

膜层材料与技术

聚苯乙烯薄膜表面粘弹性行为的纳米压痕研究

张强¹, 张丽^{1,2}, 王晓云¹, 阿依江·布胡达西¹, 王玉玉¹, 黄以能^{1,2}, 卫来¹

(1.伊犁师范学院 凝聚态相变与微结构重点实验室, 新疆 伊宁 835000;

2.南京大学 微结构国家实验室, 南京 210000)

摘要: **目的** 通过研究聚苯乙烯薄膜不同深度下的加载力曲线, 分析得到其随着深度的不同而导致测量硬度和模量的差异, 研究聚苯乙烯薄膜表面粘弹性行为, 从而为高分子薄膜受限效应的理论探索提供参考和借鉴。**方法** 采用纳米压痕方法对聚苯乙烯薄膜样品(厚度约 500 nm)进行了系列纳米压痕测量与分析。**结果** 加载速率较低时, 其加载曲线与 $P-h^2$ 关系会发生不同程度的偏离。加载速率为 0.01、0.02、0.03、0.06、0.1 mN/s 时, $P-h^2$ 关系中的指数从 1.609 逐渐增大到 1.628。通过在最大载荷时保载 60 s, 得到了压入深度随时间变化的关系, 进而计算得到蠕变柔量, 并根据 Zener 模型拟合得到压入深度为 300~400 nm 时, 薄膜样品存在具有不同粘弹性的两种结构。而根据不同压入深度的卸载曲线, 得到样品的硬度和折合弹性模量都在压入深度约为 200~400 nm 的区域存在粘弹性的非均匀现象。**结论** 在不同压入深度处存在两种不同的粘弹性结构, 根据当前人们普遍接受的高分子薄膜层模型, 这两种结构分别对应聚苯乙烯薄膜样品的自由表面层和本体层。

关键词: 聚苯乙烯薄膜; 受限; 纳米压痕; 粘弹性; 蠕变; 自由表面层

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0237-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.038

Nanoindentation Research on Surface Viscoelastic Behavior of Polystyrene Film

ZHANG Qiang¹, ZHANG Li^{1,2}, WANG Xiao-yun¹, AYIJIANG Buhudaxi¹,
WANG Yu-yu¹, HUANG Yi-neng^{1,2}, WEI Lai¹

(1.Xinjiang Key Laboratory of Phase Transitions and Microstructures of Condensed Matters, Yili Normal University, Yining 835000, China; 2.National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210000, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze influences of depth on hardness and elastic modules by studying loading curve of polystyrene films at different depth, and provide reference for theoretical and application exploration of polymer films confinement effect by studying surface viscoelastic behavior of polystyrene films. Series nanoindentation measurement and analysis were performed to a polystyrene film sample (nearly 500 nm thick) in the method of nanoindentation. The relationship between loading curve and $P-h^2$ varied to different degree at low loading rate. At the loading rate of 0.01 mN/s, 0.02 mN/s, 0.03 mN/s, 0.06

收稿日期: 2017-08-07; 修订日期: 2017-11-03

Received: 2017-08-07; Revised: 2017-11-03

基金项目: 新疆高校科研计划项目 (XJEDU2016S079)

Fund: Supported by the Science Project Foundation of Xinjiang Colleges (XJEDU2016S079)

作者简介: 张强 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子薄膜的制备及力学性能表征。

Biography: ZHANG Qiang (1991—), Male, Master, Research focus: preparation and detection of mechanical properties on polymer films.

通讯作者: 卫来 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子相变与微结构。

Corresponding author: WEI Lai (1984—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: phase transitions and microstructures of polymers.

mN/s and 0.1 mN/s, index in $P-h^2$ relationship increased from 1.609 to 1.628 gradually. Relationship between indentation depth and time was obtained, and creep compliance was calculated by holding the maximum load for 60 s. According to Zener model fitting, there were two different viscoelastic structures in the film sample at the indentation depth of 300~400 nm. Moreover, according to unloading curves at different indentation depth, viscoelasticity of sample hardness and reduced elasticity modulus was not uniform in the area with indentation depth of nearly 200~400 nm. There are two different viscoelastic structures at different indentation depth. Widely accepted polymer film model shows that the two structures correspond to free surface layer and bulk layer of polystyrene film sample, respectively.

