На правах рукописи

ВОРОНИНА

Елена Евгеньевна

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ РЕГУЛЯРНЫХ МИКРОСТРУКТУР ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ С ТОНКИМ ТВЕРДЫМ ПОКРЫТИЕМ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА-2003

Работа выполнена в лаборатории структуры полимеров кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:	чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор Волынский Александр Львович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Куличихин Валерий Григорьевич
	доктор химических наук, профессор Папков Владимир Сергеевич
Ведущая организация:	Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова

Защита состоится "26" ноября 2003 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Лабораторный корпус "А", кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "25" октября 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Долгова А.А

2003-А
17216

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование поверхностного структурообразования, имеющего место при деформировании полимеров с тонким твердым покрытием, является актуальной проблемой. Явление потери устойчивости в двуслойных полимерных системах открывает широкие возможности для решения разнообразных практических задач. Дело в том, что регулярные рельефы, возникающие при деформировании полимерных пленок с тонким жестким покрытием, характерны не только для самих этих покрытий, но также и для подлежащего слоя полимера. Поскольку сама процедура придания регулярного рельефа состоит по существу в деформации (или усадке) полимерной пленки с покрытием, возникает возможность создания простого, непрерывного и универсального способа получения новых полимерных материалов. Указанные материалы преломляют и рассеивают свет как настоящие дифрационные решеткии могут быть использованы в качестве дифракционных оптических элементов, новых видов поляризационных элементов, оптических компенсаторов и т.д. Особенно следует отметить способность полимерных пленок, имеющих регулярных микрорельеф, ориентировать на своей поверхности жидкие кристаллы.

Использование рассматриваемых систем не исчерпывается только созданием новых видов полимерных материалов. Существует взаимосвязь между параметрами микрорельефа и механическими свойствами материала покрытия. Это обстоятельство открывает возможности определения важных механических характеристик твердых тел (модуль, предел текучести, прочность, величина пластической деформации) в тонких, нанометровых слоях. Необходимо отметить, что, хотя, определение свойств твердых тел в тонких слоях имеет важное фундаментальное и прикладное значение, эта задача в настоящее время далека от свего решения. Развиваемый подход позволяет получать важную информацию о твердых телах в тонких поверхностных слоях, которую очень трудно или даже невозможно получить другим способом.

Исследование поверхностного структурообразования при деформировании двуслойных систем позволяет также получить важную информацию общего характера о фундаментальных свойствах систем "твердое покрытие на податливом основании", которыми, несомненно, являются полимерные пленки с тонкими твердыми покрытиями. Системы "твердое покрытие на податливом основании" широко распространены в окружающем нас мире: к ним относятся разнообразные плоды (томаты, яблоки), тела животных и человека, и даже Земля. Развиваемый подход может быть использован и для определения свойств твердых тел, имеющих слишком большие размеры, не позволяющие определить его механические

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 10 03 689

характеристики как единого целого.

Таким образом, изучение рельефообразования в полимерных пленках с твердым покрытием является, по существу, универсальным методом моделирования многих процессов, связанных с потерей устойчивости тех или иных природных объектов.

Цель работы. Характеристика наиболее общих структурно-механических свойств систем "твердое покрытие на полимерном основании" при использовании в качестве подложки полиэтилентерефталата, ударопрочного и пластифицированного поливинилхлорида, изучение влияния условий деформирования и ряда других факторов на поверхностное структурообразование такого рода систем, а также выяление способности полимерных пленок с регулярным поверхностным микрорельефом к ориентации жидкого кристалла.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

- с помощью метода электронной микроскопии исследованы процессы возникновения регулярного микрорельефа и регулярного разрушения тонкого платинового покрытия, нанесенного на полиэтилентерефталатные и поливинилхлоридные пленки;
- выведены количественные соотношения между основными параметрами структур, возникающих при деформировании системы полимер – платиновое покрытие (периода микрорельефа и среднего размера фрагментов разрушения покрытия), и условиями деформирования и свойствами материала покрытия и подложки;
- обнаружен ряд принципиальных расхождений между экспериментальными данными и классической теорией потери устойчивости стержня на упругом основании. Сделан вывод о том, что существует не известный ранее механизм поверхностной неустойчивости покрытия при деформировании полимера подложки и предложена новая модель потери устойчивости;
- предложена прямая микроскопическая методика для количественной оценки величины пластической деформации покрытия при деформировании полимера-подложки;
- показано, что анализ картины разрушения покрытия при деформировании полимера-подложки дает информацию о механизме деформации полимера, которую очень трудно, или даже невозможно получить другим способом;
- выявлены и описаны структурные особенности деформирования пленок ПВХ, имеющих тонкое платиновое покрытие;
- показано, что полиэтилентерефталат, имеющий регулярные микроструктуры, способен оринтировать на своей поверхности жидкий кристалл;
- рассмотрены возможности и перспективы практического

использования явления образования регулярного микрорельефа, возникающего при деформировании полимерных пленок с тонким жестким покрытием.

Практическая значимость работы.

1. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании высокорегулярных структур с заданными параметрами.
2. Получаемые в результате деформирования полимерные пленки имеют регулярный микрорельеф, что придает им уникальные оптические свойства. Такие пленки эффективно преломляют и рассеивают свет, что позволяет рассматривать их в качестве различных оптических компонентов: компенсаторов, поляризационных элементов, высокорегулярных дифракционных решеток, параметры которых, можно регулировать в широких пределах.
3. Прямое микроскопическое исследование деформации полимеров, имеющих тонкое твердое покрытие, может рассматриваться как новый универсальный метод изучения механических свойств твердых тел, имеющих нанометрические геометрические размеры.
4. Анализ картин разрушения покрытия, возникающих при деформировании полимера-подложки позволяет получать новую информацию о механизмах деформации полимеров, которую очень трудно или даже невозможно получить другим способом.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на четвертом Российском симпозиуме (с международным участием) “Жидкокристаллические полимеры” (Россия, Москва, 1999г.), XIII конференции по жидким кристаллам (Польша, 1999г.), совещании "Зондовая микроскопия-99" (Нижний Новгород 1999г), 6-ой международной конференции IDW-99 (Sendai, Япония) .

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 основных глав, общих выводов и списка использованной литературы.

Диссертация изложена на 172 страницах машинописного текста, включая 64 рисунка. Список использованной литературы состоит из 105 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи.

Глава 1 является обзором литературы, в котором обсуждены структурно-механические особенности деформации полимерных композитов, построенных по принципу “усиливающее волокно в полимерной матрице”, а также рассмотрены имеющиеся к

настоящему времени данные по исследованию систем полимер - твердое покрытие. Установлено, что в настоящее время только началось изучение подобных систем, и практически отсутствуют систематические данные об особенностях деформации систем полимер – твердое покрытие.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

Данная глава содержит описание характеристик основных материалов и веществ, использованных в работе, и методов исследования полученных образцов.

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки аморфного неориентированного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 мкм, ударопрочного поливинилхлорида, содержащего 15% каучукового модификатора (тройной сополимер стирола, метилметакрилата и бутадиена) (ударопрочный ПВХ) толщиной 90 мкм и пластифицированного поливинилхлорида, содержащего 10% пластификатора диоктилфталата, (пластифицированный ПВХ) толщиной 100 мкм. На указанные пленки наносили тонкие слои платины методом ионно-плазменного напыления.

