体材料的固有常数,而是强烈依赖于其尺寸和形态,尤其是当一维或二维尺寸达到纳米尺度时.理解这一效应对于设计和应用高性能纳米聚合物材料具有至关重要的指导意义.下面我们对聚合物自由表面效应的发现,对分子动力学和薄膜性能的影响以及自由表面效应的物理起源进行简单的介绍.

1.1 自由表面效应的发现

1994年, Keddie等^[5]首次发现,当氧化硅(SiO_2)基底支撑的聚苯乙烯(PS)薄膜厚度低于约 70 nm 时,关联于聚合物链段运动能力的玻璃化温度(T_g)^[16]随着膜厚的下降而减小.当薄膜厚度降低至约 10 nm 时,薄膜 T_g 可以下降近 $30\text{ }^\circ\text{C}$. Forrest等^[17]在无基底支撑的PS薄膜中也发现了类似的现象.他们猜测这可能是由于PS表面存在一层运动能力较强的“类液体”(liquid-like)层导致的.著名高分子物理学家 de Gennes^[18]从理论角度提出了表面附近分子链动力学可能与本体不同

的观点.随后, Russell等^[19]利用原子力显微镜发现,将PS薄膜在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ (低于本体 T_g 约 $10\text{ }^\circ\text{C}$)的温度下热处理时,薄膜表面的粗糙度会随着热处理逐渐减小,如图1(a)所示. Soles等^[20]也发现PS光栅微结构在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ (低于本体 T_g 约 $20\text{ }^\circ\text{C}$)下热处理 24 h 后,表面的微结构会发生形变.这些实验现象说明聚合物薄膜表面分子链在温度低于本体 T_g 时即可发生运动. Tanaka等^[21]、Torkelson等^[14,22]、Chan等^[23]、Tsui等^[24]和我们课题组^[25,26]分别利用扫描黏弹显微镜、荧光标记法、二次离子质谱、接触角法和氟化端基标记法测试了PS和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜表面的分子运动能力,发现聚合物表面具有较低的 T_g 和松弛活化能,表面 T_g 低于本体 T_g 约 $30\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$. Forrest等^[27]通过研究不同温度条件下金纳米颗粒在PS薄膜表面的嵌入规律,发现PS表面分子松弛速率比本体快约 $3\sim 5$ 个数量级,如图1(b)所示. Chai等^[28]通过监测台阶状PS薄膜在低于本体 T_g 温度下台阶状轮廓的演变过程,测量了表面分子链的流动性,同样得到了类似的结论.这些结果充分证明了聚合物自由表面的分子运动能力强于本体,存在自由表面效应.

1.2 自由表面对聚合物分子动力学及材料性能的影响

由于自由表面始终存在,随着材料尺寸的下降,比表面积逐渐增大,高运动活性表面层占材

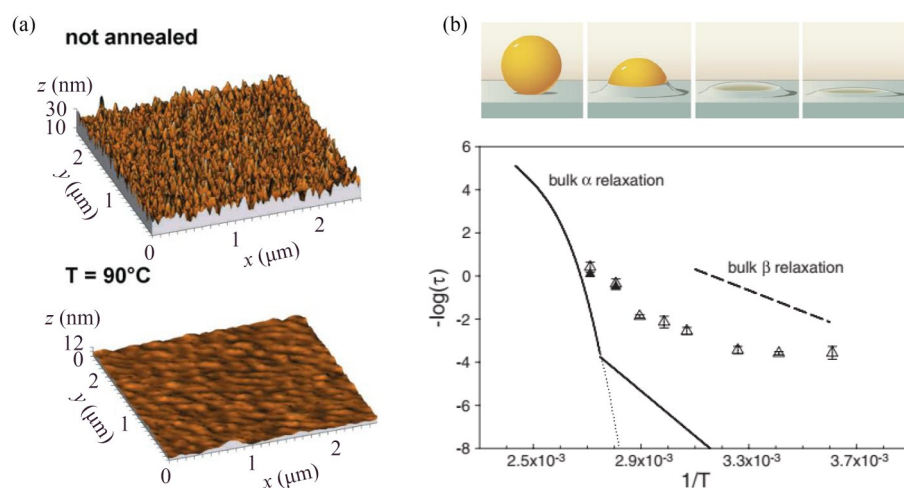


Fig. 1 (a) Typical AFM topography scans of the identical artificially rough PS sample before annealing and after annealing for 2 h at $90\text{ }^\circ\text{C}$ (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright (2001) American Chemical Society). (b) Gold particles are deposited, allowed to partially embed in the glass surface, and then gently removed^[29] (Reproduced from Dutcher *et al.*, Science, DOI: 10.1126/science.1155120 [2008], AAAS); Comparison of the calculated surface relaxation time (open triangles) with bulk α and β relaxations of PS^[27] (Reproduced from Fakhraei *et al.*, Science, DOI: 10.1126/science.1151205 [2008], AAAS).

料的体积分数迅速增加. 此时, 自由表面附近分子的性质将主导材料整体的松弛行为和物理性能. Zuo等^[30]总结了不同文献报道的利用不同表征技术获得的基底支撑和无基底支撑的PS薄膜的 T_g 与其厚度的关系(图2(a)), 发现PS薄膜 T_g 均随膜厚的降低而减小, 展现出相同的变化趋势. 同时发现, 无基底支撑薄膜(具有2个自由表面)的 T_g 随薄膜厚度下降的幅度明显比基底支撑薄膜(具有1个自由表面)大. 类似的聚合物薄膜 T_g 随膜厚下降而减小的现象可在其他聚合物体系中广泛地观察到^[4,31-33], 说明自由表面对聚合物分子运动能力的影响在受限聚合物薄膜中广泛存在. 此外, Forrest等^[34]利用蒸镀技术在PS薄膜表面覆盖了5 nm厚的金属铝层或金层, 并通过热处理使得金属层与PS薄膜紧密贴合, 发现此时PS薄膜的 T_g 不随薄膜厚度的变化而变化. 这是因为覆盖的金属层消除了自由表面, 自由表面效

应也被同步消除. 我们课题组^[31]在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上利用“水漂法”覆盖了一层6 nm的聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚), 发现也可很好地消除自由表面效应. Hu等^[35]研究了不同介质(空气、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚叔丁基丙烯酸酯(PtBuA)、聚4-乙烯基吡啶(P4VP)、聚4-乙烯基苯酚(PVPh))覆盖PS薄膜对薄膜 T_g 厚度依赖性的影响. 结果发现, 无论在PS表面覆盖何种聚合物, 薄膜 T_g 随膜厚下降而减小的幅度会变小. 此外, 随着覆盖聚合物 T_g 的逐渐增加(PDMS < PtBuA < P4VP和PVPh), 薄膜 T_g 的下降幅度逐渐减小(图2(b)), 表明覆盖PS的聚合物运动能力越弱, 对自由表面效应的影响越大. 这些实验结果进一步证实了自由表面对聚合物薄膜分子松弛行为的显著影响, 薄膜 T_g 随膜厚下降而减小的程度也往往被用来衡量自由表面效应的强弱.

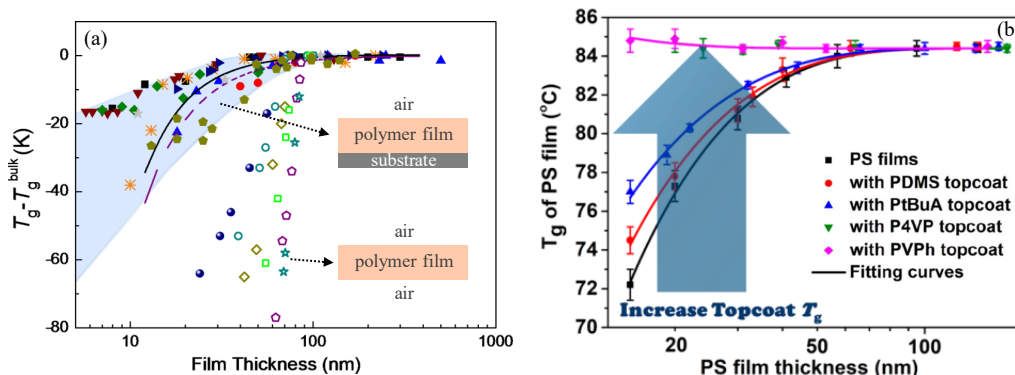


Fig. 2 (a) The thickness dependence of T_g in PS films measured by different techniques. The data in the shaded area obtained from the substrate supported PS films, while the data in the unshaded area obtained from the free-standing PS films. The inset shows the schematic diagrams of substrate supported films and free-standing films (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright (2014) Biao Zuo); (b) Summarization of the thickness dependent T_g of PS thin films with various topcoats (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright (2019) American Chemical Society).