KEY WORDS: polystyrene film; confinement; nanoindentation; viscoelasticity; creep; free surface layer

高分子薄膜材料作为一种新型纳米材料,已经被用于生产生活中的各个领域^[1-4]。然而,由于薄膜材料的受限效应,导致薄膜材料的力学性质与其本体材料存在较明显的差异^[5-8]。该差异往往有助于新型薄膜材料的研发,但是更多情况下会导致薄膜材料的损坏,甚至导致器件失效。因此,很多学者对薄膜的力学性质,尤其是粘弹性展开了细致的研究,因为薄膜的许多奇异现象都与它的粘弹性有关。如 J. A. Forrest 等人^[9-12]将 10 nm 和 20 nm 两种粒径的金纳米颗粒置于聚苯乙烯 (PS) 薄膜上,在低于其本体玻璃化转变温度的环境下恒温退火一段时间,通过原子力显微镜发现,两种粒子都嵌入了 3~4 nm,而通常人们认为在玻璃化转变温度以下时,不应发生嵌入现象。如果先用金纳米颗粒在 PS 薄膜表面印压出纳米孔洞,然后再观察这些纳米孔洞的形状变化,发现 PS 薄膜即使在低于本体玻璃化转变温度的条件下退火一段时间后,这些纳米孔洞也会逐渐地被填平。G. B. McKenna 等人^[13]通过不同的方法得到了类似结论。此外,人们还发现高分子薄膜会自发地或因诱导而形成特殊的表面形貌,如 Edwin P. Chan 等人^[14]在聚对羟基苯乙烯 (PHS) 薄膜上沉积了一层铝膜而形成双层结构,然后在不同温度下对其进行退火,发现样品表面出现了不同程度的热起皱 (thermal wrinkling) 现象^[15],这与其粘弹性的奇异表现有关。

高分子薄膜因其尺寸的特殊性,所以常规检测手段通常难以对其进行表征和研究。目前,用于高分子薄膜材料力学性能表征的方法包括拉伸法^[16-18]、起皱法^[14-15,19-20]和鼓泡法^[21-22]等,这些方法往往是通过在薄膜施加一种间接的扰动,然后对其粘弹性的整体效应进行表征,并借助相关理论模型来探讨其一般性规律。而目前的研究结果普遍利用层模型 (layer model)^[23-27]来描述高分子薄膜的垂直结构,即高分子薄膜体系是一个典型的非线性、非均匀体系。在分子薄膜表面存在一定厚度的自由表面层 (free surface layer),该层分子具有较强的运动性,而内部是分子运动性较弱的本体层 (bulk layer)。针对这类体系的研究,采用具有较高纵向空间分辨能力的直接检测方法,可以为

高分子薄膜研究提供独特的纵向信息,从而为相关理论的建立和完善提供参考和借鉴。

随着纳米压痕技术的发展,尤其是近年来相关商业化设备的成熟应用,为高分子薄膜表面粘弹性等力学性质的研究提供了便利^[28-34]。本文以典型的粘弹性材料——聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 为研究对象,采用旋涂法制备 PS 薄膜,并通过纳米压痕技术对制备得到的 PS 薄膜进行系列检测,对不同检测模式下得到的纳米压痕结果进行了测量与分析。

1 实验

1.1 样品制备

本文所用 PS 购置于 Sigma-Aldrich,平均分子质量为 280 000 g/mol。将 PS 溶解于甲苯溶液中,配制成质量浓度为 50 mg/mL 的 PS 甲苯溶液,并利用旋涂法将聚合物溶液旋涂在玻璃基片上制得 PS 薄膜样品。

在旋涂之前,先将玻璃基片置于甲苯溶液中,超声清洗 1 h,去除基片表面的有机杂质,然后将基片放入酸性溶液 (浓硫酸:双氧水体积比为 3:1) 中继续超声清洗 3 h。酸性溶液清洗结束后,分别用蒸馏水和酒精超声清洗 30 min,继续去除基片表面的杂质。清洗 3 遍后,为了防止灰尘的附着,用氮气吹干,干燥封存备用。