Основными методами исследования были электронно-сканирующая и атомно-силовая микроскопия[1], ИК-спектроскопия.

Деформирование и исследование механических свойств образцов проводили в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью на динамометре “Instron-1122”, а также в условиях действия постоянной нагрузки.

Температурную зависимость динамического модуля ПЭТФ, ударопрочного и пластифицированного ПВХ определяли на реовиброметре “Rheometrics” при частоте нагружения 31 Гц и скорости нагрева 2°/мин.[2]

Глава 3. Особенности структурообразования в системе полимер - твердое покрытие при деформировании в широком температурном диапазоне.

В данной главе всесторонне изучены структурно-механические аспекты деформации систем ПЭТФ, ударопрочный и пластифицированный ПВХ – твердое покрытие на воздухе. Исследовано влияние различных факторов на рельефообразование и картину разрушения покрытия при деформировании полимерных подложек.

---

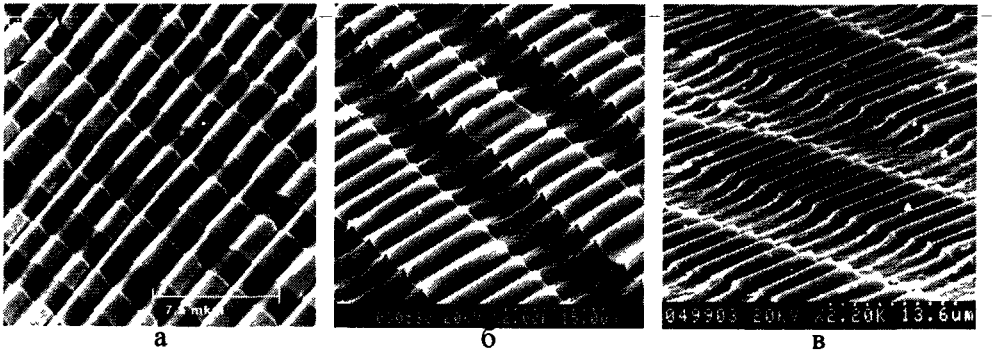
[1] Автор выражает благодарность доктору физ.-мат. наук, профессору И.В.Яминскому за исследования, проведенные с помощью атомно-силового микроскопа.

[2] Автор выражает искреннюю признательность к.х.н., доц. М.С.Аржакову за измерение динамических механических свойств ПЭТФ.

3.1. Особенности возникновения и формирования регулярного микрорельефа и регулярного разрушения покрытия при деформировании полимерной подложки

На рис. 1(а,б,в) представлены электронные микрофотографии образцов полиэтилентерефталата (ПЭТФ), пластифицированного и ударопрочного ПВХ с тонким платиновым покрытием, деформированных на 100% при температуре 90°С со скоростью 1 мм/мин. Хорошо видно, что деформирование таких систем сопровождается, по крайней мере, двумя явлениями:возникновением регулярного микрорельефа (РМР) и растрескиванием покрытия на множество фрагментов. Поражает регулярность микрорельефа и его строгая ориентация относительно оси растяжения образца. Углубления и вершины микрорельефа всегда ориентированы строго параллельно оси растяжения. Также видно, что покрытие дробится на острова примерно одинакового размера, при этом трещины разрушения расположены перпендикулярно оси растяжения образца. Отмеченные явления имеют общий характер для различных полимерных оснований.

Впервые показано, что образование РМР и регулярное разрушение покрытия при деформировании полимерных подложек имеют стадию зародышеобразования. На начальном этапе деформации системы происходит зарождение трещин разрушения в покрытии и около трещин начинает появляться зародышевый РМР. По мере развития деформации трещины разрушения прорастают через все поперечное сечение образца и РМР совершенствуется. В результате на поверхности полимера отчетливо наблюдаются две регулярные структуры – РМР и регулярно расположенные, однородные по размеру фрагменты покрытия (рис. 1).



а б в

Рис.1. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ (а), пластифицированного ПВХ (б) и ударопрочного ПВХ (в) с тонким (21 нм) платиновым покрытием, растянутых со скоростью 1 мм/мин на 100 % при 90°С. Направление растяжения указано стрелками.

В связи с тем, что зародышевые трещины в покрытии играют важную роль в процессе структурообразования при

деформировании системы полимер–твердое покрытие, были исследованы процессы их возникновения и накопления. Оказалось, что с увеличением степени вытяжки растет число трещин в покрытии. Это происходит до степени вытяжки 200-300%, а потом их число практически не меняется. Кроме того, число возникающих трещин зависит от скорости растяжения системы и толщины наносимого покрытия. С увеличением скорости деформации растет число трещин разрушения. С увеличением толщины покрытия при прочих равных условиях зарождается меньше трещин разрушения. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что впервые обнаруженное в данной работе зародышеобразование регулируется критерием гриффитсовского типа и связано с наличием в покрытии, нанесенном на полимер, поверхностных микродефектов.

3.2. Особенности и механизм образования регулярного микрорельефа при деформировании полимерных подложек.

Исследовано явление возникновения РМР и влияние условий деформирования на главный параметр РМР – его период. С этой целью деформировали систему полимер – платиновое покрытие в различных условиях и анализировали численные значения периода РМР.

Установлено, что главной причиной возникновения РМР является сжатие твердого покрытия, происходящее в результате пуассоновского сжатия полимера-подложки при деформации. Показано, что с увеличением степени вытяжки системы, увеличивается степень сжатия образца, что в свою очередь приводит к закономерному уменьшению периода РМР.

Кроме того, оказалось, что скорость растяжения также существенно влияет на численные значения периода РМР. Чем выше скорость растяжения, тем ниже численные значения периода РМР. Т. к. известно, что скорость растяжения влияет в первую очередь на уровень напряжения в деформируемом образце, то было высказано предположение, что величина напряжения решающим образом влияет на численное значение периода РМР. Данное предположение было подтверждено результатами экспериментов. На рис. 2 сопоставлены зависимости периода РМР от температуры деформирования системы с температурной зависимостью динамического модуля полимера в случае ПЭТФ (а) и ПВХ (б) подложек. Хорошо видно, что период РМР и модуль полимера-подложки изменяются антибатно, т. е. чем выше модуль, тем меньше период РМР и наоборот.

Также показано, что на параметры микрорельефа влияет и толщина наносимого покрытия. Установлено, что чем толще покрытие, тем больше при прочих равных условиях период возникающего РМР.

Следует отметить, что характер зависимостей периода возникающего микрорельефа в различных условиях является общим для ПЭТФ и ПВХ-подложек.

