

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>
УДК 541.68:678.074



Оригинальная статья

**Т. Е. Суханова¹, М. Э. Вылегжанина¹, В. А. Лапицкая^{2*}, Т. А. Кузнецова²,
В. М. Светличный¹, И. В. Гофман¹, А. Л. Диденко¹, В. В. Кудрявцев¹, Р. Э. Трухан²**

¹Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений»,

Большой проспект Васильевского острова, 31, 199004, Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА МОРФОЛОГИЮ
И СВОЙСТВА ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИУРЕТАНИМИДОВ
МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Аннотация. Проведены исследования влияния подложки на структуру и свойства пленок сополиуретанимидов (соПУИ) с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), наноиндентирования и деформационно-прочностных испытаний. Установлено, что морфология поверхности пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)(СОДп) более однородна по сравнению с соПУИ (P-AltТДИ-Р)(СОДп). Пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (модуль упругости составил 3,6–3,7 МПа, прочность – ниже 4 МПа). Методом наноиндентирования установлено, что у первого соПУИ одновременно существуют две фазы: первая, условно называемая «аморфной» ($E = 30–40$ МПа), и вторая условно называемая «частично упорядоченной» ($E = 10–25$ ГПа). Микротвердость для соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп находится в диапазоне от 2 до 4 МПа. С помощью АСМ определено, что наибольшая величина силы адгезии и соответственно удельная поверхностная энергия наблюдаются у соПУИ (P-2300ТДИ-Р)(СОДп). Проведены механические испытания и получены деформационные кривые пленок соПУИ, нанесенных на разные подложки. Показано, что морфология и степень шероховатости поверхности пленок, бывшей в процессе приготовления в контакте с подложкой, существенно зависят от природы подложки. Полученные результаты могут быть использованы для создания антифрикционных покрытий, мембран для перапорационного выделения ароматических углеводородов из жидких смесей алифатических и ароматических углеводородов, что актуально для нефтехимической технологии. Данные синтезированные материалы могут применяться в качестве мембран для разделения смесей газов азот/углекислый газ в целях улавливания углекислого газа из топочных газов тепловых электростанций, конструкционных термоэластопластов типа полиуретанов для 3D-печати, а также подложек с контролируемой адгезией для удержания микрообъектов.

Ключевые слова: сополиуретанимиды, нанокompозиты, атомно-силовая микроскопия, морфология, шероховатость, силы адгезии

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16Р-142) и продолжена в рамках научно-исследовательской работы по Государственному заданию «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий» на 2024–2027 годы (регистрационный номер проекта 1023031700040-5-1.4.4).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Суханова Татьяна Евгеньевна – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0009-0000-8872-3454>. E-mail: tat_sukhanova@bk.ru; Вылегжанина Милана Эрнестовна – научный сотрудник лаборатории морфологии полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-4334-7595>. E-mail: v.e.milana@gmail.com; Лапицкая Василина Александровна – кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; Кузнецова Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент. <https://orcid.org/0000-0002-3993-3559>; Светличный Валентин Михайлович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, руководитель лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>. E-mail: valsvet@hq.macro.ru; Гофман Иосиф Владимирович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многомасштабного экспе-

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

риментального исследования и моделирования полимерных композитов на основе перспективных термопластов для промышленного применения Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0002-1939-2660>. E-mail: gofman@imc.macro.ru; Диденко Андрей Леонидович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0003-4285-7734>. E-mail: vanilin72@yandex.ru; Кудрявцев Владислав Владимирович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза термостойких полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений. <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>. E-mail: kudryav@hq.macro.ru; Трухан Руслан Эдуардович – младший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-9565-9232>. E-mail: ruslan.trukhan@mail.ru

Вклад авторов: Суханова Татьяна Евгеньевна – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, сбор и систематизация данных, интерпретация результатов исследования, написание текста рукописи, формулировка выводов; Вылегжанина Милана Эрнестовна – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; Лапицкая Василина Александровна – разработка дизайна экспериментального исследования, проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных, написание текста рукописи, формулировка выводов; Кузнецова Татьяна Анатольевна – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; Светличный Валентин Михайлович – разработка дизайна экспериментального исследования, сбор и систематизация данных; Гофман Иосиф Владимирович – проведение инструментальных исследований, интерпретация результатов исследования; Диденко Андрей Леонидович – получение образцов, проведение экспериментальных исследований, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; Кудрявцев Владислав Владимирович – интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; Трухан Руслан Эдуардович – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных.