旋涂时控制旋涂仪以一定的速度和时间转动,本文采用低速 300 r/min,匀胶 10 s;高速 1100 r/min,匀胶 20 s。将制得的薄膜放置于 50 °C 的真空烘干箱中,真空干燥 12 h,去除残余的甲苯溶剂。通过德国布鲁克 (Bruker) 公司生产的 APEX 型综合力学测试系统的 3D 轮廓仪模块,测得所得样品的厚度约为 500 nm。

1.2 纳米压痕实验

采用德国布鲁克 (Bruker) 公司生产的 APEX 型综合力学测试系统的纳米压痕 (Nanohead Indentor) 模块测定薄膜的硬度和弹性模量,压针为金刚石制玻式 (Berkovich) 压针,针尖半径为 100 nm。实验加载方式依照单次完整梯形加载曲线,如图 1 所示,即

首先由设定的初始值开始,以一定的负载率增加到最大负载,并在最大负载时保持负载在一段时间不变(保载),之后在 15 s 内将载荷由最大值卸载至最大值的 10%,而后保载 45 s 并计算温漂,而后继续卸载直到载荷减为零。

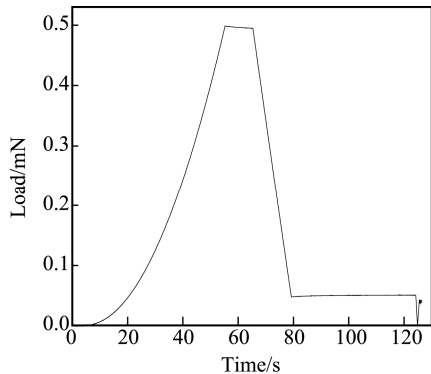


图 1 梯形负载曲线示意图

Fig.1 Schematic diagram for trapezoid load curve

1.3 压痕数据处理方法

压痕实验得到的数据分为三部分,即加载部分、保载部分以及卸载部分。对以上三部分的数据进行分析,可以较细致地得出薄膜材料的力学性质。

1.3.1 加载阶段

压痕曲线的加载阶段可以反映出薄膜材料对压针压入的响应情况。研究表明,压痕实验的加载曲线可以由 $P-h^2$ 关系来描述^[35-39]:

$$P = Kh^2 \quad (1)$$

式中: P 为加载过程中的载荷; h 为压入的深度; K 为与压头形状和受压材料性质有关的常数。然而,在加载速率较低时,载荷 P 和压入深度 h 也会偏离上述关系^[40],实际表现为:

$$P = Kh^n \quad (2)$$

其中 n 为拟合因子。

1.3.2 保载阶段的蠕变行为

对于粘弹性材料,在纳米压痕实验中保持载荷不变,材料仍然会随时间发生缓慢的应变,即蠕变行为。蠕变是一种不可逆的形变,即使加载应力小于材料的屈服应力也会发生。本文在压痕的保载阶段,控制压针的载荷不变,通过检测压针压入深度的变化情况,可以得到薄膜材料与时间相关的力学信息,为探究样品的蠕变行为提供依据。根据扩展的 Zener 模型^[41],可将样品等效成由若干个粘弹体组合而成,纳米压痕保载过程中的蠕变行为可用蠕变柔量 (creep compliance) 来描述^[29,32,40,42]:

$$J(t) = \frac{A_i h(t)}{P h_i} = \frac{1}{E_\infty} - \sum_{i=1}^m \frac{E_i}{(E_i + E_\infty) E_\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_i E_\infty}{\eta_i (E_i + E_\infty)} t\right) \quad (3)$$

其中, h_i 和 $h(t)$ 分别为初始压入深度和时间 t 时的压入深度, A_i 为初始接触面积, P 为初始载荷(在本文中,应约等于压痕的最大载荷),这些参数都可以通过测量计算得到(将在下文详述)。 E_∞ 为静态储能模量, E_i 和 η_i 分别为第 i 个粘弹体的弹性模量和粘滞系数,上述参量可通过蠕变柔量曲线进行拟合得到。对于高分子样品,根据具体情况, m 通常取 1~3,即等效为 1~3 个粘弹体。理想情况下,每个粘弹体都对应一个特征时间,代表一种结构或转变行为。