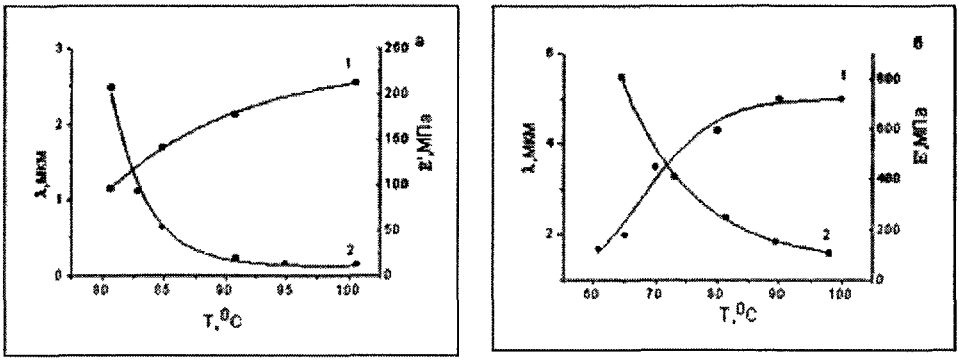


Рис.2. Зависимость периода рельефа λ (кривая 1), возникающего при растяжении на 100% со скоростью 10 мм/мин образцов ПЭТФ (а) и пластифицированного ПВХ (б) с платиновым покрытием толщиной 21 нм, и действительной части комплексного динамического модуля этих полимеров E' (кривая 2) от температуры.

На основании экспериментальных данных проанализированы причины и предложен новый механизм возникновения РМР при деформировании системы полимер – твердое покрытие.[3] Установлено принципиальное различие в механизмах потери устойчивости твердого покрытия на упругом и пластичном основании. Если в случае каучуковой подложки потеря устойчивости является примером классической упругой неустойчивости, то в случае подложек ПЭТФ и ПВХ механизм потери устойчивости иной. Критическое напряжение потери устойчивости превышает предел текучести металла, и картина явления принципиально изменяется. Потеря устойчивости пластичного покрытия обусловлена его течением. Фактически, обнаружен новый вид потери устойчивости твердого покрытия на податливом основании, который имеет место при деформировании системы пластичная подложка (ПЭТФ, ПВХ) – твердое покрытие.

Проведена теоретическая оценка длины волны микрорельефа для системы пластичное покрытие на пластичной подложке. В этом случае аналитическое выражение для длины волны существенно отличается от аналогичного выражения для упругой неустойчивости. Установлено, что длина волны λ потери устойчивости твердого покрытия на пластичной подложке описывается формулой:

$$\lambda \approx \frac{4\sigma_y h}{\sigma_m} \qquad (1)$$

[3] Все теоретические исследования были выполнены доктором физ.-мат. наук, профессором С.Л.Баженовым, которому автор выражает искреннюю благодарность.

где σ_y - предел текучести покрытия, σ_m - предел текучести подложки при сжатии и h – толщина покрытия.

Уравнение (1) прошло экспериментальную проверку, и было получено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

3.3. Особенности разрушения твердого покрытия при деформировании ПЭТФ-подложки.

Хорошо известно, что разрушение твердых тел под действием механического напряжения во многом обусловлено их дефектной структурой. При достижении разрывного напряжения твердое тело, как правило, распадается на два фрагмента, благодаря прорастанию магистральной трещины, зародившейся на самом опасном дефекте. Однако из рис. 1 следует, что разрушение твердых покрытий, связанных с полимером-подложкой, происходит принципиально иным образом. В этом случае возникает множество фрагментов покрытия примерно одинаковой ширины. В данном разделе изучены причины и основные факторы, определяющие такое регулярное разрушение твердого покрытия при деформировании полимера-подложки.

Оказалось, что температура, при которой проводится деформирование системы, существенно влияет и на картину разрушения покрытия и на средний размер образующихся фрагментов. На рис. 3а (кривая 1) представлена зависимость средних размеров фрагментов разрушения платинового покрытия при деформировании ПЭТФ-подложки от температуры. Хорошо видно, что зависимость носит сложный характер. Сначала размер фрагментов медленно растет в интервале от комнатной температуры до температуры стеклования ПЭТФ (75^0C). Затем размер фрагментов резко возрастает в переходной области (75-85^0C). В области высокоэластического состояния ПЭТФ (85-105^0C) наблюдается линейный рост размера фрагментов. И, наконец, в интервале температур 110-120^0C (область холодной кристаллизации ПЭТФ) наблюдается резкое снижение размеров фрагментов разрушения покрытия.

Представленные экспериментальные данные позволили предположить, что характер разрушения покрытия в значительной степени зависит от механических свойств подложки. На рис. 3а (кривая 2) представлена температурная зависимость динамического модуля ПЭТФ. Хорошо видно, что во всем исследованном температурном интервале модуль полимера и размер фрагментов покрытия изменяются антибатно, т. е. чем выше модуль, тем меньше фрагменты и наоборот. Аналогичные антибатные изменения модуля полимера и размеров фрагментов разрушения от температуры наблюдаются и в случае использования в качестве полимерной подложки ПВХ (рис.3б).

Влияние напряжения в полимере-подложке на размер фрагментов разрушения покрытия отчетливо прослеживается и в том случае, если

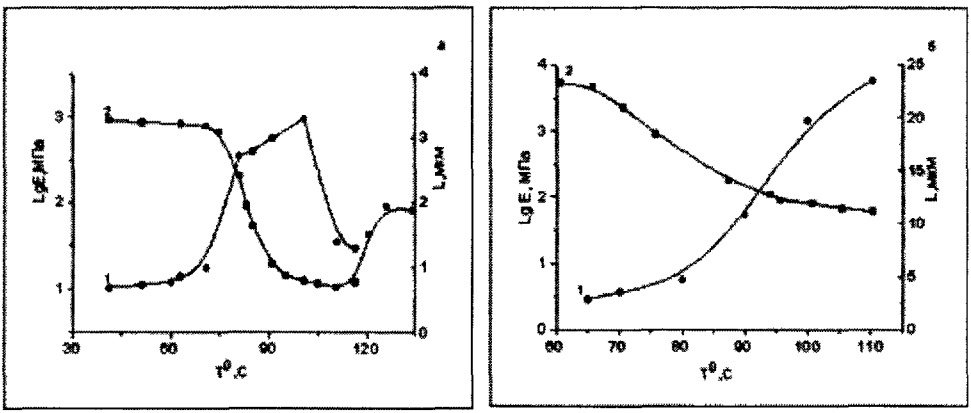


Рис.3. Зависимость средних размеров фрагментов разрушения L платинового покрытия, толщиной 21 нм от температуры растяжения ПЭТФ-(а) и ударопрочной ПВХ (б) - подложки со скоростью 10 мм/мин на 100% (1) и температурная зависимость действительной части комплексного динамического модуля LgE' этих полимеров (2).

рассматривать зависимость размера фрагментов покрытия от степени вытяжки полимера-подложки. Во всех случаях (ПЭТФ и ПВХ –подложки) средняя величина образующихся при разрушении фрагментов покрытия закономерно снижается с увеличением степени растяжения. В области высоких значений деформации размер фрагментов разрушения практически перестает зависеть от величины деформации. Установлено, что покрытие дробится до тех пор, пока в подложке растет напряжение. Когда же напряжение перестает расти, покрытие перестает дробиться и образовавшиеся фрагменты при дальнейшей деформации системы просто начинают удаляться друг от друга.

Кроме того, показано, что размер фрагментов покрытия прямо пропорционален его толщине, т. е. чем толще покрытие, тем больше при прочих равных условиях средний размер образующихся фрагментов разрушения.