自由表面效应也会对纳米聚合物材料的物理性能产生巨大影响. 自由表面的存在会诱导聚合物结晶呈平躺(flat-on)取向^[36]. 我们课题组发现PET薄膜由于自由表面效应的存在, 其结晶行为存在分步结晶的现象: 无论是等温结晶还是在冷结晶的条件下, 表面运动能力较强的分子链率先结晶, 然后本体才开始结晶. 当PET薄膜厚度降低至11 nm时, 本体层消失, 薄膜的结晶行为完全由自由表面控制^[31]. 此外, Tsui等^[18,37]利用表面张力波的方法, Green等^[38]通过监测聚合物薄膜去润湿的方法以及我们课题组^[39]发展的润湿脊法, 发现PS薄膜的黏度也随薄膜的下降而减小,

并且对分子量较小的薄膜影响更大, 如图3(a)所示. 这也可以说明自由表面效应同样可以加快聚合物的整链运动^[40]. Huang等^[41]利用“起皱法”测量厚度范围为5~200 nm PS薄膜的弹性模量, 结果如图3(b)所示. 当PS薄膜厚度小于40 nm时, 其表观弹性模量开始偏离本体模量, 随着膜厚的减小而下降. 分子动力学模拟^[42]结果也显示, 当厚度降至约40 nm时, 聚合物薄膜的弹性模量仍与本体材料相近, 而低于这一临界值后, 模拟预测其表观弹性模量会随厚度进一步减小而急剧下降. 当厚度下降至约为7.5 nm时, 该值仅为本体材料的10%. 上述事实说明薄膜的整体力

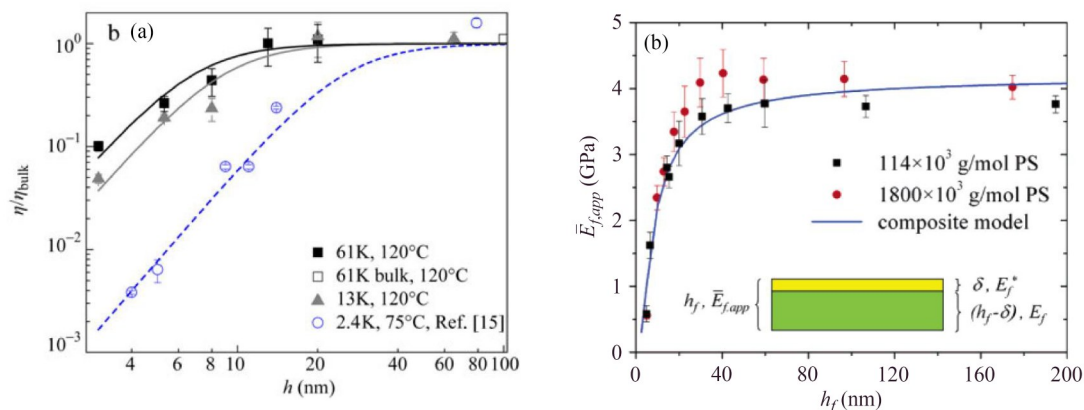


Fig. 3 (a) The viscosity is shown to decrease appreciably with decreasing film thickness (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2012) Springer Nature); (b) Apparent modulus ($\bar{E}_{f,app}$) as a function of thickness (h_f) for PS films (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2006) American Chemical Society).

学性质将取决于它们的几何尺寸，这与 de Pablo 等^[43]通过蒙特卡罗和分子动力学模拟得到的结论相符。

1.3 自由表面效应的物理起源

1.3.1 链端基在自由表面的富集

Takahara 等^[44]制备了链端基由质子化基团标记的氘代聚苯乙烯(dPS)，利用二次离子质谱进行深度方向上氢原子和氘原子含量的分析，发现在自由表面处聚合物链端基会出现显著富集。一般认为，链端基受到的束缚比较小^[45]，运动能力较强并可激活链段的协同运动，降低了链段协同重排所需的分子数，导致体系松弛加快^[46]。因此，链端基在自由表面的富集被认为是可能产生自由表面效应的物理起源之一。Kajiyama 等^[47]利用扫描黏弹性显微镜，研究了不同端基的 PS 薄膜表面的 T_g ，发现表面 T_g 均小于本体 T_g ，但端基

的种类对表面 T_g 的影响巨大。对于分子量约为 20 kg/mol 的样品，当端基为含氟基团时，表面 T_g 比本体 T_g 低约 230 °C。当端基为羧基时，表面 T_g 只比本体 T_g 低约 20 °C，如图 4(a) 所示。Jiang 等^[48]在聚(2-乙烯吡啶) (P2VP) 体系中同样发现含氟端基的存在可显著降低聚合物的表面 T_g 。Tsui 等^[49]研究了不同端基 PS 薄膜 T_g 随厚度的变化关系，发现端基为含氟基团时，薄膜 T_g 随膜厚减小而下降的幅度明显增加，见图 4(b)。这是由于含氟基团具有较低的表面能，会在表面富集，聚合物链的松弛因端基带来的额外自由体积而得以加快，进而增强了自由表面效应。值得注意的是，不同端基引入的额外自由体积是不同的。对于基底支撑的聚合物薄膜，某些端基会与基底产生相互作用，降低分子运动能力，进而减弱自由表面效应。例如，Zhang 等^[50]发现，与链端为正

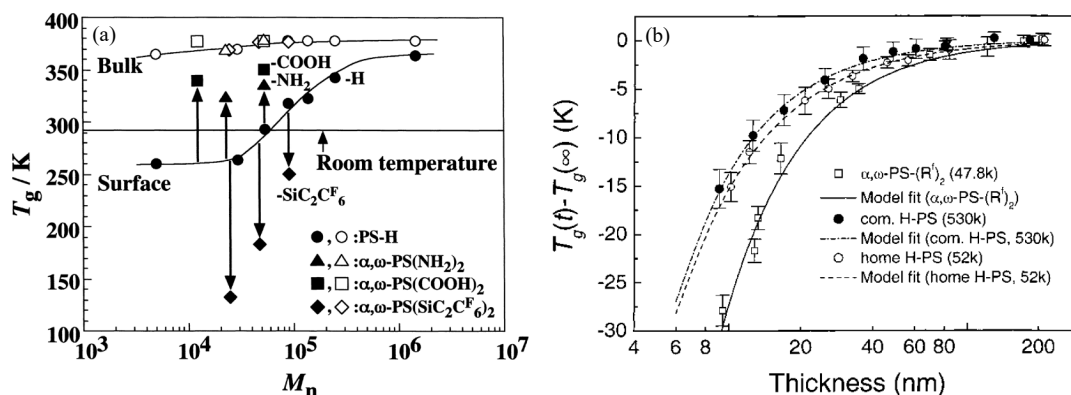


Fig. 4 (a) Molecular weight dependence of surface and bulk T_g s for the PS films with various chain end groups (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright (2000) John Wiley & Sons, Inc.); (b) $T_g(t) - T_g(\infty)$ versus thickness, t , for thin films of PS with different M_n and chain ends (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright (2002) American Chemical Society).

丁基和氢原子的PS相比, 链端为自由基引发剂偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰片段的PS的 T_g 受限效应的程度降低了约50%. 这种减弱来源于端基的氮原子或氧原子与基底表面的羟基之间形成的氢键, 降低了分子运动能力, 抵消了部分自由表面效应的影响. 链端基在自由表面的富集可以很好的解释为什么表面分子链的运动能力较强, 然而却无法解释为什么自由表面效应的强弱与分子量无关^[32]和线性聚合物的自由表面效应强于星状聚合物^[51]等实验现象. 因此, 许多学者认为自由表面效应的产生还有其他的原因.

1.3.2 表面较高的自由体积

自由表面效应的另一种可能的起源是表面具有较高的自由体积. 处于自由表面的分子是材料最外面的几层分子, 是材料内部与空气(或真空)的过渡区. 相较于聚合物链被周围的其他链紧密缠结和约束的本体分子而言, 自由表面的分子链由于一侧没有其他聚合物链的限制, 分子堆积较为松散, 密度远小于本体. Algers等^[52]和Cao等^[53]利用正电子湮灭谱, 通过测量不同入射能量下正电子湮灭的时间和强度, 研究了聚合物薄膜表面区域的密度分布, 发现了PMMA薄膜表面具有一层密度较低, 自由体积较多的过渡区, 厚度约2 nm. 该实验结果与Mattice等^[54]分子模拟计算的结果能很好的匹配. Lipson等^[55]考虑分子链段的协同运动特征以及协同运动尺度(the cooperative length, L_{coop})具有位置依赖性的特点(见图5(a)中的红圈), 利用协同自由体积模型计

算发现, 聚合物自由表面对表面协同运动尺度内平均密度的扰动范围(见图5(b)中的红线)远大于对表面局部密度的扰动(见图5(b)中的蓝线). 这表明自由表面对聚合物分子松弛行为的影响范围可能远大于密度过渡区的厚度. 表面较小的密度, 较高的自由体积导致了自由表面效应的产生. Yu等^[56]通过使用紫外线臭氧(UVO)技术来修饰聚合物膜的表面, 从而改变其动力学特性. 当PS薄膜表面经过1.0 s UVO处理后, PS薄膜表面链段发生了交联, 其表观黏度值随着薄膜厚度降低由未处理前的减小转变为处理后的增大, 即通过化学交联降低了表面分子的运动能力, 进而抑制了自由表面效应. 我们课题组^[57]利用PET薄膜表面先结晶然后本体结晶再结晶的分步结晶行为, 发现表面结晶而本体非晶的PET薄膜 T_g 不随厚度的变化而变化的现象, 如图5(c)所示. 这是因为表面分子链在结晶过程中发生分子链密堆积, 引起表面自由体积减少导致的. 通过调控PET薄膜表面结晶的程度(即表面结晶区域的百分比)^[12], 可使自由表面效应的强弱连续可调. 此外, 可以通过在聚合物材料中添加小分子增塑剂的办法, 使得表面和本体自由体积的差异减小, 进而调控自由表面效应. Torkelson课题组^[58]发现在PS薄膜中加入少量(2 wt%)的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)即可有效抑制PS膜的自由表面效应. 当加入DOP的量达到4 wt%时, 自由表面效应可被完全消除. Riggleman等^[59]通过分子动力学模拟也支持这些发现.

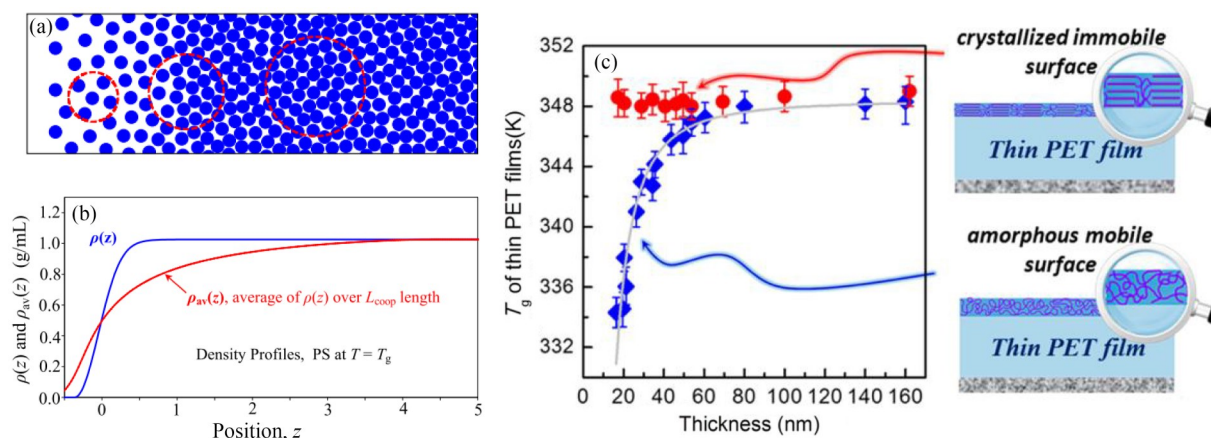


Fig. 5 (a) Local density, $\rho(z)$, average local density, $\rho_{av}(z)$, and cooperative length, $L_{coop}(z)$, as a function of position, z , across the polystyrene free surface; (b) $\rho(z)$ and $\rho_{av}(z)$ (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright (2021) American Chemical Society); (c) Thickness dependence of T_g for PET films with/without the surface crystallized layer (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright (2017) American Chemical Society).