1.3.3 卸载阶段

目前,人们主要采用 Oliver-Pharr 法(简称 O&P 法)^[43-44]处理压痕卸载部分数据。通过最大压痕深度计算得到等效接触面积,从而计算得到材料的硬度值和弹性模量。材料硬度值 H 的计算公式为:

$$H = \frac{P}{A} \quad (4)$$

式中: P 为压痕的最大载荷; A 为达到最大载荷时的接触面积。

材料的折合弹性模量 E_r 由式(5)计算得到:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} s}{2\beta \sqrt{A}} \quad (5)$$

式中: β 为与压针几何形状有关的常数; S 为材料的接触刚度,它等于卸载曲线的顶部斜率,即 $S = dP/dh$ 。由材料的折合模量 E_r 、压头的弹性模量 E_i 以及样品和压头的泊松比 ν 、 ν_i ,根据式(6)可计算得到样品的弹性模量。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

2 结果与分析

2.1 不同加载速率的影响

为验证 $P-h^2$ 关系的符合情况,在最大载荷为 0.3 mN、保载时间为 10 s 的情况下,采用不同速率,对 PS 薄膜样品进行了纳米压痕测量,结果如图 2 所示。从图 2 可以发现,加载速率不同时,薄膜的载荷-位移曲线并不重合。将上述加载曲线按式(2)进行拟合,结果如图 3 所示。

图 3 表明,加载速率较低(0.01 mN/s)时,载荷-位移曲线与 $P-h^2$ 关系偏离较大($n=1.609$)。这是由于在缓慢增加载荷的过程中,伴随着一定的粘弹性形变,使相同载荷对应的位移量偏大,从而导致 n 偏小。随着加载速率的升高,载荷-位移曲线逐渐接近 $P-h^2$ 关系。如果进一步增大加载速率,加载过程中样品的粘弹性形变会受到抑制,其载荷-位移曲线势必会完全符合 $P-h^2$ 关系。然而过大的加载速率会导致加载

力的过冲,甚至将PS薄膜压穿并直接压入基底。

为找出合适的加载速率,对加载位移随时间的变化关系进行分析,如图4所示。从图4可以发现,在

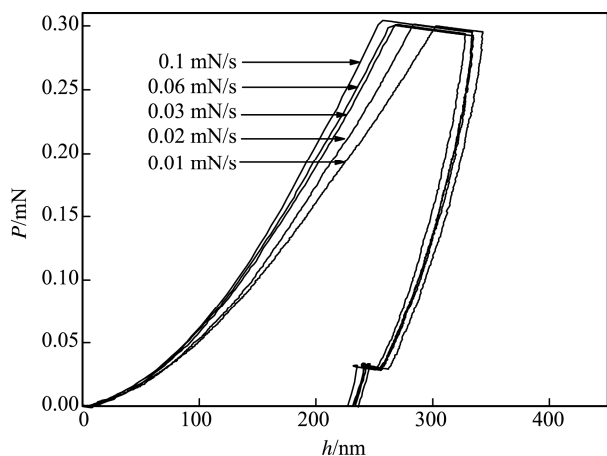


图2 PS薄膜在不同加载速率时的载荷-位移曲线
Fig.2 Load-displacement curve of PS film at different loading rate (maximum load 0.3 mN, holding time 10 s)

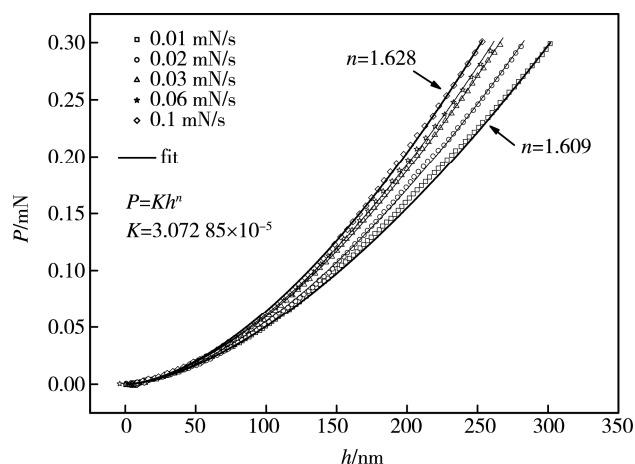


图3 不同加载速率时的载荷-位移曲线拟合结果
Fig.3 Fitting results of load-depth curves at different loading rate