На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм разрушения твердого покрытия при деформировании полимерной подложки. В основу модели легло положение о том, что при разрушении покрытия его фрагменты испытывают передаваемое подложкой напряжение. В момент разрушения покрытия в образовавшемся на поверхности полимера фрагменте напряжение распределяется весьма неравномерно (рис. 4). На краях образовавшегося фрагмента напряжение, очевидно, равно нулю. Однако по мере удаления от краев фрагмента покрытия напряжение в нем будет нарастать, поскольку покрытие прочно связано с полимерной подложкой, в которой продолжает поддерживаться механическое

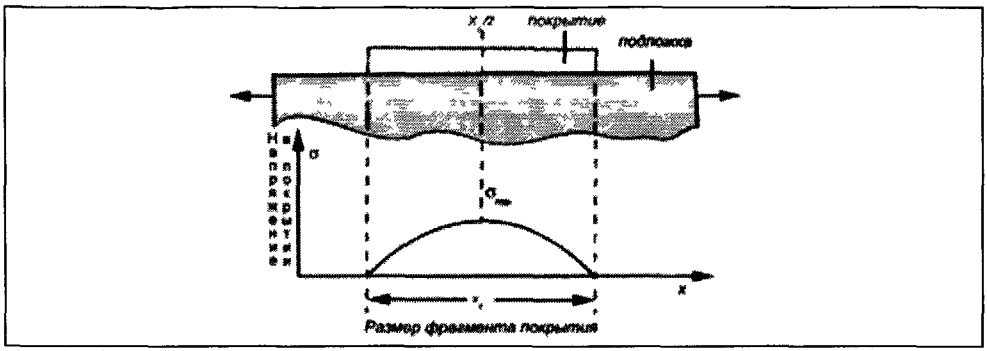


Рис.4. Схематическое изображение фрагмента покрытия на податливом основании и распределения в нем напряжений при растяжении подложки.

напряжение. Действительно, вследствие огромного различия в толщинах покрытия и подложки, разрушение тонкого покрытия не влияет существенным образом на уровень напряжения в деформируемом полимере. Максимальное напряжение в образовавшемся фрагменте достигается точно в его середине, то есть месте максимально удаленном от краев образовавшегося фрагмента. В конце концов, напряжение в центре фрагмента-покрытия достигает значения его разрывной прочности и фрагмент разрушается таким образом, что возникают два новых фрагмента равной величины.

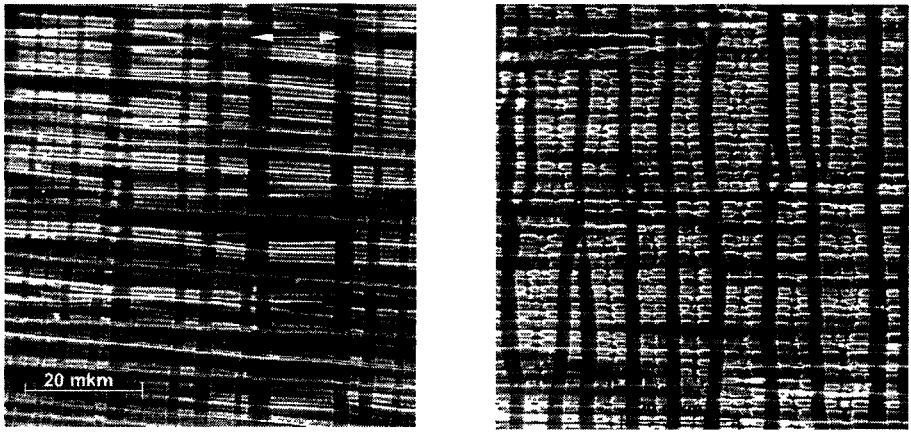
После завершения этой стадии "деления" при дальнейшей деформации полимера-подложки процесс возобновляется уже на каждом новом образовавшемся фрагменте. Такой механизм фрагментации покрытия продолжается до тех пор, пока в подложке существует такое напряжение, которое способно инициировать в покрытии напряжение, превышающее разрывное. В том случае если напряжение в покрытии перестает расти или фрагменты становятся настолько малыми, что подложка не может передать фрагменту покрытия напряжение, достаточное для его разрушения, процесс фрагментации заканчивается. Дальнейшее растяжение полимера будет приводить просто к удалению фрагментов друг от друга на его поверхности без их дальнейшего разрушения.

Подробный теоретический анализ явления дробления покрытия дает соотношение для среднего размера L фрагмента разрушения покрытия в направлении оси растяжения полимера - подложки:

$$L = \frac{3h\sigma^*}{\sigma_0} \qquad (2)$$

где h - толщина покрытия, σ^* - предел прочности покрытия и σ_0 - напряжение в подложке.

Справедливость полученного соотношения подтверждают не только данные механических исследований. На рис. 5 представлены электронные



а б

Рис.5 Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 21 нм. а - растянут со скоростью 1мм/мин при 100^0С на 100%; б - растянут со скоростью 1мм/мин при 100^0С на 50% и дотянут до 100% при 80^0С

микрофотографии двух образцов ПЭТФ с нанесенным на них платиновым покрытием и растянутых после этого на 100%. Первый из них был растянут при температуре 100^0 С сразу на 100% (рис. 5а), в результате чего покрытие разрушилось на фрагменты со средней шириной примерно 3.5 мкм. Второй образец был растянут при температуре 100^0С на 50%, после чего температуру понизили до 80^0С, и растянули его при этой температуре еще на 50% (рис. 5б). Вследствие понижения температуры напряжение в подложке возросло, и процесс дробления покрытия возобновился. При этом средний размер фрагментов покрытия понизился до 1.7 мкм. Даже среднее значение размеров образовавшихся фрагментов разрушения свидетельствует о том, что практически каждый фрагмент покрытия, в результате второго цикла нагружения разделился ровно пополам. Отчетливо видно, что разрушение возникших при высокой температуре достаточно протяженных фрагментов покрытия происходит практически точно по их центру.

Таким образом, предложен механизм фрагментации твердого покрытия при деформировании ПЭТФ (ПВХ) - подложки и выведено количественное соотношение для оценки среднего размера фрагментов разрушения. Получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

3.4. Пластическая деформация твердого покрытия при деформировании полимерной подложки.

Представленные выше экспериментальные данные, подробно описывающие особенности разрушения твердого покрытия при деформировании полимера-подложки, могут лечь в основу метода для изучения особенностей развития пластической деформации твердых

тел. В данном разделе приведен разработанный в диссертации прямой метод оценки величины неупругой (пластической) деформации покрытия при деформировании полимера-подложки. Кроме того, впервые проведено исследование влияния на характер такого рода деформации различных факторов (модуль материала-подложки, условия деформирования, толщина покрытия и др.).

Полученные электронно-микроскопические данные позволили провести оценку величины пластической деформации покрытия на основании прямых измерений фрагментов покрытия. Выведена формула для величины необратимой (пластической) деформации твердого покрытия при деформировании полимера-подложки.

$$\varepsilon_{покр.} = \frac{L_{покр.}}{L_{общ.}} \lambda_{полим.} - 1 \qquad (3),$$

где $L_{покр.}$ – общая длина фрагментов покрытия в направлении растяжения; $L_{общ.}$ – общая длина образца; $\lambda_{полим}$ – степень вытяжки полимера.