1.3.3 表面分子链特殊的构象

从分子链构象角度考虑, Silberberg等^[60]和 Russell等^[61]认为自由表面起到了一个反射平面的作用,处于自由表面附近的聚合物链原本的轨迹将会穿过这个界面,但实际的轨迹却被反射回聚合物中,如图6(a)所示.这个过程导致分子链垂直于自由表面的回转半径减小,分子线团呈扁平的椭球状构象(见图6(b)),其长轴方向倾向于平行表面排列,表现为各向异性的堆积^[62].南京胡文兵教授所著的《高分子物理导论》^[63]一书中指出,表面特殊的分子链构象导致的构象熵损失使得分子线团中心自发偏离表面,产生“排空作用”(depletion effect).这将诱导自由体积和链端基在表面富集,进而增强分子运动能力.此外,根据链堆积模型^[64],聚合物体系的缠结分子量(M_c)与分子链构象密切相关.当分子链由无扰球状链构象转变为扁平椭球状构象时, M_c 增大,有效缠结密度减小.缠结密度的减小也有利于分子的运动. Lu等^[65]以丙烯酸甲酯为良溶剂,丙酮和乙醇的混合物为劣溶剂,利用和频振动光谱技

术(SFG)研究了溶剂溶解能力对旋涂聚丙烯酸甲酯(PMA)和PMMA薄膜表面分子链构象的影响.研究发现,随着溶剂溶解能力的下降,PMA和PMMA分子链在旋涂薄膜表面的主链从较为舒展的状态转变为较为坍塌,分子构象从扁平的椭球状构象朝各向同性的无规线团转变.此外,研究发现调控溶液的温度也可调控聚合物薄膜中的分子构象.这是由于在旋涂成膜过程中,溶剂快速挥发,分子链构象来不及调整,聚合物链在溶液中的构象会被部分保留下来导致的.我们进一步研究了表面链构象的变化对自由表面效应的影响^[66].通过在PET的三氟乙酸溶液中添加适量的水来调控分子链的构象,利用SFG表征表面分子链的构象.结果发现,随着溶液中水含量的增加,PET表面分子链构象由椭球状逐渐变为与本体分子链类似的各向同性无规线团,薄膜 T_g 随厚度减小而下降的幅度逐渐变小(见图6(c)),自由表面效应不断减弱.这是由于各向同性的无规线团构象相互之间的链堆积行为接近本体链间的堆积行为导致的.

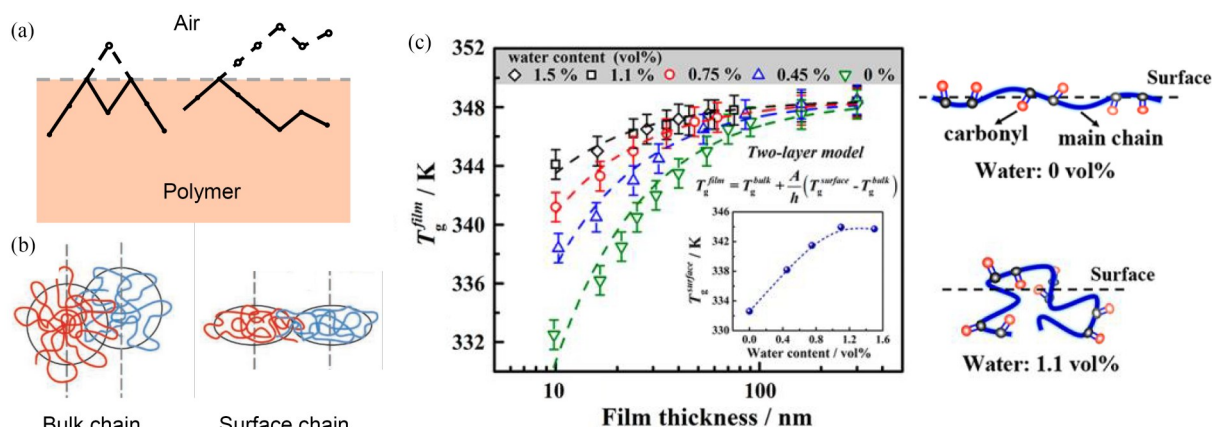


Fig. 6 (a) Principles of conformation transfer when a polymer chain violates the constraint of the polymer/air interface. Dashed lines are the intended chain trajectories and solid lines are the actual chain trajectories. (b) An arbitrary pair of nearest-neighbor coils is lifted from the bulk or surface to illustrate the fact that interpenetration or entanglement between the coils decreases when the conformation of polymer chain changes from the unperturbed spherical conformation to oblate ellipsoidal conformation^[62] (Reproduced from Soles *et al.*, Science, DOI: 10.1126/science.1165174 [2008], AAAS). (c) Thickness-dependent T_g of PET films prepared from casting solutions with various water content. The dashed lines are the best fits of the $T_g^{film} \sim h$ data by using two-layer model (Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright (2019) American Chemical Society).

2 自由表面效应的长程传递特征及其微观机制

研究发现,自由表面效应不仅可以活化表面附近分子链的运动,而且可以长程传递至聚合物材料内部.我们课题组^[39,67]发展了一种聚合物表

面纳米蠕变测量方法,研究了PS薄膜表面的松弛行为,发现表面分子的运动能力存在梯度变化,其运动行为不符合经典的“时-温等效”规律,存在控制表面高分子链扩散的“伪缠结”机制.一般来说,自由表面效应的长程传递距离为几十纳米到上百纳米之间. Tsui等^[68,69]发现自由

表面效应对PS和PMMA薄膜力学性能的影响距离甚至达到了微米级. Torkelson等^[14,22,70]利用荧光标记技术,将厚度为12~14 nm荧光标记的PS薄膜嵌入未标记的PS薄膜不同位置,研究了荧光PS层在不同位置时的 T_g ,发现局部 T_g 随深度的增大而升高,并且距表面24~36 nm的位置的 T_g 仍然低于本体 T_g ,如图7(a)所示. Jean等^[71,72]利用正电子湮灭谱研究了PS薄膜的 T_g 深度分布,发现距离表面约40 nm处的 T_g 才逐渐升高至本体值. Tusi等^[68]利用动态力学分析技术发现自由表面对PS力学松弛的扰动距离甚至可以达到微米级.此外, Ediger等^[73,74]、Forrest等^[75]、Torkelson等^[32]和我们课题组^[25,26,76]发现,自由表面活化分子能力的长程传递距离与升温速率和薄膜厚度无关,但是与聚合物结构和温度相关,随着聚合物刚性的增大和温度的升高而增大.对于自由表面活化能力的长程传递距离是否存在分子量依赖性,目前无论从理论还是实验结果上均存在争议^[26,73].

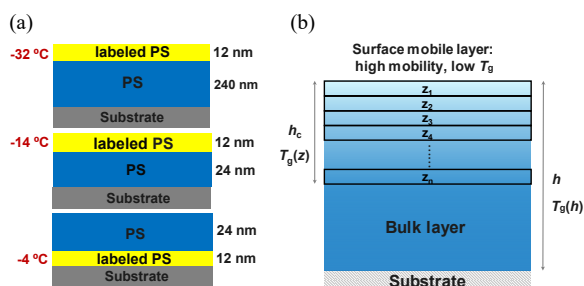


Fig. 7 (a) $T_g - T_g^{\text{bulk}}$ for single pyrene-labelled PS layers inserted at specific locations in unlabelled PS films (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright (2003) Springer Nature). (b) A schematic of the “multi-layer” model describing the gradient distribution of polymer mobility near the surface of polymer films.

Kim等^[77]基于聚合物薄膜表面附近 T_g 的梯度分布提出了简化的“多层”模型来描述聚合物薄膜 T_g 的厚度依赖性.将聚合物薄膜分为许多厚度很薄的亚层(图7(b)),每个亚层的 T_g 随深度的增加而逐渐增大到 T_g^{bulk} ,薄膜的 T_g 则可用所有亚层 T_g 的线性平均值来描述.著名高分子物理学家Schweizer等^[78]指出,需要准确地获得自由表面附近聚合物局部松弛时间或者 T_g 的空间分布,才能建立更准确的模型来描述自由表面效应及其长程传递的机制.从理论角度出发,聚合物自由表面附近 T_g 的空间分布存在线性分布还是指数

分布的争论.基于构象熵的理论可推出 T_g 与深度的关系呈线性关系^[79].弹性激活模型却可近似推出活化能与深度的关系为指数关系^[80,81],即 $T_g(z)$ 符合单指数规律.自由体积理论预测的 $T_g(z)$ 则与自由体积的深度分布规律密切相关^[82].利用计算机模拟,可获得高空间分辨率下(≤ 1 nm)表面附近分子运动能力的空间分布,发现松弛时间的深度分布曲线($\tau(z)$)可从经验上采用双指数方程进行拟合^[83],相应的 $T_g(z)$ (或 $1 - T_g(z)/T_g^{\text{bulk}}$)则符合单指数规律^[78].但是计算机模拟是在高温(平衡态)和短时间条件下进行的,尚未被证明适用于外推到实验条件.实验上获得纳米分辨率下表面局部 T_g 的空间分布则较为困难.我们课题组^[84]利用氟化端基标记法,结合不同表面探测深度表征技术,在实验上完整观察到了非平衡态环状聚甲基丙烯酸甲酯薄膜表面附近局部 T_g (T_g^{nc})随深度变化回复至本体值的过程,发现非平衡态条件下表面 T_g 的空间分布呈线性梯度变化,如图8(a)所示.这与文献中报道的平衡态下表面 T_g (T_g^{eq})的空间分布呈指数梯度的现象不相符合.我们猜想可能是非平衡效应主导了表面 T_g 的空间分布规律.因此,我们将非平衡效应引入模拟过程.结果发现,平衡态条件下,表面 T_g 的空间分布呈指数分布.随着非平衡程度的增加,表面 T_g 的空间分布逐渐变为线性变化(图8(b)),与实验结果相符.模拟结果进一步表明,非平衡效应产生于表面非平衡的密度梯度.