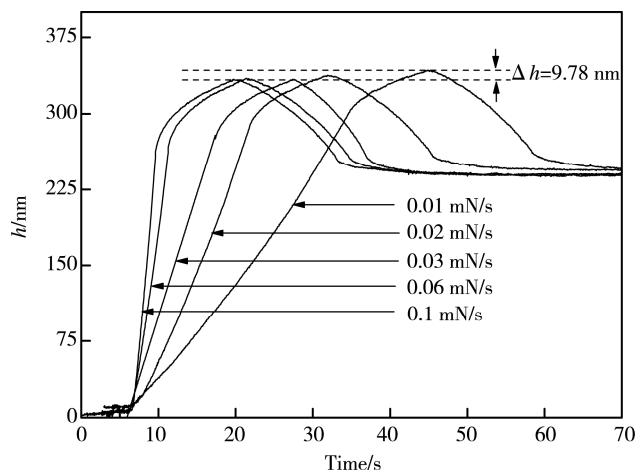


图4 不同加载速率时的压痕位移随时间的变化曲线
Fig.4 Variation curves of indentation displacement as a function of time at different loading rate

不同加载速率的情况下,尽管初始压入深度并不相同,但在保载10 s后,样品在经过蠕变行为后的最大压入深度相差很小,仅为 $\Delta h = 9.87$ nm。因此可以认为,在保载时间大于10 s的情况下,采用不同的加载速率并不影响对其蠕变行为的分析。考虑到较慢的加载速率可以有效地避免载荷过冲,以及保证载荷具有更好的线性,从而获得更准确、细致的结果,所以纳米压痕实验的加载过程均采用0.01 mN/s的加载速率。

2.2 保载过程中的蠕变行为

材料的蠕变行为对其粘弹性和微结构具有重要意义。在载荷为0.3 mN、加载速率为0.01 mN/s的条件下,对PS薄膜样品进行压痕实验。当载荷达到最大值时,保持载荷60 s,并对保载阶段的压痕深度随时间的变化 $h(t)$ 和根据公式(3)计算所得的蠕变柔量随时间的变化 $J(t)$ 进行测量与分析,结果如图5—6所示。

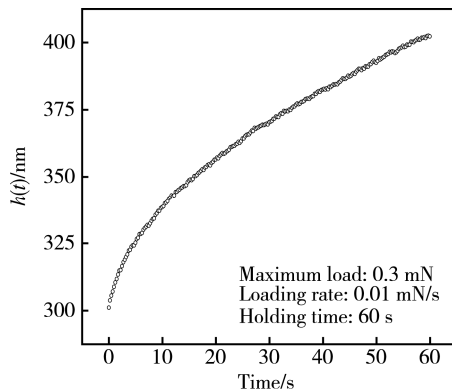


图5 保载阶段压痕深度随时间的变化曲线
Fig.5 Variation curve of indentation depth as a function of time in load holding stage

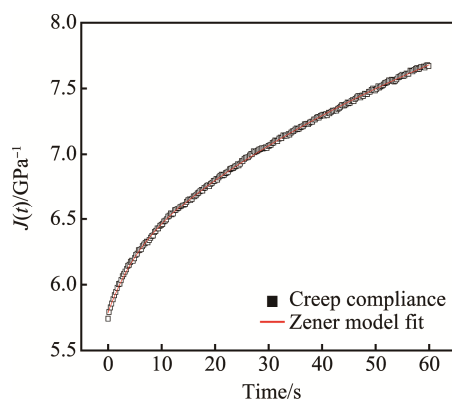


图6 保载阶段蠕变柔量随时间的变化曲线
Fig.6 Variation curves of creep compliance as a function of time in load holding stage

根据Zener模型,按公式(3)对图6中的蠕变柔量进行拟合,发现 $m=3$ 时的拟合情况并没有比 $m=2$ 时有明显的提升,因此取 $m=2$,也就是说可以将PS薄膜等效成两种粘弹体的组合。通过对蠕变柔量的拟合,得到各参量为: $E_{\infty} = 109.2$ MPa, $E_1 = 5.1$ MPa, $\eta_1 = 25.0$

MPa·s, $E_2=52.2$ MPa, $\eta_2=3046.1$ MPa·s。因此可以认为, 在该压入深度范围内, PS 薄膜存在两种具有不同粘弹性的结构。