Контрольные эксперименты показали, что величина пластической деформации углеродного покрытия при растяжении ПЭТФ-подложки равна нулю. Этот результат свидетельствует, во-первых, о том, что углеродная пленка не способна к заметным неупругим деформациям и, во-вторых, что указанная формула действительно позволяет оценивать реальные величины пластической деформации тонкого покрытия при неупругом растяжении полимера-подложки.

Экспериментально установлено, что тонкое металлическое покрытие, нанесенное на поверхность полимера, может испытывать значительные неупругие деформации (до 100%). Значения этих деформаций определяются величиной и скоростью деформации полимера-подложки, модулем полимера-подложки и толщиной нанесенного покрытия. Например, величина нагрузки, действующей на металлическое покрытие, является важнейшим фактором, определяющим его неупругое поведение. Это влияние демонстрируют экспериментальные данные, представленные на рис. 6. На этом рисунке представлена зависимость величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 21 нм, нанесенного на ПЭТФ, после деформирования полимерной подложки на 100% от температуры растяжения (кривая 1). Хорошо видно, что эта зависимость имеет сложный характер. Начиная с температуры стеклования ПЭТФ, величина пластической деформации платинового покрытия снижается пропорционально увеличению температуры вплоть до 100°С. Выше 100°С наблюдается резкое увеличение значения неупругой деформации платинового покрытия, а начиная со 110°С, этот рост запределивается.

Было высказано предположение, что столь сложная зависимость величины пластической деформации металлического покрытия от

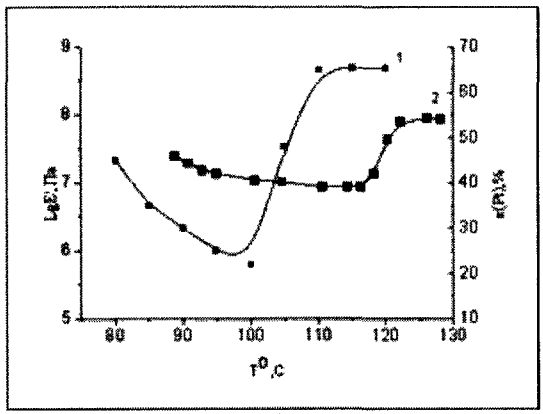


Рис.6. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 21 нм ε(Pt) (1) для образцов ПЭТФ, растянутых со скоростью 0.1мм/мин на 100% и динамического модуля упругости ПЭТФ E' (2) от температуры.

температуры связана с механическим поведением полимера-подложки. На рис. 6 (кривая 2) приведена зависимость динамического модуля от температуры для ПЭТФ. Температурная зависимость модуля полностью повторяет зависимость пластической деформации платинового покрытия от температуры. Обе зависимости отчетливо регистрируют область вязкотекучего состояния ПЭТФ выше температуры стеклования (80-100°С), область перехода полимера в кристаллическое состояние (100-110°С), и область температур, где ПЭТФ находится в закристаллизованном состоянии (110-120°С). Отметим, что кристаллизация приводит к увеличению жесткости полимера. Некоторый сдвиг полученных зависимостей вдоль температурной оси обусловлен различием в скоростях механического воздействия. Данные по изучению пластической деформации металлического покрытия получены в условиях растяжения с очень невысокой скоростью растяжения (0.1 мм/мин), в то время как измерение модуля ПЭТФ проводили в условиях циклического нагружения с частотой 31Гц.

Скорость растяжения также влияет на процесс неупругой деформации металлического покрытия. Этот эффект, очевидно, связан с ростом напряжения, при котором происходит растяжение полимера, имеющего твердое покрытие. Указанный рост напряжения заметным образом влияет и на величину пластической деформации металлического покрытия. Однако из экспериментальных данных следует, что чем больше скорость растяжения подложки, тем меньше, при прочих равных условиях, величина пластической деформации покрытия. Этот результат однозначно свидетельствует о релаксационной природе неупругой деформации

металлического покрытия.

Предлагаемый в данной работе метод исследования неупругой деформации металлического покрытия позволяет выявить еще один фактор, определяющий величину пластической деформации, который очень трудно или даже невозможно охарактеризовать другим способом. Таким фактором является толщина нанесенного металлического покрытия. Было показано, что, начиная с толщины 5-6 нм, величина пластической деформации платины практически не зависит от толщины покрытия. Однако, в области малых толщин (5 нм и менее) начинается резкое увеличение деформируемости платины с уменьшением толщины покрытия. Этот рост оказывается весьма значительным - от 23% (при толщинах 5 нм и выше) до 70% (при толщине слоя 1 нм) в случае ПЭТФ-подложки. Полученный результат свидетельствует о том, что предлагаемый метод позволяет получать информацию о механическом поведении твердых тел (в рассматриваемом примере - металлов) в чрезвычайно тонких, практически любой толщины, слоях.

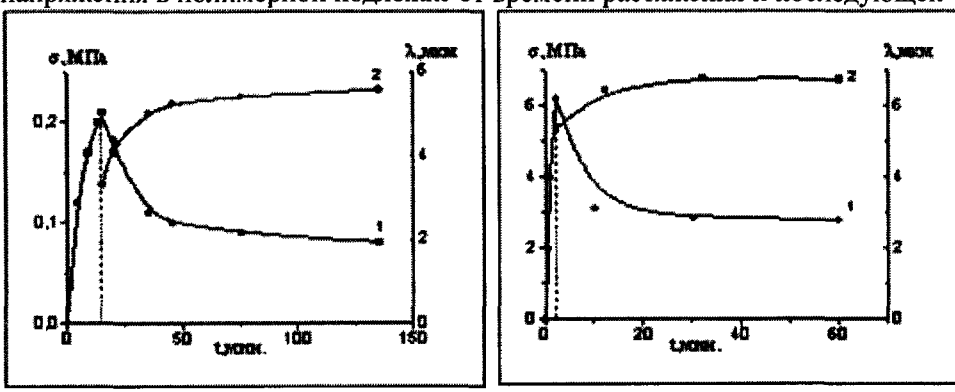
Таким образом, показано, что прямое микроскопическое исследование деформации полимеров, имеющих тонкое твердое покрытие, может рассматриваться как новый универсальный метод изучения механических свойств твердых тел, имеющих нанометрические геометрические размеры.

Глава 4. Исследование основных условий, определяющих формирование и устойчивость регулярного микрорельефа, возникающего при деформировании полиэтилентерефталатных и поливинилхлоридных пленок, имеющих тонкое металлическое покрытие.

Для выявления влияния механических напряжений на параметры образующегося РМР, обнаруженный эффект был исследован в статических условиях, т. е. в условиях релаксации напряжения. В этом случае можно было не опасаться, что в процессе формирования РМР могут измениться какие-либо параметры, ответственные за изучаемый процесс, например, температура полимера или его фазовое состояние вследствие кристаллизации.