值得注意的是,自由表面效应的长程传递距离(几十至上百纳米)远大于表面密度梯度变化区域(约2 nm^[52,53]),也远大于考虑表面协同运动尺度内平均密度的梯度变化范围(< 10 nm^[55]),同样也大于表面端基富集区域的范围(< 10 nm^[44]).因此,自由表面效应长程传递的微观机制目前仍不清楚.我们从分子链构象角度出发,利用SFG研究了距离基底不同位置处的PMMA表面分子链构象^[85],发现从表面到基底存在一个明显的链构象梯度分布(约100 nm).我们认为,链构象的梯度分布可能是自由表面效应长程传递现象的内在原因.

3 聚合物结构对自由表面效应的影响及其内在本质

研究发现,聚合物结构对自由表面效应强弱

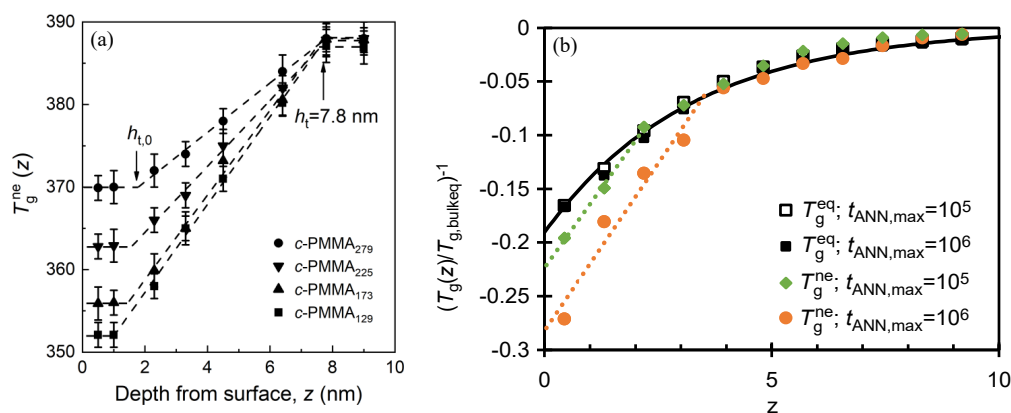


Fig. 8 (a) Experimental depth profiles $T_g^{\text{ne}}(z)$ taken at the surface of various *c*-PMMA polymers. Dashed lines are the best fits to a linear gradient; (b) Normalized alteration gradients of T_g^{eq} and T_g^{ne} relative to bulk for systems with $t_{\text{ANN,max}}=10^5$ and 10^6 . The solid line shows a fit of $T_g^{\text{eq}}(z)$ to an exponential gradient form to the T_g^{eq} data, while the dotted lines represent linear fits to the surface region. (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright (2024) American Chemical Society).

的影响巨大，是在纳米聚合物材料实际应用中不得不考虑的因素。早在2007年，Campbell等^[86]利用椭圆偏振光谱仪研究了一系列聚甲基丙烯酸酯（聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸乙酯和聚甲基丙烯酸丙酯等）薄膜 T_g 的膜厚依赖性。结果发现，随着侧链烷基链长度的增加，薄膜 T_g 的膜厚依赖性逐渐减小，自由表面效应的影响逐渐减弱。该实验结果暗示自由表面效应的强弱可能与聚合物链的柔顺性密切相关，随着聚合物侧基柔性的增加，自由表面效应减弱。Torkelson等^[32]利用荧光探针技术，选用侧基刚性不同的聚合物（PS、聚(4-甲基苯乙烯) (P4MS)和聚(4-叔丁基苯乙烯) (PTBS))为研究对象，研究了侧基柔顺性对聚合物自由表面效应强弱的影响。同样发现随着侧基刚性增大，自由表面效应增强，具体为 $\text{PTBS} > \text{P4MS} > \text{PS}$ ，如图9(a)所示。关于聚合物链刚性影响自由表面效应的原因，Keten等^[87]通过计算机粗粒化模拟，发现PS分子链的刚性苯环侧基比PMMA的柔性烷基侧基堆积得较为疏松，对表面自由体积的引入更敏感，使得自由表面效应较强，如图9(b)所示。我们课题组^[88]利用聚合物表面自由体积较大，氘水(D_2O)蒸汽可以渗透其中的现象，通过中子反射技术(NR)研究了PS、P4MS和PTBS表面 D_2O 的渗透距离(即表面密度较小的区域范围)。结果发现，随着侧基刚性的增加， D_2O 的渗透距离逐渐增加(图9(c))，在实验上验证了侧基刚性与表面密度较小区域大小和自由表面效应强弱的关联。受此启发，我们可以在较为刚性的聚合物链中加入一些柔性单体单

元，进而调控自由表面效应。Wang等^[89]利用自由基共聚法合成了苯乙烯和丙烯酸正丁基酯(P(S/nBA))以及苯乙烯和2-乙基己基丙烯酸酯的无规共聚物(P(S/EHA))，通过改变苯乙烯与丙烯酸酯的投料比，得到了不同组分的P(S/nBA)和P(S/EHA)。研究了共聚物中nBA和EHA的含量对自由表面效应的影响。结果发现，对于nBA单体来说，只有摩尔含量达到41%，P(S/nBA)共聚物的自由表面效应才基本被消除。对于更加柔性的EHA单体来说，只需添加2%即可达到类似的结果。

Ediger等^[74]从分子链的协同运动区域尺寸(CRR)出发，研究了聚合物分子结构对自由表面效应的影响。他们利用“荧光漂白技术”测量了不同结构聚合物的表面活性层厚度。发现当温度达到聚合物本体 T_g 时，PS薄膜表面活性层为7 nm，PMMA薄膜仅为4 nm，而聚 α -甲基苯乙烯薄膜几乎为0 nm，如图9(d)所示。他们认为，表面层活性层厚度的不同与不同分子链的CRR尺寸有关(PS与PMMA的CRR分别约为3.5和1.7 nm)。聚合物CRR尺寸越大，表面活性层越厚，自由表面效应越强。此外，聚合物的拓扑结构(如环状、梳状、星状、聚合物刷、聚合物瓶刷，不同交联结构等)也会影响自由表面效应。Torkelson等^[90]报道了环状PS薄膜中 T_g 的膜厚依赖性，发现由于环状分子在表面特殊的堆积行为，自由表面效应被完全抑制，其 T_g 不随膜厚的变化而改变。因此，可在线性聚合物中加入少量环状聚合物来调控自由表面效应的强弱。上述

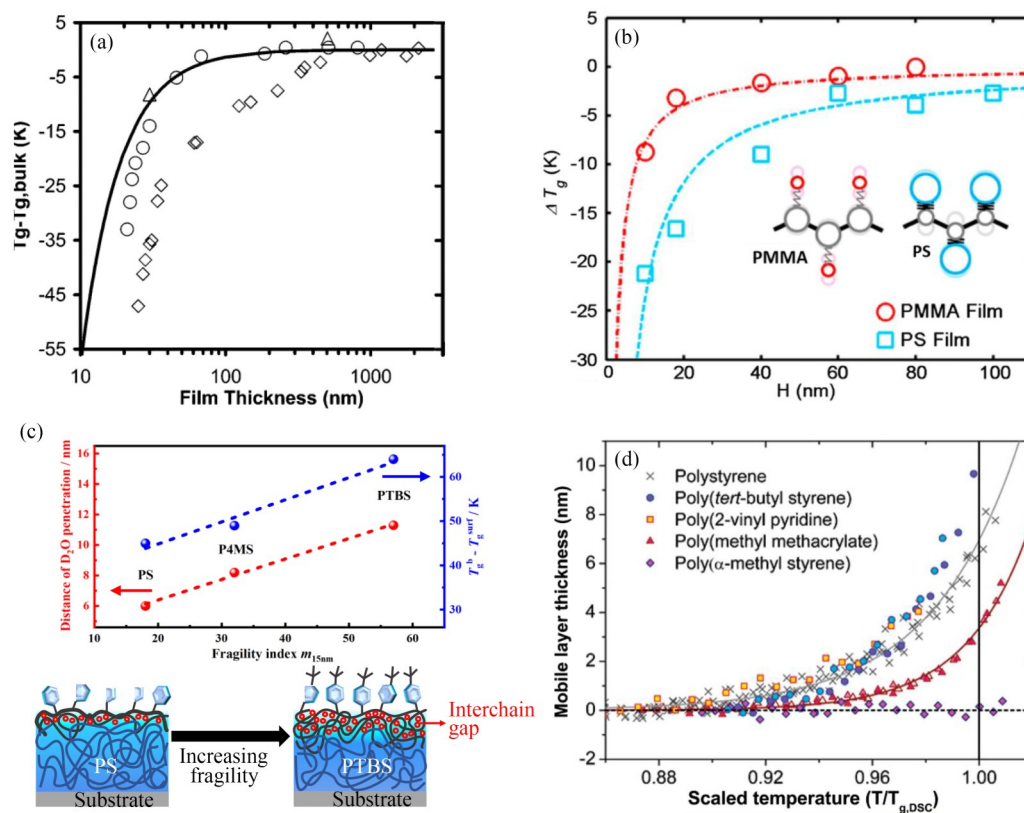


Fig. 9 (a) $T_g - T_{g,bulk}$ as a function of film thickness for P4MS (\circ), PTBS (\diamond) films and PS (Δ and solid line) films (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2005) American Chemical Society). (b) ΔT_g versus free-standing film thickness for PMMA and PS shown as red circles and blue squares, respectively (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright (2016) American Chemical Society); (c) D_2O penetration distance of D_2O -saturated steam-treated PTBS, P4MS, and PS films after 7 days at 40 °C and $T_g^b - T_g^{surf}$ of 15 nm PTBS, P4MS, and PS films as a function of the fragility of corresponding 15 nm polymer films (Reprinted with permission from Ref. [88]; Copyright (2024) American Chemical Society); (d) Temperature dependence of mobile layer thickness plotted versus scaled temperature for various polymers (Reprinted with permission from Ref. [74]; Copyright (2011) American Chemical Society).