2.3 压入深度与硬度和模量的关系

为进一步验证上述结论, 采用不同载荷对 PS 薄膜样品进行纳米压痕测量, 得到最大压入深度不同的压痕曲线, 如图 7 所示。由图 7 可知, 载荷不同时, 薄膜的加载曲线重复性较好, 表明 PS 薄膜样品的均匀性较好。在载荷分别为 0.1、0.2、0.3、0.5 mN 的情况下, 压痕最大深度分别为 161.5、236.0、299.5、407.9 nm。

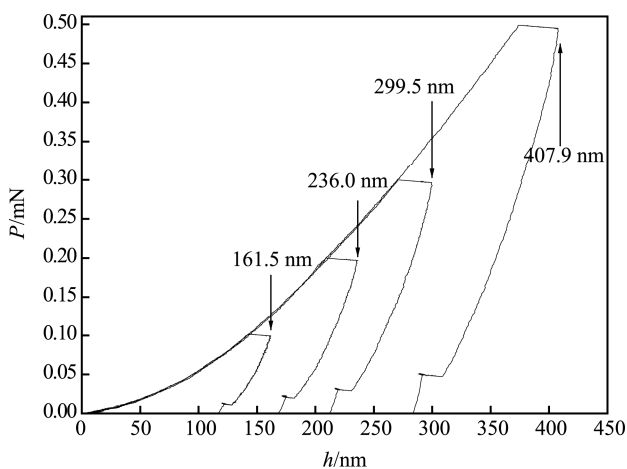


图 7 不同最大载荷、加载速率 0.01 mN/s、保载 10 s 下 PS 薄膜样品的压痕载荷-位移曲线

Fig.7 Load-displacement curve of PS film sample provided with loading rate of 0.01mN/s, holding time of 10s, under different maximum load

对各卸载曲线根据 O&P 方法进行分析, 可以得到不同压入深度的情况下 PS 薄膜样品的硬度和模量, 如图 8 所示。以往的研究结果表明, 均匀材料的压痕硬度和模量应该接近一个稳定值^[45-46], 显然图 8 存在两种 (或以上) 稳定值之间的过渡行为, 因此在

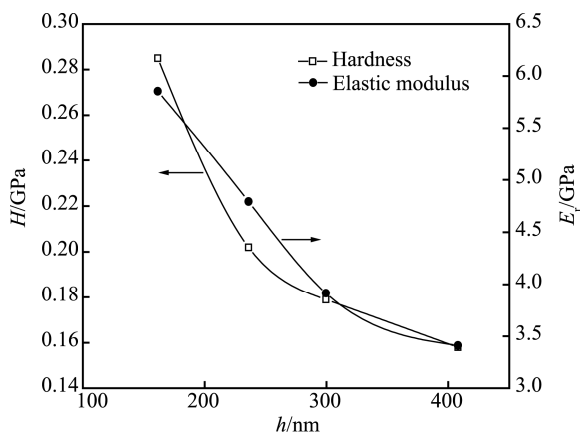


图 8 不同压入深度时 PS 薄膜样品的硬度和折合弹性模量
Fig.8 Hardness and reduced elastic modulus of PS film samples at different indentation depth

本文所涉及的压入深度范围内 (约 200~400 nm), PS 薄膜出现粘弹性的非均匀现象。上述结果与蠕变行为显示的两种不同粘弹性结构一致, 且这两种结构与深度有关。因此, 可推断这两种结构分别对应 PS 薄膜的自由表面层和本体层。

3 结论

1) 由于加载过程中伴随着样品的粘弹性形变, 因此加载速率较低时, 样品的加载曲线与 $P-h^2$ 关系会发生不同程度的偏离, 且加载速率越小, 其偏离程度越明显。

2) 在保载阶段, 保载时间为 60 s 时, 根据 Zener 模型可将其蠕变柔量按两段指数函数拟合 ($m=2$), 即可将 PS 薄膜等效成两种粘弹体的组合。在压入深度为 300~400 nm 的范围内, PS 薄膜存在两种具有不同粘弹性的结构。

3) 在压入深度约为 200~400 nm 的范围内, PS 薄膜样品的硬度和折合弹性模量都出现粘弹性的非均匀现象, 两种结构分别对应 PS 薄膜的自由表面层和本体层。