Для решения поставленной задачи были проведены следующие эксперименты. Образцы пленок ПЭТФ и ПВХ с нанесенным на них тонким платиновым покрытием растягивали при 90-100^{0}С на 10, 30, 70 и 100% со скоростями 1 и 10 мм/мин. После растяжения образцы освобождали из зажимов через различные промежутки времени (от 0 до 120 минут) и с помощью электронного микроскопа исследовали рельеф их поверхности. Обнаружено, что с увеличением времени релаксации деформированного полимера, имеющего платиновое покрытие, в зажимах динамометра при температуре деформации, заметно растет период возникающего микрорельефа, а также его регулярность.

Единственным параметром, который мог изменяться в данной системе, является напряжение в деформированном образце, имеющем фиксированные размеры. На рис.7 (кривые 1) представлены зависимости напряжения в полимерной подложке от времени растяжения и последующей



а б

Рис.7. Зависимость напряжения σ в образцах ПЭТФ (а) и пластифицированного ПВХ(б) с тонким платиновым покрытием от времени их растяжения и времени их выдерживания при температуре деформации с фиксированными размерами, а также зависимость периода микрорельефа λ тех же образцов от времени их релаксации при постоянной длине после растяжения. Условия деформирования: ПЭТФ 100^{0}С, 1мм/мин, 70%; ПВХ 90^{0}С 10 мм/мин, 100%.

релаксации исследуемых образцов. Хорошо видно, что после остановки динамометра напряжение в образце достаточно резко снижается. На этом же рисунке (кривые 2) представлены данные зависимости величины периода микрорельефа от времени его релаксации в фиксированном состоянии после растяжения на 70% при 100^{0}С. Рост периода довольно велик (почти в 2 раза для ПЭТФ-подложки). Сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 7 позволяет предположить, что именно происходящее во времени изменение напряжения в полимерной подложке определяет наблюдаемое изменение периода микрорельефа.

Проведен теоретический анализ взаимосвязи механического напряжения в полимерной подложке и периода микрорельефа, возникающего при сжатии твердого покрытия на податливом основании. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что уровень напряжения в подложке жестко связан с параметрами возникающего микрорельефа. Независимо от того, возрастает ли в полимерной подложке напряжение или оно падает, период микрорельефа покрытия "следует" за этими изменениями напряжения и, тем самым, сохраняет силовой баланс (минимально возможное в данных условиях напряжение) в системе.

Глава 5. Структурные особенности деформирования пленок ПВХ, имеющих тонкое платиновое покрытие.

В предыдущих главах было описано образование регулярного микрорельефа и растрескивание твердого покрытия при использовании в качестве полимера-подложки ПЭТФ и ПВХ. Было также показано, что такого рода поверхностное структурообразование не зависит от природы полимера, а имеет общий характер.

В данной части работы выявлены особенности, которые вносятся природой полимера-подложки в механизм деформирования полимеров, имеющих тонкое металлическое покрытие

Глядя на рис. 1, на котором приведены микрофотографии образцов ПЭТФ, пластифицированного и ударопрочного ПВХ с тонким платиновым покрытием, деформированного на 100% при 90^0С со скоростью 1мм/мин, нельзя не заметить существенные отличия в морфологии образующихся в процессе деформации микрорельефов. В том случае, если податливым основанием является ПЭТФ, микрорельеф имеет довольно регулярный характер. Следует отметить, что микрорельеф непрерывен вдоль оси растяжения полимерной подложки, т.е. он наблюдается не только в жестком платиновом покрытии, но и в промежутках между фрагментами его разрушения. Другими словами, твердое платиновое покрытие, потеряв устойчивость вследствие бокового сжатия, которое сопровождает деформацию полимера, увлекает за собой прилегающий к нему верхний слой полимера, в результате чего вся поверхность деформированного образца приобретает РМР.

В том случае, если податливым основанием является ПВХ, наблюдается несколько иная картина. Микрорельеф не является таким же непрерывным, как в случае ПЭТФ. На фрагментах металлического покрытия образуется очень регулярный микрорельеф, который по мере удаления от полосы металлического покрытия становится менее выраженным.

Еще одной важной особенностью ПВХ является его способность к фибриллизации. При вытяжке полимер в промежутках между фрагментами покрытия приобретает структуру, образованную плотноупакованными элементами с диаметром десятки нанометров, которые можно наблюдать с помощью электронного микроскопа.

В данной главе исследованы особенности процесса возникновения и развития регулярного микрорельефа при растяжении пленок ПВХ, имеющего тонкое платиновое покрытие. Описаны сходства и различия образующегося РМР в сравнении с ПЭТФ-подложкой. К сходствам относятся качественные зависимости периода РМР от температуры, скорости растяжения и поведение в условиях релаксации. В то же время показано, что основным отличием является неустойчивость возникающего микрорельефа в случае ПВХ-подложки и ее способность к фибриллизации. Предположительно,

устойчивость РМР на ПЭТФ-подложке может быть связана с его способность к кристаллизации в тонком поверхностном слое.

Глава 6. Явление ориентации жидкого кристалла на полимерных подложках, имеющих регулярные микроструктуры.

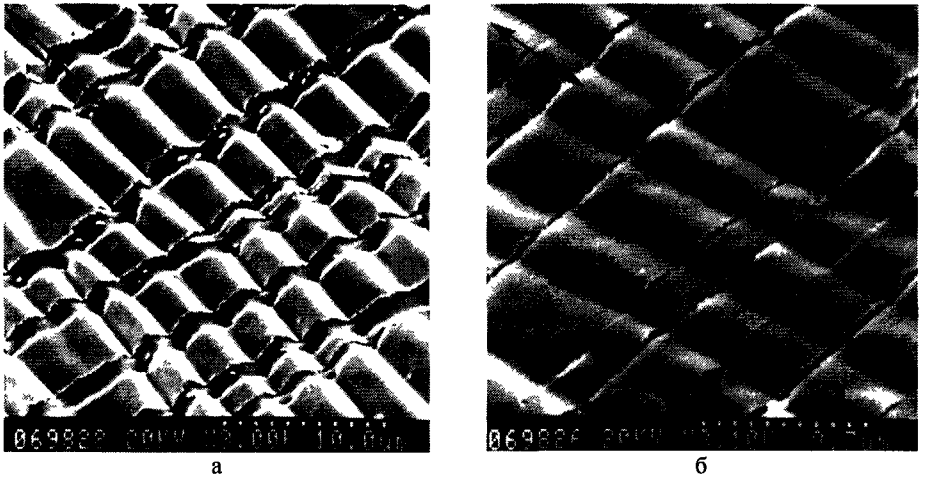
В данной главе описана первая попытка использования полимерных пленок, имеющих регулярный микрорельеф, в качестве ориентирующих подложек для ЖК.

Как было показано в предыдущих главах, в процессе деформирования металлическое покрытие разрушается на фрагменты в результате роста трещин в направлении, перпендикулярном оси растяжения. В то же время в направлении параллельном оси растяжения полимера на его поверхности возникает довольно регулярный волнообразный рельеф с периодом в несколько мкм.