Для цитирования: Оценка влияния природы подложки на морфологию и свойства пленок модифицированных сополиуретанимидов методом атомно-силовой микроскопии / Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина, В. А. Лапицкая [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 241–251. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>

Поступила в редакцию: 21.07.2025

Утверждена к публикации: 09.09.2025

Подписана в печать: 18.09.2025

Original article

Tatiana E. Sukhanova¹, Milana E. Vylegzhanina¹, Vasilina A. Lapitskaya^{2*},
Tatyana A. Kuznetsova², Valentin M. Svetlichny¹, Iosif V. Gofman¹, Andrey L. Didenko¹,
Vladislav V. Kudryavtsev¹, Ruslan E. Trukhan²

¹Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of the National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds,
31, Bolshoj prospect of Vasilievsky island, 199004, Saint-Petersburg, Russian Federation
²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, P. Brovka St., 220072, Minsk, Republic of Belarus

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUBSTRATE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MODIFIED COPOLYURETHANEIMIDE FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Abstract. The effect of the substrate nature on the structure and properties of copolyurethaneimide (coPUI) films has been studied using atomic force microscopy (AFM), nanoindentation, and strain-strength testing. It was found that the morphology of the surface of the films of coPUI (R-2300TDI-R)(SODp) is more homogeneous than coPUI (R-AltTDI-R)(SODp). The films are characterized by extremely low rigidity (elastic modulus – 3.6–3.7 MPa, strength – below 4 MPa). Using the nanoindentation method, it was found that the first coPUI has two phases simultaneously – one conventionally called “amorphous” ($E = 30\text{--}40$ MPa), and the second conventionally called “partially ordered” ($E = 10\text{--}25$ GPa). Microhardness for the coPUI (R-2300TDI-R)SODp is in the range from 2 to 4 MPa. Using AFM it was determined that the highest value of the adhesion force and, accordingly, the specific surface energy is observed in coPUI (R-2300TDI-R)(SODp). Mechanical tests were carried out and the deformation curves of the coPUI films deposited on different substrates were obtained. It is shown that the morphology and degree of surface roughness of films that were in contact with the substrate during the preparation process significantly depend on the nature of the substrate. The synthesized materials can be used in creation of anti-friction coatings, membranes for the first-generation separation of aromatic hydrocarbons from liquid mixtures of aliphatic and aromatic hydrocarbons, which is important for petrochemical technology; as membranes for separating nitrogen/carbon dioxide gas mixtures in order to capture carbon dioxide from flue gases of thermal power plants; structural thermoplastics such as polyurethanes for 3D printing, as well as substrates with controlled adhesion to hold microobjects.

Keywords: copolyurethaneimides, nanocomposites, atomic force microscopy, morphology, roughness, adhesion forces

Acknowledgements: the work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants no. F16R-142) and continued as part of research under the State Assignment “Polymer and composite materials for advanced technologies” at 2024–2027 (project registration number 1023031700040-5-1.4.4).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Tatiana E. Sukhanova* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0009-0000-8872-3454>. E-mail: tat_sukhanova@bk.ru; *Milana E. Vylegzhanina* – Researcher of the Laboratory of polymer morphology at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-4334-7595>. E-mail: v.e.milana@gmail.com; *Vasilina A. Lapitskaya* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Deputy Head of the Laboratory of Nanoprocesses and Technologies at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-3245-5945>. E-mail: vasilinka.92@mail.ru; *Valentin M. Svetlichny* – Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Head of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>. E-mail: valsvet@hq.macro.ru; *Iosif V. Gofman* – Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory for large-scale experimental research and modeling of polymer composites based on promising thermoplastics for industrial applications at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0002-1939-2660>. E-mail: gofman@imc.macro.ru; *Andrey L. Didenko* – Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory for the synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0003-4285-7734>. E-mail: vanilin72@yandex.ru; *Vladislav V. Kudryavtsev* – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Synthesis of heat-resistant polymers at Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds. <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>. E-mail: kudryav@hq.macro.ru; *Ruslan E. Trukhan* – Junior Researcher of the Laboratory of nanoprocesses and technologies at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-9565-9232>. E-mail: ruslan.trukhan@mail.ru

Contribution of the authors: *Tatiana E. Sukhanova* – substantiation of the concept, design development of experimental research, collection and systematization of data, interpretation of research results, writing the text of the manuscript, formulation of conclusions; *Milana E. Vylegzhanina* – conducting instrumental research, collecting and systematizing data; *Vasilina A. Lapitskaya* – experimental research design, instrumental research, data collection and systematization, comparative analysis, manuscript text writing, formulation of conclusions; *Valentin M. Svetlichny* – design development of experimental research, collection and systematization of data; *Iosif V. Gofman* – conducting instrumental research, interpretation of research results; *Andrey L. Didenko* – sample preparation, conducting experimental research, interpreting research results, editing the text of the manuscript; *Vladislav V. Kudryavtsev* – interpretation of research results, editing of the text of the manuscript; *Ruslan E. Trukhan* – instrumental research, data collection and systematization.