参考文献:

- [1] REITER G. Dewetting of Thin Polymer Films[J]. Physical Review Letters, 1992, 68(1): 75.
- [2] LIU Y, RAFAILOVICH M H, SOKOLOV J, et al. Wetting Behavior of Homopolymer Films on Chemically Similar Block Copolymer Surfaces[J]. Physical Review Letters, 1994, 73(3): 440-443.
- [3] BERTHIER L, BIROLI C, CIPELLETTI L, et al. Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition[J]. Science, 2005, 310(5755): 1797-1800.
- [4] 叶葱. 氧化钛及其复合薄膜的制备和光学性能研究[D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2007.
YE Cong. Preparation and Optical Properties of Titania and Its Composite Films[D]. Hefei: Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [5] EDIGER M D, FORREST J A. Dynamics Near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future[J]. Macromolecules, 2014, 47(2): 471-478.
- [6] CHEN F, LAM C H, TSUI O K C. The Surface Mobility of Glasses[J]. Science, 2014, 343(6174): 975-976.
- [7] KRUTYEVA M, WISCHNEWSKI A, MONKENBUSCH M, et al. Effect of Nanoconfinement on Polymer Dynamics: Surface Layers and Interphases[J]. Physical Review Letters, 2013, 110(10): 2369-2375.

- [8] KOGA T, LI C, ENDOH M K, et al. Reduced Viscosity of the Free Surface in Entangled Polymer Melt Films[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(6): 584-596.
- [9] FAKHRAAI Z, FORREST J A. Measuring the Surface Dynamics of Glassy Polymers[J]. *Science*, 2008, 319(5863): 600-604.
- [10] TEICHROEB J H, FORREST J A. Direct Imaging of Nanoparticle Embedding to Probe Viscoelasticity of Polymer Surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(1): 4.
- [11] CHENG Y T, CHENG C M. Scaling Approach to Conical Indentation in Elastic-Plastic Solids with Work Hardening[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(3): 1284-1291.
- [12] DUTCHER J R, EDIGER M D. Glass Surfaces Not so Glassy[J]. *Science*, 2008, 319(5863): 577-578.
- [13] HUTCHESON S A, MCKENNA G B. Nanosphere Embedding into Polymer Surfaces: A Viscoelastic Contact Mechanics Analysis[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(7): 4.
- [14] CHAN E P, LIN Q H, STAFFORD C M. Quantifying the Elasticity and Viscosity of Geometrically Confined Polymer Films via Thermal Wrinkling[J]. *Journal of Polymer Science Part B—Polymer Physics*, 2012, 50(22): 1556-1561.
- [15] RODRIGUEZ-HERNANDEZ J. Wrinkled Interfaces: Taking Advantage of Surface Instabilities to Pattern Polymer Surfaces[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 42: 1-41.
- [16] TING B Y, RAMALINGAM S, WINER W O. An Experimental Investigation of the Film-to-Substrate Bond Strength of Sputtered Thin Film Using a Semi-quantitative Test Method[J]. *Journal of Tribology*, 1985, 107(4): 478-482.
- [17] 杨金霞. 基体拉伸法测试膜基界面结合力的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
YANG Jin-xia. Study on the Binding Capacity of Film Substrate Interface by Matrix Tensile Test[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [18] 董铁权. PI/SiO₂ 纳米杂化薄膜力学性能及电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.
DONG Tie-quan. Investigation on Mechanical Properties and Electrical Properties of PI/SiO₂ Nanohybrid Films[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2007.
- [19] GROENEWOLD J. Wrinkling of Plates Coupled with Soft Elastic Media[J]. *Physica A*, 2001, 298(1-2): 32-45.
- [20] CERDA E, RAVICHANDAR K, MAHADEVAN L. Thin Films: Wrinkling of an Elastic Sheet under Tension[J]. *Nature*, 2002, 419(6907): 579-580.
- [21] 任凤章, 鞠新华, 周根树, 等. 鼓泡法薄膜力学性能测试的研究现状[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001(5): 321-325.
REN Feng-zhang, JU Xin-hua, ZHOU Gen-shu, et al. Current Status and Prospects of Bugle Experiments for Thin Film Behavior Testing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001(5): 321-325.
- [22] 唐翠屏. 基于激光划痕法测量膜基结合强度的模拟分析[D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
TANG Cui-ping. Simulation Analysis of Film-based Bond Strength Measured by Laser Scratch[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2007.
- [23] FORREST J A, DALNOKI-VERESS K. The Glass Transition in Thin Polymer Films[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 94(1-3): 167-196.
- [24] ELLISON C J, TORKELOSON J M. The Distribution of Glass-transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(10): 695-700.
- [25] SHIN K, OBUKHOV S, CHEN J T, et al. Enhanced Mobility of Confined Polymers[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 961-965.
- [26] TSUI OKC. *Polymer Thin Films*[M]. Singapore: World Scientific, 2008.
- [27] YANG Z H, FUJII Y, LEE F K, et al. Glass Transition Dynamics and Surface Layer Mobility in Unentangled Polystyrene Films[J]. *Science*, 2010, 328(5986): 1676-1679.
- [28] SWADDIWUDHIPONG S, POH L H, HUA J, et al. Modeling Nano-indentation Tests of Glassy Polymers Using Finite Elements with Strain Gradient Plasticity[J]. *Materials Science and Engineering a—Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2005, 404(1-2): 179-187.
- [29] TWEEDIE C A, VAN VLIET K J. Contact Creep Compliance of Viscoelastic Materials via Nanoindentation[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(6): 1576-1589.
- [30] ZHOU J, KOMVOPOULOS K. Surface and Interface Viscoelastic Behaviors of thin Polymer Films Investigated by Nanoindentation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(11): 8.
- [31] TWEEDIE C A, CONSTANTINIDES G, LEHMAN K E, et al. Enhanced Stiffness of Amorphous Polymer Surfaces under Confinement of Localized Contact Loads[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2540-2546.
- [32] COHEN S R, KALFON-COHEN E. Dynamic Nanoindentation by Instrumented Nanoindentation and Force