研究表明，聚合物分子结构，组成结构，拓扑结构等均会影响自由表面效应，亟需一个统一的理论框架来解释和预测聚合物结构对自由表面效应的影响。Torkelson 课题组^[89,91]发现，上述所有聚合物结构对自由表面效应的影响可以归结于一个参数——聚合物脆值(fragility index, 描述玻璃化转变行为对温度变化的敏感程度的参数)。调控聚合物结构，聚合物脆值及其与薄膜厚度的依赖性会发生变化。随着聚合物脆值的增加，分子链在自由表面的堆积会变得疏松(图9(c))，表面分子所处的环境与本体的差别会增大，自由表面效应得到增强。

4 聚合物/基底界面效应对自由表面效应的影响

一般来说，随着材料尺寸的下降，虽然自由

表面效应对材料分子松弛行为和物理性能的影响越来越大，但是自由表面效应自身的强弱(如表面高活性层的厚度)却与尺寸无关。然而，对于基底支撑的聚合物薄膜，基底附近的分子链可与基底产生物理或化学相互作用，其分子运动能力将会被显著抑制。研究发现，这种抑制分子运动的行为也可长程传递至薄膜内部^[92]，一般可达 $3R_g \sim 11R_g$ (R_g 为分子链根均方旋转半径)^[93]，并影响薄膜整体的分子松弛行为以及相关物理性能，被称为聚合物/基底界面效应^[94]。当薄膜厚度不断下降时，自由表面效应活化分子运动的范围会与聚合物/基底界面效应抑制分子运动的范围发生重合。这2种对分子运动能力一正一反的效应会相互耦合，相互竞争。聚合物薄膜最后呈现的分子松弛行为和物理性质是两者共同作用的结果。当界面效应很强时，随着薄膜厚度的下降，自由

表面效应会被抑制, 甚至被完全消除.

关于聚合物/基底界面效应的强弱, 研究发现聚合物/基底相互作用越强, 界面效应对分子运动能力的抑制越强, 影响距离越远. Keddie等^[4]发现将PMMA薄膜的基底由金基底改为SiO₂基底后, 其T_g随膜厚下降而减小的现象即可转变为随厚度下降而增加. 这种差异源于PMMA分子链可与SiO₂表面羟基形成较强的氢键相互作用, 显著增强了聚合物/基底相互作用. Xue等^[95]利用非辐射能量传递的方法研究了在苯基和氟化烷基改性基底上PS薄膜的分子松弛行为. 发现PS链上的苯环与基底上的苯基之间存在 π - π 相互作用增加了界面相互作用, 从而抑制了薄膜自由表面效应. 相反, 氟化烷基与PS链相互排斥, 阻

止了PS分子链接触基底, 导致聚合物和基底之间存在更多的界面自由体积, 增强了自由表面效应. 我们课题组^[96]发现, 通过对SiO₂基底进行不同基团(苯基、萘基、蒽基等共轭基团)改性, 可通过PS中的苯环与共轭基团的 π - π 相互作用有效调控PS与基底相互强度, 进而调控自由表面效应对薄膜T_g的影响, 如图10(a)所示. 除此以外, 通过调控聚合物的结构与组成, 也可调控聚合物与基底的相互作用强度. 例如, Tsui等^[97]通过改变叔丁基苯乙烯(TBS)和4-乙酰氧基苯乙烯(AS)无规共聚物中TBS的含量, 利用AS单体与SiO₂基底的氢键相互作用调控聚合物与基底相互强度, 进而调控自由表面效应, 如图10(b)所示.

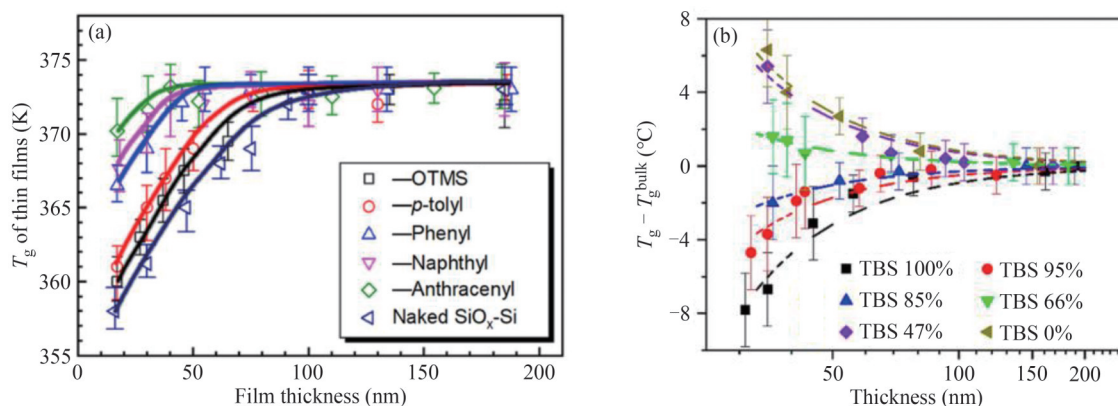


Fig. 10 (a) T_g of the PS spin-coated films with different thicknesses on the different substrates (Reprinted with permission from Ref. [96]; Copyright (2019) American Chemical Society); (b) Thickness dependence of $T_g - T_g^{\text{bulk}}$ of P(TBS-*r*-AS) films with various contents of TBS (Reprinted with permission from Ref. [97]; Copyright (2019) American Chemical Society).

最近的研究发现, 聚合物链在基底上的吸附也是影响聚合物/基底界面效应的关键因素. Napolitano等^[9]研究了PTBS薄膜在较高温度下($T_g + 50$ °C)热处理不同时间后, T_g随薄膜厚度的变化. 结果发现, 随着热处理时间的增加, PTBS薄膜T_g随厚度下降而减小的幅度逐渐变小, 自由表面效应逐渐被抑制, 如图11(a)所示. 对于约25 nm的PTBS薄膜, 热处理12 h后, T_g升高了将近35 °C. 进一步研究发现, 这是由于聚合物链在热处理过程中不可逆地吸附在基底上, 抑制了分子链的运动导致的. 我们课题组^[98]研究了以不同厚度吸附层为基底, PS薄膜T_g随厚度下降的变化关系. 结果发现, 当存在一定吸附层厚度时, T_g随着厚度的下降出现先下降再升高的非单调性变化. 当薄膜相对较厚时(>30 nm), 此时薄膜的松弛行为主要由自由表面效应主导, T_g随着

厚度的下降而减小; 当薄膜厚度小于30 nm后, 界面效应反而主导了薄膜的分子运动, T_g随着厚度的下降而升高. 该实验结果不仅充分说明了吸附层厚度对自由表面效应的重要影响, 而且很好地展示了自由表面效应与聚合物/基底界面效应的相互耦合作用. 进一步地, 我们课题组^[99]利用原子力显微镜监测具有一定厚度吸附层的PET薄膜在368 K下的等温结晶过程, 获得PET薄膜表面结晶速率与膜厚(*h*)的关系, 如图11(b)所示. 结果发现, 表面结晶速率与膜厚的关系可以分为4个区域: 当 $h > h_s$ 时, 表面结晶速率远大于本体材料结晶速率(见图11(b)中黑色虚线), 且与厚度无关; 当 $h_{sb} < h < h_s$ 时, 表面结晶速率开始收到界面效应的抑制, 但仍快于本体; 当 $h_n < h < h_{sb}$ 时, 表面结晶速率进一步被抑制, 已经慢于本体; 当 $h < h_n$ 时, 已无法再实验时间尺度上观

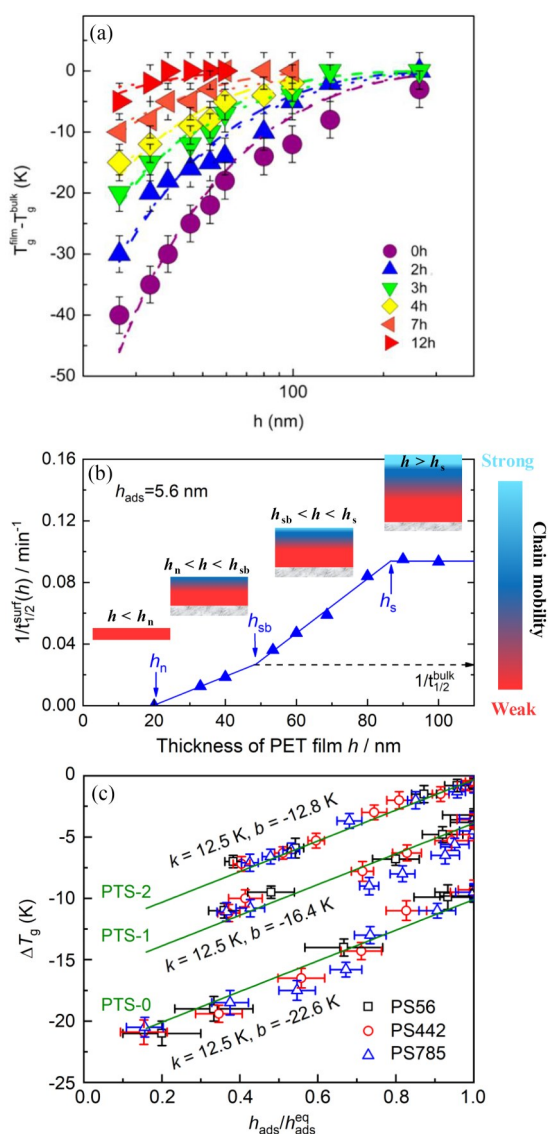


Fig. 11 (a) Shift in T_g as a function of film thickness and the annealing time at 453 K (Reprinted with permission from Ref. [9]; Copyright (2017) American Chemical Society); (b) Relationships between $1/t_{1/2}^{\text{surf}}$ and the thickness of PET films with adsorbed layer of 5.6 nm at 368 K (Reprinted with permission from Ref. [99]; Copyright (2022) American Chemical Society). (c) The value of ΔT_g ($T_g^{\text{film}} - T_g^{\text{bulk}}$) of (20±1) nm PS56, PS442, PS785 films as a function of the degree of adsorption, $h_{\text{ads}}/h_{\text{ads}}^{\text{eq}}$ on various substrates during annealing at 423 K. The silicon substrate and the two PTS-modified substrates with 41% and 90% phenyl contents were labeled as PTS-0, PTS-1, and PTS-2. The solid lines were the linear fits with the displayed parameters. PS samples are labeled as PSXX, where XX denotes the value of M_w in kg/mol (Reprinted with permission from Ref. [102]; Copyright (2026) AIP Publishing).