For citation: Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E., Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Svetlichny V. M., Gofman I. V., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Trukhan R. E. Evaluation of the influence of the nature of the substrate on the morphology and properties of modified copolyurethaneimide films by atomic force microscopy. *Vesti Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 3, pp. 241–251 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-3-241-251>

Received: 21.07.2025

Approved for publication: 09.09.2025

Signed to the press: 18.09.2025

Введение. Для создания полимерных материалов нового поколения на основе многокомпонентных систем необходимо изучение морфологии, механических и иных свойств этих систем в субмикронном и наномасштабном диапазонах. Известно, что поверхностные слои полимерных объектов существенно отличаются по свойствам от их объема. Данные слои играют решающую роль в различных приложениях, особенно при использовании в качестве пленок и покрытий [1]. В последние годы для исследования поверхности твердотельных объектов успешно применяются различные зондовые методы, среди которых наиболее популярны атомно-силовая микроскопия (АСМ) и наноиндентирование (НИ) [2–4]. Первый упомянутый метод не заменим при изучении различных поверхностных явлений. АСМ позволяет оценить не только шероховатость поверхности, но и распознать различные локализованные фазы, выявить распределение сил трения по поверхности и оценить трибологические характеристики полимерных материалов в микро- и наномасштабе.

Мультиблочные (сегментированные) сополимеры – это блок-сополимеры, содержащие жесткий блок мономера А и гибкоцепной полимерный блок (В)_k ([А – (В)_k]_n) [2, 5]. Изменяя химическую структуру и соотношение жестких и гибких блоков в сополиуретанидах (соПУИ), можно изменять структуру, морфологию, механические и термические свойства [6–9]. Модификация мультиблочных соПУИ введением наноразмерных добавок углерода и халькогенидов направлена на расширение температурного диапазона их применения без потери эластичности [10].

Наконец, на основе мультиблочных соПУИ планируется получать новое поколение материалов – термоэластопласты, обладающие уникальной резиноподобной эластичностью в широком диапазоне температур и более высокой термостойкостью, чем термопластичные полиуретаны [2, 10]. Модификация сополиуретанидов дает возможность существенно повысить многие их характеристики. Например, применение наночастиц графена или дисульфида вольфрама позволяет управлять теплостойкостью и динамическими механическими свойствами мультиблочных соПУИ [11]. Влиять на свойства соПУИ можно также и через блочную структуру полимера [12, 13]. В [12] показана, возможность перехода между эластомером и термопластом путем изменения относительного содержания блоков в материале.

В данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии, наноиндентирования и деформационно-прочностных испытаний определяли влияние природы подложки на микроструктуру, шероховатость поверхности, силы адгезии и физико-механические свойства пленок различных модифицированных соПУИ, состоящих из макромолекул различной длины.

Материалы и методы исследования. Объектами изучения стали пленки соПУИ различного состава. В ходе исследования определяли морфологию «свободной» (к воздуху) и «замкнутой» (к подложке) поверхности пленок соПУИ. Синтез соПУИ осуществляли на основе диангида 1,3-бис(3',4'-дикарбокси-фенокси)-бензола (диангидрид Р) и диамина 4,4'-аминофенокси(дифенил)а (СОДп) (матрица 50), 4,4'-аминофенокси(дифенил)а (ОДФО) с эфирными фрагментами на основе алифатического сополиэфира Alt, вторично терминированного 2,4-толуилен-диизоцианатом (ТДИ) и сополимера (Р-ТДИ2700-Alt-ТДИ 2700-Р)СОДп. Пленки соПУИ (Р-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р содержат имидные фрагменты Р-СОД-Р или Р-СОД-Р-СОД-Р, а соПУИ (Р-AltТДИ-Р)ОДФО имеют в составе гетероароматические фрагменты Р-ОДФО-Р. Для всех трех типов соПУИ в качестве алифатической развязки был использован неопентилгликоль адипат – гексаметиленгликоль адипат (M_n = 900). Детали синтеза изучаемых соПУИ изложены в [11, 12].

Исследования морфологии поверхности, шероховатости, силы адгезии проведены с использованием АСМ модели NT-206 (Беларусь). Применяли кремниевый зонд V-образного типа марки NSC11 (MicroMasch, Эстония) с радиусом закругления 10 нм и жесткостью консоли 3 Н/м. Локальные физико-механические свойства определяли на наноинденторе Hysitron 750 Ubi (Bruker, США).

По результатам механических испытаний на универсальной установке AG-100kNXPlus (Shimadzu Corp., Япония) в режиме одноосного растяжения определяли модуль упругости (E), прочность при растяжении (σ_р), предельную деформацию до разрушения (ε_р), в зависимости от преобладающего механизма реализации деформационного процесса – предел вынужденной эластичности (σ_в) либо предел пластичности (σ_п) синтезированных образцов. Эти характеристики сравнивали со значениями локального модуля упругости, микротвердости, полученными методом НИ, что впервые позволило провести сравнение механических характеристик термоэластопластов на нанометровом и макроуровнях.