- Microscopy: A Comparative Review[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013, 4: 815-833.
- [33] DIEZ-PASCUAL A M, GOMEZ-FATOU M A, ANIA F, et al. Nanoindentation in Polymer Nanocomposites[J]. Progress in Materials Science, 2015, 67: 1-94.
- [34] WOOD C D, CHEN L, BURKHART C, et al. Measuring Interphase Stiffening Effects in Styrene-based Polymeric Thin Films[J]. Polymer, 2015, 75: 161-167.
- [35] HAINSWORTH S V, CHANDLER H W, PAGE T F. Analysis of Nanoindentation Load-displacement Loading Curves[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(8): 1987-1995.
- [36] CHENG Y T, CHENG C M. Relationships between Hardness, Elastic Modulus, and the Work of Indentation[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(5): 614-616.
- [37] ZENG K, ROWCLIFFE D. Analysis of Penetration Curves Produced by Sharp Indentations on Ceramic Materials[J]. Philosophical Magazine A, 2006, 74(5): 1107-1116.
- [38] MALZBENDER J, DE WITH G, DEN TOONDER J. The $P-h^2$ Relation in Indentation[J]. J Mater Res, 2000, 15(5): 1209-1212.
- [39] TROYON M, MARTIN M. A Critical Examination of the $P-h^2$ Relationship in Nanoindentation[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(5): 863-865.
- [40] YANG Shuang, ZHANG Yong-wei, ZENG Kai-yang. Analysis of Nanoindentation Creep for Polymeric Materials[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(7): 3655-3666.
- [41] WARD I M, SWEENEY J. Mechanical Properties of Solid Polymers[M]. America: J Wiley, 1983.
- [42] SUN Y J, WALKER G C. Viscoelastic Response of Poly(Dimethylsiloxane) in the Adhesive Interaction with AFM Tips[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(19): 8694-8702.
- [43] OLIVER W C, PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [44] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1): 3-20.
- [45] 郭永泽. 微纳米压痕有限元仿真及压痕硬度计算方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- GUO Yong-ze. FEM Simulation of Micro-Nano Indentation and Research on Calculation of Indentation Hardness[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [46] VANLANDINGHAM M R, VILLARRUBIA J S, GUTHRIE W F, et al. Nanoindentation of Polymers: An Overview[J]. Macromolecular Symposia, 2001, 167: 15-43.