察到结晶. 这表明当存在界面效应的时候, 随着厚度的下降, 自由表面效应被逐渐抑制, 甚至可

被完全被消除.

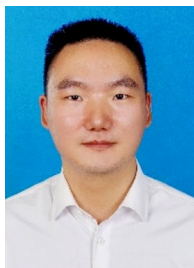
值得注意的是, 聚合物/基底相互作用强度与分子链在基底上的吸附动力学以及吸附层结构密切相关^[100,101]. 因此, 聚合物/基底相互作用强度以及分子链在基底上的吸附两者对聚合物薄膜分子松弛行为和自由表面效应的影响可能不应该分开来考虑. 我们利用苯环改性基底调控PS与基底之间的相互作用, 研究了在不同基底上, 吸附程度对聚合物薄膜分子运动能力的影响^[102]. 图 11(c) 给出了不同基底上不同分子量 20 nm PS 薄膜的 T_g 与吸附程度关系. 发现在不同基底上, 薄膜 T_g 均与吸附程度呈线性增大的关系, 且没有分子量依赖性. 该线性关系的斜率与基底无关, 而截距与基底相关, 即与聚合物/界面相互作用强度相关. 利用自由体积理论对该现象进行分析, 发现分子链在基底的吸附过程涉及构象调整以及界面自由体积的损失, 吸附程度越大, 界面自由体积损失越多, 分子运动能力下降. 同时, 随着聚合物/界面相互作用强度的增加, 分子链与基底的相互作用焓更大, 吸附链可以以一种熵损失更大的构象“拴”在基底上, 界面自由体积损失得更多. 该实验结果表明, 聚合物/界面相互作用强度和链吸附可以共同影响聚合物/基底界面效应, 进而影响自由表面效应.

5 结语与展望

随着纳米聚合物材料结构与性能研究的不断深入, 自由表面效应对纳米受限聚合物分子动力学以及物理性能的关键作用引起了越来越多人的注意. 本文总结了聚合物自由表面效应目前的研究进展, 从自由表面效应的发现、对聚合物材料分子松弛和物理性能的影响及其物理起源等方面对自由表面效应进行了简单的介绍; 探讨了自由表面效应的长程传递特征及其微观机制, 并归纳了聚合物结构和聚合物/基底界面效应对自由表面效应的重要影响. 深入理解并精准调控自由表面效应, 在聚合物超薄膜的稳定性, 智能功能表面与界面的设计, 高性能薄膜结构与性能的控制等方面作用巨大, 可为解决纳米器件性能不稳定和使用寿命短、因微观结构控制不精准导致的宏观性能不达标和批次不稳定、智能表面功能难以调控等问题提供理论支撑和解决思路. 然而, 目前仍缺乏对自由表面附近局部性质准确测量的表

征手段, 这限制了对自由表面效应的进一步研究, 并且调控自由表面效应的方法存在影响聚合物材料性能, 引入新的影响因素等问题. 未来, 开发新的技术和方法, 精准调控表面分子链的聚

集态(如调控分子链构象以及链堆积行为等)并在纳米分辨率下准确测量自由表面附近局部区域的相关性质, 有望为深入理解并利用自由表面效应提供新的思路和方案.



作者简介: 徐健荃, 男, 1990年生. 浙江理工大学副教授, 硕士生导师. 2012年获浙江大学工学学士学位, 2019年获浙江理工大学工学博士学位. 2019~2020年香港科技大学博士后. 2020年加入浙江理工大学, 专注于研究受限聚合物体系复杂分子运动的物理本质和运动规律, 及其在实际纳米材料开发与制备过程中的应用. 在 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Macromolecules*、*ACS Macro Lett.* 和 *Polymer* 等高分子领域重要期刊发表论文30余篇.



作者简介: 王新平, 男, 1964年生. 浙江理工大学二级教授, 博士生导师. 1989年和1992年分别获杭州大学理学学士、硕士学位. 1996年获浙江大学理学博士学位. 1996年加入浙江理工大学, 2000~2003年美国明尼苏达大学博士后. 专注于高分子表面与界面、受限聚合物体系分子动力学等领域的研究. 在国际顶级期刊 *Nature*、*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*、*Phys. Rev. Lett.*、*Macromolecules* 和 *ACS Macro Lett.* 等发表学术论文130余篇, 授权发明专利13项.

REFERENCES

- Xu, J.; Wang, S. H.; Wang, G. N.; Zhu, C. X.; Luo, S. C.; Jin, L. H.; Gu, X. D.; Chen, S. C.; Feig, V. R.; To, J. W. F.; Rondeau-Gagné, S.; Park, J.; Schroeder, B. C.; Lu, C. E.; Oh, J. Y.; Wang, Y. M.; Kim, Y. H.; Yan, H.; Sinclair, R.; Zhou, D. S.; Xue, G.; Murmann, B.; Linder, C.; Cai, W.; Tok, J. B.; Chung, J. W.; Bao, Z. N. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect. *Science*, **2017**, 355(6320), 59–64.
- Yoon, S.; Schopp, N.; Choi, D. G.; Wakidi, H.; Ding, K.; Ade, H.; Vezin, H.; Manjunatha Reddy, G. N.; Nguyen, T. Q. Influences of metal electrodes on stability of non-fullerene acceptor-based organic photovoltaics (adv. funct. mater. 50/2024). *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(50), 2470296.
- Wang, G.; Melkonyan, F. S.; Facchetti, A.; Marks, T. J. All-polymer solar cells: recent progress, challenges, and prospects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(13), 4129–4142.
- Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discuss.*, **1994**, 98, 219–230.
- Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *Europhys. Lett.*, **1994**, 27(1), 59–64.
- Ma, M. C.; Guo, Y. L. Physical properties of polymers under soft and hard nanoconfinement: a review. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(6), 565–578.
- 吴茗, 殷爽渤, 段敏芝, 陶松林, 封成栋, 汪蓉, 王晓亮, 周东山, 薛奇. 受限态高分子的微观动力学与流变学行为研究进展. *高分子通报*, **2025**, 38(2), 333–353.
- Yang, Z. H.; Fujii, Y.; Lee, F. K.; Lam, C. H.; Tsui, O. K. C. Glass transition dynamics and surface layer mobility in unentangled polystyrene films. *Science*, **2010**, 328(5986), 1676–1679.
- Perez-de-Eulate, N. G.; Sferrazza, M.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. Irreversible adsorption erases the free surface effect on the T_g of supported films of poly(4-*tert*-butylstyrene). *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(4), 354–358.
- Bodiguel, H.; Fretigny, C. Reduced viscosity in thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97(26), 266105.
- Qi, D.; Fakhraai, Z.; Forrest, J. A. Substrate and chain size dependence of near surface dynamics of glassy polymers. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101(9), 096101.
- Zha, H.; Wang, Q.; Wang, X. P.; Cangialosi, D.; Zuo, B. Enhanced free surface mobility facilitates the release of free-volume holes in thin-film polymer glasses. *Macromolecules*, **2021**, 54(4), 2022–2028.