Так как было предположено, что полученные таким образом регулярные микроструктуры (РМС) могут повлиять на ориентацию жидкого кристалла, были сняты ИК-спектры *н*-бутоксибензилиденаминобензонитрила (ББАБ), нанесенного на поверхность образца, структура которого представлена на рис.8а. Оказалось, что полосы поглощения ББАБ в этом случае обладают значительным дихроизмом (0,8), что свидетельствует об его ориентации на поверхности полимерной пленки. Очевидно, что именно наличие РМС приводит к появлению ИК-дихроизма CN-группы ББАБ, поскольку исходная, недеформированная пленка ПЭТФ, не имеющая какого-либо микрорельефа, не вызывает появления его ИК-дихроизма. Перпендикулярный дихроизм R<1 полос валентных колебаний групп CN 2220 $см^{-1}$ указывает на направление преимущественной ориентации палочкообразных молекул ББАБ перпендикулярно оси вытяжки полимерной подложки, поскольку направление переходного момента этих колебаний практически совпадает с осью молекулы. Важно отметить, что указанный дихроизм (R<1) наблюдается во всем исследованном температурном интервале (от 20 до 80^0С), то есть как в области кристаллического, так и в области жидкокристаллического состояния ББАБ.

Как было отмечено выше, условия деформирования такого рода систем позволяют в широких пределах изменять параметры получаемых РМС. Например, если образец полимера, структура которого представлена на рис.8а, подвергнуть отжигу при 140^0С, то он претерпевает практически полную усадку. Такого рода усадка сопровождается значительными изменениями РМС (рис.8б). Фрагменты разрушения металлического покрытия в результате отжига и вызванной им усадки почти полностью смыкаются. Также происходит увеличение периода регулярного микрорельефа. Указанные изменения морфологии РМС сильнейшим образом отражаются на способности подложки влиять на ориентацию ЖК.

Оказалось, что при этом ИК-дихроизм CN-группы ББАБ изменяет свой знак. Это означает, что преимущественная ориентация молекул ББАБ на подложке изменяется на 90^0 от перпендикулярного оси растяжения полимера на параллельное. Для выяснения механизма наблюдаемого явления были предприняты детальные исследования рельефа поверхности образцов, структура которых представлена на рис. 8(а,б), с помощью атомно-силовой



а б

Рис.8. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, имеющих тонкое (21 нм) платиновое покрытие; а – образец растянут при температуре 90^0С на 50% со скоростью 1 мм/мин; б – тот же образец после отжига при 140^0С в течение 1 часа. Направление растяжения указано стрелками.

микроскопии, которая позволяет получить количественную информацию относительно профиля рельефа изучаемой поверхности. Изучая полученные профилограммы, обнаружено, что образец полимера, имеющий тонкое жесткое покрытие и вытянутый выше температуры стеклования, приобретает микрорельеф, имеющий сложный характер. С одной стороны, на поверхности возникает регулярный микрорельеф, ориентированный вдоль оси растяжения, имеющий синусообразный профиль и амплитуду примерно 3мкм. С другой стороны, одновременно с указанным рельефом возникает множество параллельно расположенных в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, "каналов" глубиной 0,25мкм. Другими словами, ЖК получает возможность ориентироваться как в направлении оси растяжения полимера, так и перпендикулярно этому направлению.

Другая картина наблюдается при исследовании рельефа поверхности образца, претерпевшего практически полную усадку в результате его отжига при 140^0С. Отжиг приводит к почти полному смыканию трещин в покрытии, в результате чего в направлении оси растяжения наблюдаются или очень узкие клинообразные углубления (в тех

местах, где, видимо, не произошло полного смыкания трещин), или даже остроконечные выступы (в тех местах, где фрагменты покрытия имели избыток длины благодаря его пластической деформации). В то же время, в направлении оси растяжения отожженные образцы ПЭТФ имеют достаточно выраженный регулярный микрорельеф с периодом 5 мкм и глубиной 0,035мкм. Другими словами, отожженные образцы сохраняют фактически только один микрорельеф, ориентированный параллельно оси растяжения полимера. Полученные микроскопические данные объясняют обнаруженный в данной работе эффект влияния микрорельефа подложки на ориентацию на ней ЖК.

Наблюдаемое в работе явление ориентации ЖК на полимерных положках, получаемых путем вытяжки полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие, имеет общий характер. Оно наблюдалось при использовании и других полимерных подложек, таких как поливинилхлорид и полиимид.

Таким образом, впервые показано, что микрорельеф, возникающий при деформировании полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, способен ориентировать ЖК. В зависимости от условий получения такого микрорельефа можно регулировать направление молекулярной ориентации ЖК.

Глава 7. Прикладные аспекты использования явления потери устойчивости в двухслойных полимерных системах.

Явление потери устойчивости в двуслойных полимерных системах открывает широкие возможности для решения разнообразных практических задач.

Способность полимерных пленок, имеющих регулярный микрорельеф, ориентировать на своей поверхности жидкие кристаллы может оказаться очень полезным при создании новых видов полимерных ЖК-дисплеев, которые находятся на стадии интенсивного развития, связанного с поиском новых инженерных решений. Полимерные дисплеи легки, не бьются при ударных нагрузках и обладают рядом других преимуществ. Важно отметить, что такого рода материалы могут быть изготовлены в непрерывном режиме, и, что очень важно, практически любого размера.

Установление простой взаимосвязи между параметрами микрорельефа и механическими свойствами материала покрытия (ф-лы 1,2) открывает возможности определения важных механических характеристик твердых тел (модуль, предел текучести, прочность, величина пластической деформации) в тонких, нанометровых слоях.

Развиваемый подход может быть использован не только для определения свойств твердых тел в очень тонких слоях, но и для решения аналогичной задачи в том случае, когда твердое тело имеет слишком

большие размеры, которые не позволяют определить его механические характеристики как единого целого.

Наиболее впечатляющим, масштабным образом периодическая самоорганизация материи происходит при формировании рельефа поверхности Земли. Земля является типичной системой "твердое покрытие на податливом основании". Действительно, согласно современным представлениям, относительно тонкая (5-50км) твердая оболочка Земли (литосфера) покоится на относительно податливой и толстой (2900 км) оболочке – верхней мантии (полная аналогия с полимерными пленками, имеющими твердое покрытие). Замечательно, что рельеф океанического дна поразительно похож на рельеф, получаемый при растяжении полимерных пленок с твердым покрытием (сравните рис.3.1 и рис.7.1). Количественный анализ возникающих рельефов (формулы 1,2) позволяет получить важную информацию о земной коре как о самостоятельном физическом объекте, как о едином, реальном твердом теле. Этот объект имеет немыслимые размеры, сферическую форму, непостоянный химический состав, градиент температуры, дефектность и множество других осложняющих факторов. Тем не менее, земная кора - это единое твердое тело. Это тело способно воспринимать и передавать механическое напряжение на огромные расстояния (в рамках целых океанов, а может быть и в глобальном масштабе). Развиваемый подход позволяет оценить величину и направление сжимающих и растягивающих напряжений, а также модуль упругости, прочность, предел текучести земной коры. Понятно, что модуль упругости или прочность куска базальта, которые легко измерить экспериментально, совершенно не то же самое, что модуль упругости или прочность земной коры в целом. Очевидно, что оценить указанные характеристики для земной коры как единого твердого тела каким-либо другим способом в принципе нереально.