Результаты и их обсуждение. Морфология поверхности пленок соПУИ матрицы (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) однородна, ее шероховатость наименьшая из всех исследованных образцов и составляет 1,1 нм. Матрица (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) имеет шероховатость 4,6 нм и в режиме латеральных сил состоит из контрастных областей – микрофаз, что обуславливает ее неоднородность в отношении сил трения и адгезии.

Результаты механических испытаний пленок сегментного соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп), приготовленных методом отливки растворов на плоские подложки двух типов – стекло и фторопласт, приведены в табл. 1, а деформационные кривые – на рис. 1.

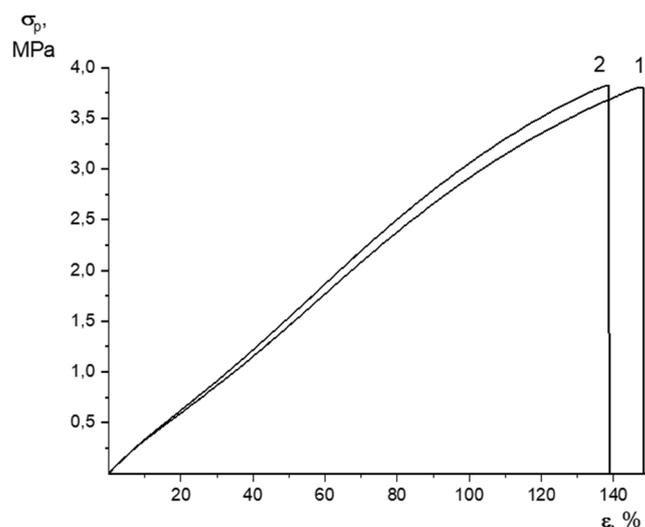
Т а б л и ц а 1. Механические характеристики пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп, полученных на разных подложках

Table 1. Mechanical characteristics of films coPUI (R-2300TDI-R)(SODp) obtained on different substrates

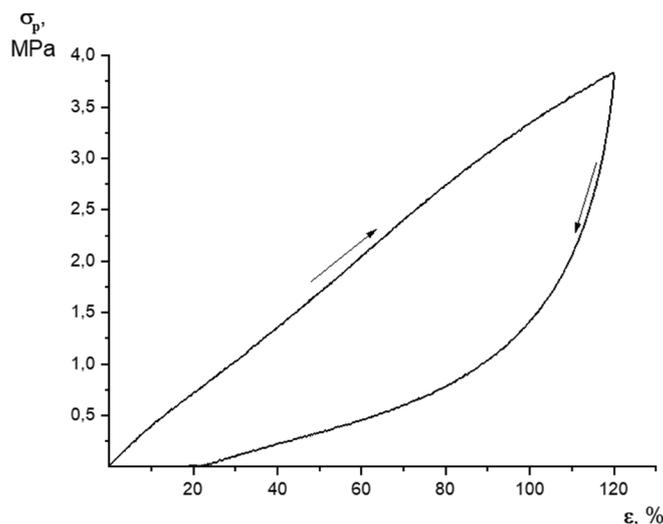
Тип подложки Type of substrate	Модуль упругости, E , МПа Modulus of elasticity, E , МПа	Предел вынужденной эластичности, σ_p , МПа* Limit of forced elasticity, σ_p , МПа*	Прочность при растяжении, σ_p , МПа Tensile strength, σ_p , МПа	Предельная деформация до разрушения, ϵ_p , % Maximum deformation before fracture, ϵ_p , %
Стекло Glass	$3,62 \pm 0,19$	$\sim 0,35$	$3,8 \pm 0,3$	148 ± 14
Фторопласт Fluoroplast	$3,76 \pm 0,20$	$\sim 0,36$	$3,8 \pm 0,3$	139 ± 6

*Переход через предел вынужденной эластичности для испытанных материалов выражен очень слабо на деформационных кривых, поэтому для этой величины приведены лишь приблизительные, оценочные значения.

*The transition over the forced elasticity limit for the tested materials is very poorly expressed on the deformation curves, therefore, only approximate, estimated values are given for this value.



a



b

Рис. 1. Деформационные кривые (a) испытанных пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп (1 – отливка на стекло, 2 – отливка на фторопласт) и циклическая деформационная кривая (b) пленки соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп

Fig.1. Deformation curves (a) of the tested films coPUI (R-2300TDI-R)SODp (1 – casting on glass, 2 – casting on fluoroplastic) and the cyclic deformation curve (b) of the film coPUI (R-2300TDI-R)(SODp)

Сравнение деформационных кривых на рис. 1, *a* показывает, что синтезированные пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (см. табл. 1, модуль упругости E – 3,6–3,7 МПа, прочность σ_p – ниже 4 МПа). Заметных различий в свойствах двух материалов, приготовленных на разных подложках, не зарегистрировано ни на количественном, ни на качественном уровне (см. табл. 1). Для пленок характерен процесс однородного деформирования, при этом преобладающим механизмом деформирования является, по-видимому, реализация высокоэластичности. В пользу этой гипотезы свидетельствует как вид деформационной кривой, так и высокая степень обратимости деформации при испытании в циклическом режиме (растяжение образца на 120 % со скоростью 20 мм/мин с последующим немедленным возвратом подвижной траверсы испытательной установки в исходное положение с той же скоростью).