- 13 Xu, Q. Y.; Zhu, N. T.; Fang, H. S.; Wang, X. P.; Priestley, R. D.; Zuo, B. Decoupling role of film thickness and interfacial effect on polymer thin film dynamics. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(1), 1–8.
- 14 Kim, S.; Torkelson, J. M. Distribution of glass transition temperatures in free-standing, nanoconfined polystyrene films: a test of de Gennes' sliding motion mechanism. *Macromolecules*, **2011**, 44(11), 4546–4553.
- 15 胡文兵. 受本体玻璃态增强的表面高分子橡胶态行为. *高分子学报*, **2021**, 52(11), 1424–1426.
- 16 李艳伟, 孙昭艳, 安立佳. 玻璃与玻璃化转变. *大学化学*, **2016**, 31(3), 1–10.
- 17 Forrest, J.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J.; Dutcher, J. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(10), 2002–2005.
- 18 de Gennes, P. G. Glass transitions in thin polymer films. *Eur. Phys. J. E*, **2000**, 2(3), 201–205.
- 19 Kerle, T.; Lin, Z. Q.; Kim, H. C.; Russell, T. P. Mobility of polymers at the air/polymer interface. *Macromolecules*, **2001**, 34(10), 3484–3492.
- 20 Alvine, K. J.; Ding, Y. F.; Douglas, J. F.; Ro, H. W.; Okerberg, B. C.; Karim, A.; Soles, C. L. Capillary instability in nanoimprinted polymer films. *Soft Matter*, **2009**, 5(15), 2913–2918.
- 21 Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. Rheological analysis of surface relaxation process of monodisperse polystyrene films. *Macromolecules*, **2000**, 33(20), 7588–7593.
- 22 Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat. Mater.*, **2003**, 2(10), 695–700.
- 23 Fu, Y.; Lau, Y. R.; Weng, L. T.; Ng, K. M.; Chan, C. M. Evidence of enhanced mobility at the free surface of supported polymer films by *in situ* variable-temperature time-of-flight-secondary ion mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(22), 10725–10732.
- 24 Yan, J. S.; Xu, J. Q.; Weng, L. T.; Wang, F. L.; Wang, X. P.; Yuan, H. L.; Wang, T.; Tsui, O. K. C. Glass transition of the surface monolayer of polystyrene films with different film thicknesses and supporting surfaces. *Macromolecules*, **2023**, 56(2), 556–566.
- 25 Zuo, B.; Liu, Y. J.; Wang, L.; Zhu, Y. M.; Wang, Y. F.; Wang, X. P. Depth profile of the segmental dynamics at a poly(methyl methacrylate) film surface. *Soft Matter*, **2013**, 9(39), 9376–9384.
- 26 Zhang, C. Y.; Li, L.; Chen, J. R.; Yang, Y. H.; Zuo, B.; Li, J. Q.; Wang, X. P. Chemical structure dependence of surface layer thickness on polymer films. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(23), 12448–12456.
- 27 Fakhraai, Z.; Forrest, J. A. Measuring the surface dynamics of glassy polymers. *Science*, **2008**, 319(5863), 600–604.
- 28 Chai, Y.; Salez, T.; McGraw, J. D.; Benzaquen, M.; Dalnoki-Veress, K.; Raphaël, E.; Forrest, J. A. A direct quantitative measure of surface mobility in a glassy polymer. *Science*, **2014**, 343(6174), 994–999.
- 29 Dutcher, J. R.; Ediger, M. D. Glass surfaces not so glassy. *Science*, **2008**, 319(5863), 577–578.
- 30 左彪. 一维受限聚合物薄膜分子动力学行为的研究. 浙江理工大学博士学位论文, **2014**.
- 31 Zuo, B.; Xu, J. Q.; Sun, S. Z.; Liu, Y.; Yang, J. P.; Zhang, L.; Wang, X. P. Stepwise crystallization and the layered distribution in crystallization kinetics of ultra-thin poly(ethylene terephthalate) film. *J. Chem. Phys.*, **2016**, 144(23), 234902.
- 32 Ellison, C. J.; Mundra, M. K.; Torkelson, J. M. Impacts of polystyrene molecular weight and modification to the repeat unit structure on the glass Transition–Nanoconfinement effect and the cooperativity length scale. *Macromolecules*, **2005**, 38(5), 1767–1778.
- 33 左彪, 何婷婷, 李俊燕, 徐王杰, 杨菊萍, 王新平, 沈之荃. 聚合物薄膜玻璃化转变及其分子松弛行为的研究进展. *中国科学(化学)*, **2015**, 45(2), 139–157.
- 34 Sharp, J. S.; Forrest, J. A. Free surfaces cause reductions in the glass transition temperature of thin polystyrene films. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91(23), 235701.
- 35 Chang, T. X.; Zhang, H.; Shen, X. Z.; Hu, Z. J. Polymer-polymer interfacial perturbation on the glass transition of supported low molecular weight polystyrene thin films. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(4), 435–441.
- 36 Liu, Y. X.; Chen, E. Q. Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(9–10), 1011–1037.
- 37 Peng, D. D.; Li, R. N.; Lam, C. H.; Tsui, O. K. C. Two-layer model description of polymer thin film dynamics. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2013**, 31(1), 12–20.
- 38 Masson, J. L.; Green, P. F. Viscosity of entangled polystyrene thin film melts: film thickness dependence. *Phys. Rev. E*, **2002**, 65(3), 031806.

- 39 Wang, F. L.; Li, S. J.; Guo, H. K.; Li, J. X.; Xu, J. Q.; Shi, T. F.; Wang, X. P. Competition between disentanglement effect and interfacial effect determines the chain relaxation dynamics of entangled ultrathin polystyrene films. *Macromolecules*, **2024**, 57(20), 9688–9697.
- 40 王凤亮, 王新平. 一维受限聚合物黏弹性的研究进展. *高分子材料科学与工程*, **2020**, 36(7), 181–190.
- 41 Stafford, C. M.; Vogt, B. D.; Harrison, C.; Julthongpipit, D.; Huang, R. Elastic moduli of ultrathin amorphous polymer films. *Macromolecules*, **2006**, 39(15), 5095–5099.
- 42 Böhme, T. R.; de Pablo, J. J. Evidence for size-dependent mechanical properties from simulations of nanoscopic polymeric structures. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116(22), 9939–9951.
- 43 Van Workum, K.; de Pablo, J. J. Computer simulation of the mechanical properties of amorphous polymer nanostructures. *Nano Lett.*, **2003**, 3(10), 1405–1410.
- 44 Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A. Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene films. *Macromolecules*, **1997**, 30(2), 280–285.
- 45 罗锦添, 徐全印, 徐文生, 左彪. 高分子玻璃化转变的链长依赖性. *高分子学报*, **2025**, 56(4), 539–550.
- 46 Xu, Q. Y.; Wu, Z. H.; Randazzo, K.; Xu, W. S.; Zhang, B. K.; Priestley, R. D.; Zuo, B. Chain ends excite polymer cooperative motion. *Sci. Adv.*, **2025**, 11(48), eaea0786.
- 47 Kajiyama, T.; Satomi, N.; Yokoe, Y.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Takahara, A. Effect of end group chemistry on surface molecular motion of monodisperse polystyrene films. *Macromol. Symp.*, **2000**, 159(1), 35–42.
- 48 Li, M.; Liu, C.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. Synthesis of graft copolymer with pendant macrocycles *via* combination of ATRP and click chemistry. *Polymer*, **2015**, 71, 23–30.
- 49 Xie, F. C.; Zhang, H. F.; Lee, F. K.; Du, B. Y.; Tsui, O. K. C.; Yokoe, Y.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; He, T. B. Effect of low surface energy chain ends on the glass transition temperature of polymer thin films. *Macromolecules*, **2002**, 35(5), 1491–1492.
- 50 Zhang, L. H.; Torkelson, J. M. Influence of initiator fragments as chain ends on the T_g -confinement effect and dewetting of thin films of ultralow molecular weight polymer. *Polymer*, **2015**, 65, 105–114.
- 51 Glynos, E.; Frieberg, B.; Chremos, A.; Sakellariou, G.; Gidley, D. W.; Green, P. F. Vitrification of thin polymer films: from linear chain to soft colloid-like behavior. *Macromolecules*, **2015**, 48(7), 2305–2312.
- 52 Algers, J.; Suzuki, R.; Ohdaira, T.; Maurer, F. H. J. Free volume and density gradients of amorphous polymer surfaces as determined by use of a pulsed low-energy positron lifetime beam and PVT data. *Macromolecules*, **2004**, 37(11), 4201–4210.
- 53 Cao, H.; Yuan, J. P.; Zhang, R.; Sundar, C. S.; Jean, Y. C.; Suzuki, R.; Ohdaira, T.; Nielsen, B. Free volumes and holes near the polymer surface studied by positron annihilation. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 149(1–4), 116–124.
- 54 Jang, J. H.; Ozisik, R.; Mattice, W. L. A Monte Carlo simulation on the effects of chain end modification on freely standing thin films of amorphous polyethylene melts. *Macromolecules*, **2000**, 33(20), 7663–7671.
- 55 White, R. P.; Lipson, J. E. G. Dynamics across a free surface reflect interplay between density and cooperative length: application to polystyrene. *Macromolecules*, **2021**, 54(9), 4136–4144.
- 56 Yu, X. J.; Beharaj, A.; Grinstaff, M. W.; Tsui, O. K. C. Modulation of the effective viscosity of polymer films by ultraviolet ozone treatment. *Polymer*, **2017**, 116, 498–505.
- 57 Zuo, B.; Liu, Y.; Liang, Y. F.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Wang, X. P. Glass transition behavior in thin polymer films covered with a surface crystalline layer. *Macromolecules*, **2017**, 50(5), 2061–2068.
- 58 Ellison, C. J.; Ruzskowski, R. L.; Fredin, N. J.; Torkelson, J. M. Dramatic reduction of the effect of nanoconfinement on the glass transition of polymer films *via* addition of small-molecule diluent. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92(9), 095702.
- 59 Riggleman, R. A.; Yoshimoto, K.; Douglas, J. F.; de Pablo, J. J. Influence of confinement on the fragility of antiplasticized and pure polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97(4), 045502.
- 60 Silberberg, A. Distribution of conformations and chain ends near the surface of a melt of linear flexible macromolecules. *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 90(1), 86–91.
- 61 Brown, H. R.; Russell, T. P. Entanglements at polymer surfaces and interfaces. *Macromolecules*, **1996**, 29(2), 798–800.
- 62 Soles, C. L.; Ding, Y. Nanoscale polymer processing. *Science* **2008**, 322(5902), 689–690.
- 63 胡文兵. 高分子物理导论. 北京: 科学出版社, **2011**.
- 64 Lin, Y. H. Number of entanglement strands per cubed tube diameter, a fundamental aspect of topological universality in polymer viscoelasticity. *Macromolecules*, **1987**, 20(12), 3080–3083.