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что изучение рельефообразования в полимерных пленках с твердым покрытием является, по существу, универсальным методом моделирования многих процессов, связанных с потерей устойчивости тех или иных природных объектов.

Таким образом, в данной части работы рассмотрены возможности и перспективы практического использования явления образования регулярного микрорельефа, возникающего при деформировании полимерных пленок с тонким жестким покрытием.

Выводы:

1. Исследованы особенности деформации полимеров (ПЭТФ, ударопрочный и пластифицированный ПВХ) с тонким твердым покрытием в широком температурном диапазоне. Рассмотрено влияние различных факторов на рельефообразование и характер разрушения твердого покрытия при деформировании полимера-подложки. Впервые показано, что указанные процессы имеют стадию зародышеобразования, которая контролируется критерием гриффитсовского типа и связана с наличием в покрытии поверхностных микродефектов.

2. Установлены механизмы рельефообразования и разрушения покрытия при деформировании полимерных подложек. Согласно предложенным механизмам выведены соотношения для основных параметров возникающих структур – периода РМР и среднего размера фрагментов разрушения покрытия. Получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

3. Предложен новый прямой метод оценки величины пластической деформации твердого покрытия при деформировании полимера-подложки. Показано, что предложенная методика может рассматриваться как новый эффективный метод исследования механических свойств твердых тел.

4. Впервые показано, что механическое напряжение, ответственное за явление потери устойчивости жесткого покрытия при его сжатии на податливом основании, не только определяет период возникающего микрорельефа, но также и существенным образом влияет на его перестройки, происходящие с изменением параметров рельефа, в условиях, когда геометрические размеры системы фиксированы.

5. Обнаружены новые особенности образования и развития регулярного микрорельефа, характерные только для ПВХ-подложек. К сходствам относятся качественные зависимости периода РМР от температуры, скорости растяжения и поведение в условиях релаксации. В то же время показано, что основным отличием является неустойчивость возникающего микрорельефа на поверхности полимера в случае ПВХ-подложки и ее способность к фибриллизации.

6. Впервые показано, что микрорельеф, возникающий при деформировании полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, способен ориентировать жидкий кристалл. Изменяя параметры возникающего микрорельефа можно регулировать направление молекулярной ориентации жидкого кристалла.

7. Описаны возможности и перспективы практического использования процессов, связанных с неустойчивостью полимерных систем в поле действия разных сил. Показано, что изучение рельефообразования в полимерных пленках с твердым покрытием является по существу универсальным методом моделирования многих процессов, связанных с потерей устойчивости тех или иных природных объектов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, С.Л.Баженов, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. Пластическая деформация металлического покрытия при деформировании полимера-подложки. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 205-208.

2. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, С.Л.Баженов, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. О стадии инициирования регулярного микрорельефа и регулярного разрушения покрытия при деформировании полимера-подложки. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 3. С. 349-352.

3. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. О взаимосвязи потери устойчивости жесткого покрытия с вязкоупругими свойствами полимерного основания. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 5. С. 638-640.

4. Е.Е.Воронина, И.В Яминский, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. Влияние регулярных микроструктур, возникающих при деформировании полиэтилентерефталатной пленки, имеющей тонкое жесткое покрытие, на ориентацию жидкого кристалла. // Четвертый Российский симпозиум (с международным участием) "Жидкокристаллические полимеры". Россия, Москва, 24-28 января 1999г. Тезисы докладов. С. 93.

5. А.Л.Волынский, О.В.Лебедева, Е.Е.Воронина, С.Л.Баженов, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. Явление возникновения регулярного микрорельефа при деформировании полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие. // Четвертый Российский симпозиум (с международным участием) "Жидкокристаллические полимеры". Россия, Москва, 24-28 января 1999г. Тезисы докладов. С. 94.

6. A.L.Volynskii, N.F.Bakeev, S.L.Bazhenov, E.E.Voronina, A.M.Tishin, I.V.Yaminsky. Atomic force and magnetic force microscopy of composite polymers. // Четвертый Российский симпозиум (с международным участием) "Жидкокристаллические полимеры". Россия, Москва, 24-28 января 1999г. Тезисы докладов. С. 31.

7. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, С.Л.Баженов, А.Н. Озерин, Н.Ф.Бакеев. Прямая микроскопическая методика для количественной оценки величины пластической деформации жесткого покрытия при деформировании полимера-подложки. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1435-1441.

8. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, С.Л.Баженов, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. Исследование основных условий формирования и устойчивости регулярного микрорельефа, возникающего при деформировании полиэтилентерефталатных пленок с тонким металлическим покрытием. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1442-1449.

9. А.Л.Волынский, И.В.Яминский, Н.Ф.Бакеев, С.Л.Баженов, Е.Е.Воронина. Наномеханика деформаций полимеров с твердым покрытием. // Зондовая микроскопия-99, Материалы совещания, Нижний новгород 1999г., с.339-345.

10. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, И.В.Яминский, С.Л.Баженов,

Н.Ф.Бакеев. Особенности возникновения и развития регулярного микрорельефа при деформировании полимера, имеющего металлическое покрытие. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1627-1635.

11. Е.Е.Воронина, И.В.Яминский, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. Явление ориентации жидкого кристалла на полиэтилентерефталатных подложках, имеющих регулярные микроструктуры. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 203-209.

12. С.Л.Баженов, Е.Е.Воронина, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. Потеря устойчивости упругого покрытия при динамическом сжатии вязкотекучей подложки. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 75-77.

13. С.Л.Баженов, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. Особенности потери устойчивости металлического покрытия при деформировании пластичной подложки. // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 2. С. 213-215.

14. A.Volynskii, E.Voronina, V.Belyaev, S.Ivanov. Liquid crystals alignment on plastic substrates with controlled relief for low-weight displays. // XIII conference on liquid crystals. Chrmistry, Physics and Application. Abstracts Krynica zdroj. Poland 1999. p.44.

15. Belyaev V.V., Voronina E.E., Bazhenov S.L., Ivanov S.A., Chistovskaya L.I. Fabrication of Plastic Substrates with Controlled Relief for Optical Components and Light Weight FPD // 6th International Display Workshops IDW'99. Sendai (Japan). December 1-3. 1999. LCTp3-2. p.313-316.

16. А.Л.Волынский, Е.Е.Воронина, О.В.Лебедева, И.В.Яминский, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. О механизме фрагментации металлического покрытия при деформировании термопластичного полимера-подложки. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 262-269.

17. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. Фибриллизация полимеров выше их температуры стеклования. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 546-548.

18. Е.Е.Воронина, А.Л.Волынский, И.В.Яминский, С.Л.Баженов Н.Ф.Бакеев. Структурные особенности деформирования пленок поливинилхлорида, имеющих тонкое платиновое покрытие. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 649-657.

19. A.Volynski, E.Voronina, S.Bazhenov, V.Belyaev, S.Ivanov. Preparation of plastic substrates with controlled relief for liquid crystals alignment. // Proceedings of SPIE. 2000. Vol. 4147.

20. С.Л.Баженов А.Л.Волынский , О.В.Лебедева, Е.Е.Воронина, Н.Ф.Бакеев. Новый механизм поверхностной неустойчивости в полимерах с тонким металлическим покрытием. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 844-851.

2003-A
17216

№ 17216