Как видно из циклической деформационной кривой (см. рис. 1, *b*), из 120 % деформации растяжения, которой был подвергнут образец, лишь 20 % приходится на долю остаточной деформации, необратимой непосредственно в процессе испытания. Следует отметить, что после возвращения зажимов, в которых зафиксирован образец, в исходное положение процесс обратной ползучести продолжается, так что через 15 мин после окончания эксперимента остаточная деформация составила уже только 7 %.

АСМ-изображения морфологии поверхности пленок на основе (P-TDI 2700-Alt-TДИ 2700-P)СОДп, приготовленных на различных подложках, приведены на рис. 2, *a, d, g*, те же фрагменты поверхности в режиме латеральных сил на рис. 2, *b, e, h*, профили поверхности пленок соПУИ показаны на рис. 2, *c, f, i*. Видно, что морфология поверхности пленок, которая находилась в непосредственном контакте с подложкой в процессе приготовления, существенно различается и зависит от природы подложки для пленок соПУИ, полученных на полиимидной (ПИ) подложке (*a–c*), фторопластовой (*d–f*) или стеклянной (*g–i*) подложках. Значения средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатостей поверхности исследованных образцов также зависят от природы подложки и возрастают в ряду ПИ-фторопластовая-стеклянная подложки (рис. 2, *c, f, i*).

Определение зависимости модуля упругости и микротвердости от глубины внедрения методом НИ для синтезированных соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп и (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОДп показало, что данные сополимеры кардинально отличаются по значениям физико-механических характеристик и виду их распределения [2]. Более широкий диапазон значений модуля упругости характерен для соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп – до 35 ГПа в поверхностных слоях. СоПУИ (P-ТДИ-Alt-ТДИ-Р)СОДп отличается существенной однородностью значений (до 4 ГПа) и высокой микротвердостью (до 0,45 ГПа). Широкий диапазон значений модуля упругости при неизменной микротвердости соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп объясняется наличием частично упорядоченной фазы, чрезвычайно чувствительной как к условиям синтеза (скорость испарения растворителя), так и к поверхностным эффектам. Такая чувствительность позволяет варьировать локализацию данной фазы добавками углеродных наполнителей. Наибольшие изменения в упругих свойствах матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОДп были ранее обнаружены нами при добавлении 1 мас.% одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) [2].

Установлено, что у соПУИ (P-2300ТДИ-Р)СОДп одновременно существуют две фазы – условно называемая «аморфной» с $E = 30–40$ МПа и условно называемая «частично упорядоченной» с $E = 10–25$ ГПа. Поскольку по данным рентгенофазового анализа данные пленки являются аморфными, существенный рост деформационно-прочностных свойств на глубине от 1000 до 4000 нм можно связать с частичным локальным упорядочением фаз. На зависимости модуля упругости от глубины вдавливания в материал присутствуют две кривых – на поверхности располагается менее упругая фаза, а в глубине – более упругая. При этом микротвердость для матрицы (P-2300ТДИ-Р)СОДп имеет одномодальное распределение со значениями от 2 до 4 МПа [2].

Результаты механических испытаний пленок соПУИ (P-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-P-AltТДИ-Р-СОДп)P, содержащих имидные фрагменты P-СОД-Р или P-СОД-Р-СОД-Р, а также соПУИ (P-AltТДИ-Р)ОДФО с гетероароматическими фрагментами P-ОДФО-Р и алифатической развязкой неопентилгликоль адипат – гексаметиленгликоль адипат ($M_n = 900$), полученных на разных подложках – на стекле и ПИ-пленке, приведены в табл. 2, а деформационные кривые показаны на рис. 3.