- 65 Li, B. L.; Zhou, J.; Xu, X.; Yu, J. C.; Shao, W.; Fang, Y.; Lu, X. L. Solvent quality affects chain conformational order at the polymer surface revealed by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Polymer*, **2013**, 54(7), 1853–1859.
- 66 Xu, J. Q.; Zhang, H. S.; Li, J. C.; Zhang, L.; Zuo, B.; Tsui, O. K. C.; Wang, X. P. Conformation-sensitive surface dynamics in thin poly(ethylene terephthalate) film. *Macromolecules*, **2019**, 52(6), 2580–2588.
- 67 Hao, Z. W.; Ghanekarade, A.; Zhu, N. T.; Randazzo, K.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Wang, X. P.; Simmons, D. S.; Priestley, R. D.; Zuo, B. Mobility gradients yield rubbery surfaces on top of polymer glasses. *Nature*, **2021**, 596(7872), 372–376.
- 68 Yuan, H. L.; Yan, J. S.; Gao, P.; Kumar, S. K.; Tsui, O. K. C. Microscale mobile surface double layer in a glassy polymer. *Sci. Adv.*, **2022**, 8(45), eabq5295.
- 69 Nie, H. R.; Chen, X. W.; Ma, Z. Y.; Zhang, R.; Tsui, O. K. C. Exploring long-range surface-induced mobility enhancement in poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, **2025**, 58(19), 10937–10947.
- 70 Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. *Science*, **2005**, 309(5733), 456–459.
- 71 Jean, Y. C.; Zhang, J. J.; Chen, H. M.; Li, Y.; Liu, G. Positron annihilation spectroscopy for surface and interface studies in nanoscale polymeric films. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2005**, 61(7), 1683–1691.
- 72 Jean, Y. C.; Zhang, R. W.; Cao, H.; Yuan, J. P.; Huang, C. M.; Nielsen, B.; Asoka-Kumar, P. Glass transition of polystyrene near the surface studied by slow-positron-annihilation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **1997**, 56(14), R8459–R8462.
- 73 Paeng, K.; Swallen, S. F.; Ediger, M. D. Direct measurement of molecular motion in freestanding polystyrene thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(22), 8444–8447.
- 74 Paeng, K.; Ediger, M. D. Molecular motion in free-standing thin films of poly(methyl methacrylate), poly(4-tert-butylstyrene), poly(α -methylstyrene), and poly(2-vinylpyridine). *Macromolecules*, **2011**, 44(17), 7034–7042.
- 75 Ilton, M.; Qi, D.; Forrest, J. A. Using nanoparticle embedding to probe surface rheology and the length scale of surface mobility in glassy polymers. *Macromolecules*, **2009**, 42(18), 6851–6854.
- 76 Xu, J. Q.; Li, Y.; Wu, X. L.; Zuo, B.; Wang, X. P.; Zhang, W.; Tsui, O. K. C. Thickness of the surface mobile layer with accelerated crystallization kinetics in poly(ethylene terephthalate) films: direct measurement and analysis. *Macromolecules*, **2018**, 51(9), 3423–3432.
- 77 Kim, J. H.; Jang, J.; Zin, W. C. Thickness dependence of the glass transition temperature in thin polymer films. *Langmuir*, **2001**, 17(9), 2703–2710.
- 78 Schweizer, K. S.; Simmons, D. S. Progress towards a phenomenological picture and theoretical understanding of glassy dynamics and vitrification near interfaces and under nanoconfinement. *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151(24), 240901.
- 79 Stevenson, J. D.; Wolynes, P. G. On the surface of glasses. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129(23), 234514.
- 80 Phan, A. D.; Schweizer, K. S. Theory of the spatial transfer of interface-nucleated changes of dynamical constraints and its consequences in glass-forming films. *J. Chem. Phys.*, **2019**, 150(4), 044508.
- 81 Phan, A. D.; Schweizer, K. S. Influence of longer range transfer of vapor interface modified caging constraints on the spatially heterogeneous dynamics of glass-forming liquids. *Macromolecules*, **2019**, 52(14), 5192–5206.
- 82 McCoy, J. D.; Curro, J. G. Conjectures on the glass transition of polymers in confined geometries. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116(21), 9154–9157.
- 83 Hocky, G. M.; Berthier, L.; Kob, W.; Reichman, D. R. Crossovers in the dynamics of supercooled liquids probed by an amorphous wall. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **2014**, 89(5), 052311.
- 84 Xu, J. Q.; Ghanekarade, A.; Li, L.; Zhu, H. F.; Yuan, H. L.; Yan, J. S.; Simmons, D. S.; Tsui, O. K. C.; Wang, X. P. Mixed equilibrium/non-equilibrium effects govern surface mobility in polymer glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2024**, 121(41), e2406262121.
- 85 Xu, J. Q.; Bao, S. Y.; Jiang, Z. W.; Li, B. L.; Han, X. F.; Wang, X. P. Thickness dependence of surface chain conformation in poly(methyl methacrylate) films investigated by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Macromolecules*, **2024**, 57(13), 6190–6198.
- 86 Campbell, C. G.; Vogt, B. D. Examination of the influence of cooperative segmental dynamics on the glass transition and coefficient of thermal expansion in thin films probed using poly(n-alkyl methacrylate)s. *Polymer*, **2007**, 48(24), 7169–7175.
- 87 Hsu, D. D.; Xia, W. J.; Song, J.; Keten, S. Glass-transition and side-chain dynamics in thin films: explaining dissimilar free surface effects for polystyrene vs poly(methyl methacrylate). *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(4), 481–486.

- 88 Jiang, Z. W.; Tian, W. H.; Weng, W. W.; Zhan, X. Z.; Zhou, X. J.; Xu, J. Q.; Zhu, T.; Wang, X. P. Origin of the free surface effect of polymers with different sizes of side groups. *Macromolecules*, **2024**, 57(23), 11075–11084.
- 89 Wang, T.; Hu, S. M.; Zhang, S. P.; Peera, A.; Reffner, J.; Torkelson, J. M. Eliminating the T_g -confinement effect in polystyrene films: extraordinary impact of a 2 %mol 2-ethylhexyl acrylate comonomer. *Macromolecules*, **2022**, 55(21), 9601–9611.
- 90 Zhang, L. H.; Elupula, R.; Grayson, S. M.; Torkelson, J. M. Major impact of cyclic chain topology on the T_g -confinement effect of supported thin films of polystyrene. *Macromolecules*, **2016**, 49(1), 257–268.
- 91 Jin, K. L.; Torkelson, J. M. Enhanced T_g -confinement effect in cross-linked polystyrene compared to its linear precursor: roles of fragility and chain architecture. *Macromolecules*, **2016**, 49(14), 5092–5103.
- 92 Xu, J. Q.; Liu, Z. S.; Lan, Y.; Zuo, B.; Wang, X. P.; Yang, J. P.; Zhang, W.; Hu, W. B. Mobility gradient of poly(ethylene terephthalate) chains near a substrate scaled by the thickness of the adsorbed layer. *Macromolecules*, **2017**, 50(17), 6804–6812.
- 93 徐健荃. 受限聚合物薄膜表/界面效应的本质及其传递距离的研究. 浙江理工大学博士学位论文, **2019**.
- 94 刘望龙, 左彪, 杨燕航, 丁佳, 王新平, 沈之荃. 基底界面效应对聚苯乙烯薄膜分子运动行为的影响. *中国科学: 化学*, **2013**, 43(10), 1336–1345.
- 95 Xu, J.; Ding, L.; Chen, J.; Gao, S. Y.; Li, L. L.; Zhou, D. S.; Li, X.; Xue, G. Sensitive characterization of the influence of substrate interfaces on supported thin films. *Macromolecules*, **2014**, 47(18), 6365–6372.
- 96 Hong, Y. M.; Chen, W.; Fang, H. S.; Zuo, B.; Yuan, Y. M.; Zhang, L.; Wang, X. P. Regulation of the interfacial effects of thin polystyrene films by changing the aromatic group structure on substrate surfaces. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(32), 19715–19724.
- 97 Wang, T.; Yan, J. S.; Yuan, H. L.; Xu, J. Q.; Lam, H. Y.; Yu, X. J.; Lv, C.; Du, B. Y.; Tsui, O. K. C. T_g confinement effect of random copolymers of 4-tert-butylstyrene and 4-acetoxystyrene with different compositions. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(10), 1280–1284.
- 98 Ren, W. Z.; Wang, X.; Shi, J. H.; Xu, J. Q.; Taneda, H.; Yamada, N. L.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Wang, X. P. The role of the molecular weight of the adsorbed layer on a substrate in the suppressed dynamics of supported thin polystyrene films. *Soft Matter*, **2022**, 18(10), 1997–2005.
- 99 Xu, J. Q.; Wang, X.; Chen, L.; Ao, W. T.; Zuo, B.; Zhang, C. Y.; Wang, X. P. Spatially heterogeneous dynamics in supported ultrathin poly(ethylene terephthalate) films depend on the thicknesses of the film and the adsorbed layer. *Macromolecules*, **2022**, 55(16), 7110–7116.
- 100 Xu, J. Q.; Bai, L.; Ren, W. Z.; Zhu, H. F.; Zhou, X. J.; Zhang, C. Y.; Wang, X. P. Flattened chains dominate the adsorption dynamics of loosely adsorbed chains on modified planar substrates. *Soft Matter*, **2024**, 20(1), 201–211.
- 101 Ren, W. Z.; Hong, Y. M.; Wei, H. D.; Xu, J. Q.; Zhang, C. Y.; Zhou, X. J.; Wang, X. P. Structure of the poly(methyl methacrylate) adsorbed layer determined by the surface chemistry of the substrate. *Macromolecules*, **2023**, 56(4), 1410–1418.
- 102 Bai, L.; Ren, W. Z.; Li, X. N.; Xu, J. Q.; Wang, X. P. Combined effects of polymer/substrate interaction and chain adsorption on the T_g -confinement effect of supported thin polystyrene films. *J. Chem. Phys.*, **2026**, 164(1), 014901.

Review

Progress on the Physical Mechanisms of Polymer Free Surface Effect

Long-wu Hu, Jian-quan Xu*, Feng-liang Wang, Xin-ping Wang*

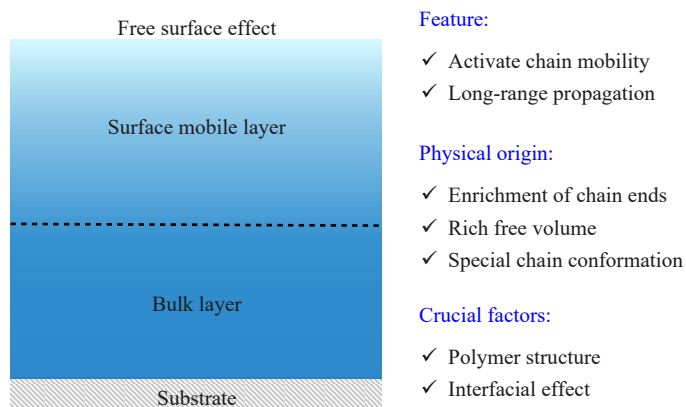
(Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province,
Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract It has shown that when the size of polymer materials is reduced to the nanoscale, the physical properties of polymers (e.g., glass transition temperature, diffusion, crystallization, rheological and mechanical

* Corresponding authors: Jian-quan Xu, E-mail: jqxu@zstu.edu.cn

Xin-ping Wang, E-mail: wxinping@zstu.edu.cn

behaviors) deviate substantially from their bulk counterparts, showing a pronounced size dependence. The free surface effect of polymers, which is the phenomenon of the chain mobility at the polymer/air (or vacuum) interface is enhanced, then further influencing the overall chain dynamics and physical properties of the polymer materials, is regarded as a key factor contributing to such size dependence. In this paper, we systematically reviewed the progress on the free surface effect of polymers, summarized the physical origins of the free surface effect, introduced its long-range propagation feature, discussed the microscopic mechanisms by which polymer structures and polymer/substrate interfacial effect influence the free surface effect, and prospected the future directions and potential applications in this field.



Keywords Free surface effect; Physical origin; Long-range propagation; Polymer structure; Interfacial effect