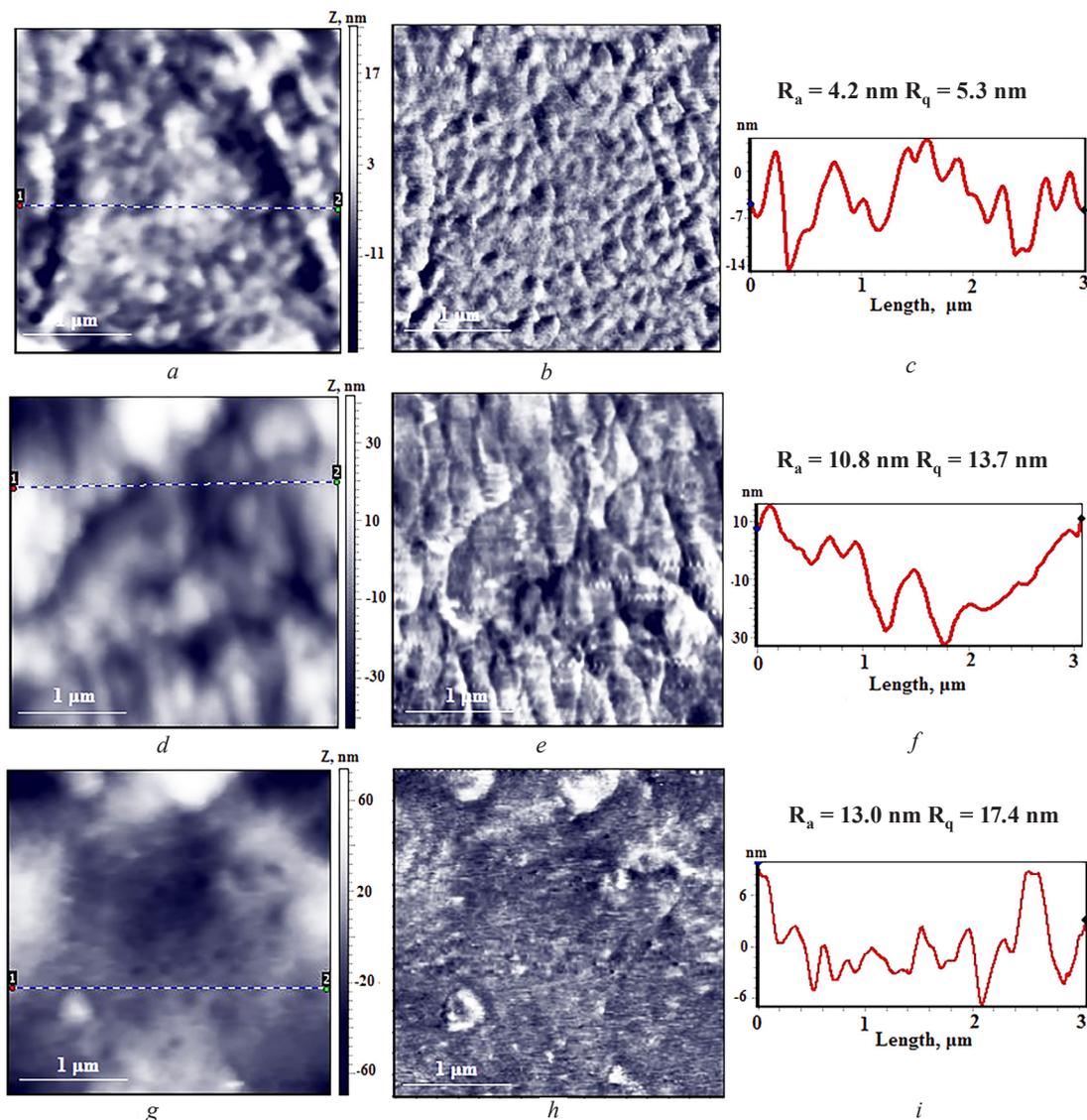


Рис. 2. АСМ-изображения морфологии (*a, d, g*), в режиме латеральных сил (*b, e, h*) и профилей (*c, f, i*) поверхности пленок соПУИ на основе (Р-ТДИ 2700-Alt-ТДИ 2700-Р)СОД-п после контакта с полиимидной подложкой (*a–c*), с фторопластовой подложкой (*d–f*) и со стеклянной подложкой (*g–i*)

Fig. 2. AFM images of morphology (*a, d, g*), in lateral force mode (*b, e, h*) and profiles (*c, f, i*) of the coPUI films based on (R-TDI 2700-Alt-TDI 2700-R)SODp after contact with a polyimide substrate (*a–c*), with a fluoroplastic substrate (*d–f*) and with a glass substrate (*g–i*)

Т а б л и ц а 2. Деформационно-прочностные характеристики пленок соПУИ, полученных на разных подложках

T a b l e 2. Deformation and strength characteristics of films of coPUI obtained on different substrates

Состав Composition	Толщина, мкм Thickness, μm	Е, ГПа E, GPa	σ_n , МПа σ_n , MPa	σ_p , МПа σ_p , MPa	ε_p , %
(P-AltТДИ-Р)СОДп – стекло (R-Alt-TDI-R)SODp – glass	180	1,02 ± 0,07	53 ± 3	64 ± 4	357 ± 46
(СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р – стекло (SODp-R-AltTDI-R-SODp)R – glass	88	1,22 ± 0,05	70 ± 2	60 ± 4	80 ± 11
Р-СОД R-SOD	45	2,01 ± 0,14	107 ± 5	104 ± 6	44 ± 17
(P-AltТДИ-Р)ОДФО – стекло (R-AltTDI-R)BARB – glass	112	0,85 ± 0,05	36 ± 1	59 ± 2	376 ± 28
(P-AltТДИ-Р)ОДФО – полиимид (R-AltTDI-R)BARB – polyimide	142	0,80 ± 0,08	35 ± 2	53 ± 3	353 ± 26

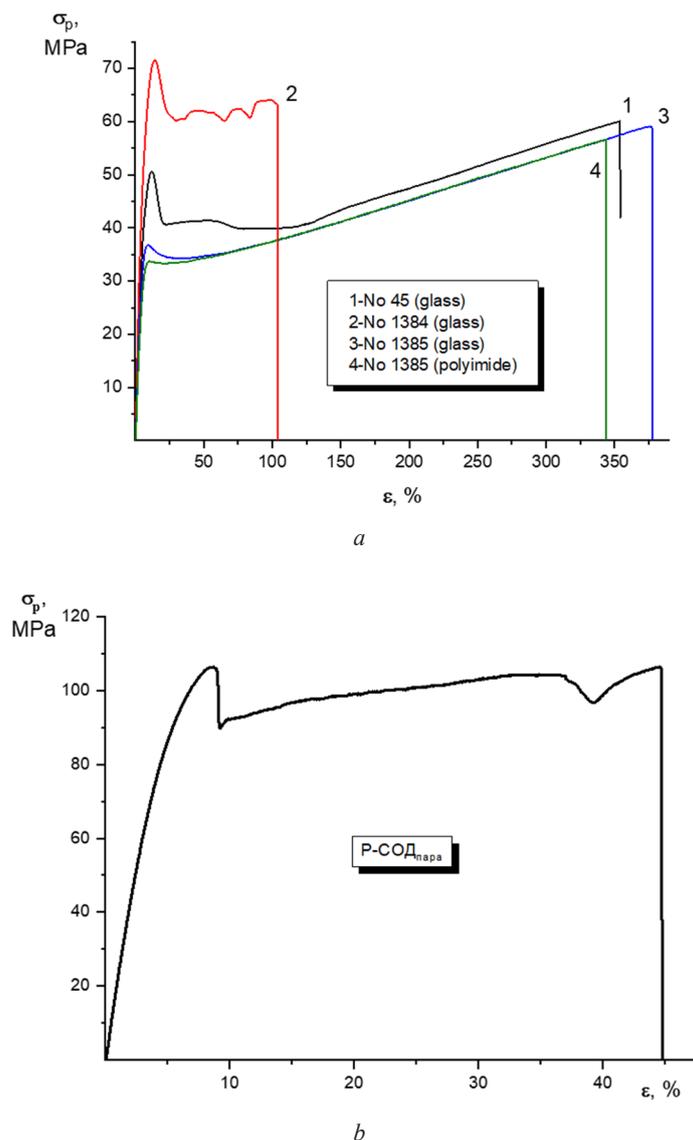


Рис. 3. Деформационные кривые (а) синтезированных пленок соПУИ (1, 2 и 3 – отливка на стекло, 4 – отливка на полиимидную пленку) и деформационная кривая (b) пленки P-SODp, отлитой на стекло
Fig.3. Deformation curves (a) of synthesized coPUI films (1, 2, and 3 – cast on glass, 4 – cast on polyimide film) and the deformation curve (b) of the R-SODp film cast on glass

Все три типа испытанных материалов, в отличие от пленок соПУИ (P-2300ТДИ-Р)(СОДп), характеризуются преимущественно пластическим характером деформационного поведения (см. рис. 3, b). На деформационных кривых всех образцов ясно виден выраженный максимум – предел пластичности, после перехода через который в образце появилась шейка. Дальнейшее деформирование протекало путем распространения шейки вдоль образца, вплоть до величины деформации 100–120 %. Судя по деформационным кривым, можно предположить, что структура образца (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р наиболее гетерогенна. В процессе деформирования исследуемого образца наблюдалось последовательное образование нескольких шеек в различных сечениях образца (последовательные скачки напряжения на деформационной кривой) с их последующим распространением через образец навстречу друг другу. Именно на этом этапе деформирования происходило разрушение образца (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р.

Образец (Р-AltТДИ-Р)ОДФО деформировался несколько более однородно, при деформациях выше ~ 120 % отмечалось завершение процессов распространения шейки и переход к следующему участку – участку деформационного упрочнения материала: наблюдался определенный рост напряжения по мере деформирования.

Для сравнения в табл. 2 включены полученные ранее данные по свойствам пленок полиимида Р-СОДп, а также на рис. 3, *b* приведена деформационная кривая такой пленки.

Анализ полученных результатов показал, что введение в элементарные звенья полимера алифатических развязок с низкой молекулярной массой ($M_n = 900$), примерно равной массе гетероароматических фрагментов, приводит к приблизительно двукратному снижению модуля упругости и предела пластичности материала при сохранении качественного характера деформационного процесса.

Установлено, что пленка (Р-AltТДИ-Р)ОДФО, содержащая фрагменты Р-ОДФО-Р, явно менее жесткая, чем (Р-AltТДИ-Р)СОДп и (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р (значения E и $\sigma_{\text{п}}$ определено ниже), деформационный процесс носит менее выраженный пластический характер – участок деформационного упрочнения начинается уже при деформациях $\sim 50\%$. Из двух пленок, содержащих фрагменты SO_2 , образец (СОДп-Р-AltТДИ-Р-СОДп)Р является более жестким, чем образец (Р-AltТДИ-Р)(СОДп), содержащий более короткие гетероароматические фрагменты.

Проведенные механические испытания не выявили заметного влияния типа подложки, на которую отливали пленки соПУИ (стекло, ПИ-пленка, фторопласт), на механические характеристики полученных материалов.

Исследования адгезионных сил ($F_{\text{ад}}$), удельной поверхностной энергии (γ) и отношения адгезионных сил к площади контакта ($S_{\text{конт}}$) соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) и соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) проводили методом АСМ в процессе сканирования морфологии поверхности (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Результаты, полученные методом АСМ

Table 3. Results obtained by AFM method

Параметр Parameter	соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп) coPUI (R-AltTDI-R)(SODp)	соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) coPUI (R-2300TDI-R)(SODp)
Нагрузка, нН Load, nN	100	
$F_{\text{ад}}$, Н Adhesion strength, N	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$4,53 \cdot 10^{-8}$
γ , Н/м Specific surface energy, N/m	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$
$F_{\text{ад}}/S_{\text{конт}}$, Н/м ² Relationship of adhesive forces to contact area, N/m ²	$8,23 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^5$

Сравнение результатов испытаний показывает, что адгезионные силы почти в 2 раза больше у матрицы соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп).

Заключение. Проведены исследования влияния подложки на структуру и физико-механические свойства пленок сополиуретанимидов. В качестве методов исследования использовали атомно-силовую микроскопию, наноиндентирование и деформационно-прочностные испытания.

Показано, что морфология поверхности пленок соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп) более однородна по сравнению с соПУИ (Р-AltТДИ-Р)(СОДп). При сравнении деформационных кривых установлено, что пленки характеризуются крайне низкой жесткостью (модуль упругости – 3,6–3,7 МПа, прочность – ниже 4 МПа). Методом наноиндентирования определено, что у первого соПУИ одновременно сосуществуют две фазы – одна, условно называемая «аморфной» ($E = 30\text{--}40$ МПа), и вторая, условно называемая «частично упорядоченной» ($E = 10\text{--}25$ ГПа). Микротвердость для соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)СОДп имеет одномодальное распределение по значениям от 2 до 4 МПа. Методом АСМ установлено, что наибольшая величина силы адгезии и соответственно удельная поверхностная энергия наблюдается у соПУИ (Р-2300ТДИ-Р)(СОДп).

Проведены механические испытания и получены деформационные кривые для пленок соПУИ, приготовленных на разных подложках. Показано, что морфология и степень шероховатости поверхности пленок, бывшей в процессе приготовления в контакте с подложкой, существенно зависят от природы подложки.

Полученные результаты показывают, что такие материалы весьма перспективны для применения в аэрокосмической технике, судо- и автомобилестроении, микроэлектронике, мембранных технологиях.

Список использованных источников

1. Al-Ajaj, I. A. Synthesis and characterization of polyimide thin films obtained by thermal evaporation and solid state reaction / I. A. Al-Ajaj, A. A. Kareem // *Materials Science-Poland*. – 2016. – Vol. 34, iss. 1. – P. 132–136. <http://doi.org/10.1515/msp-2016-0029>
2. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane-Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods / T. E. Sukhanova, T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya [et al.] // *Atomic-force Microscopy and Its Application* / eds.: T. Tański, M. Staszuk, B. Ziębowicz. – IntechOpen, 2018. – Ch. 5. – URL: <https://www.intechopen.com/chapters/62909>. <http://doi.org/10.5772/intechopen.78625>
3. Оценка морфологии и сил трения на поверхности термоэластопластов, модифицированных наночастицами WS₂ и WSe₂, методом атомно-силовой микроскопии / Т. Е. Суханова, Т. А. Кузнецова, В. А. Лапицкая [и др.] // *Нанотехнологии: наука и производство*. – 2017. – № 4. – С. 55–64.
4. Влияние обработки поверхностей материалов в плазме диэлектрического барьерного разряда на их морфологию и гидрофильные свойства / В. А. Лапицкая, Т. А. Кузнецова, А. А. Рогачев [и др.] // *Инженерно-физический журнал*. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 2389–2394.
5. Gerkin, R. M. Block copolymers: Segmented copolymers / R. M. Gerkin, B. L. Hilker // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow [et al.]. – Pergamon, 2001. – P. 730–732. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6>
6. Banu, P. Unsaturated poly(ester-imide)s from hydroxyl-terminated polybutadiene, dianhydride and diisocyanate / P. Banu, G. Radhakrishnan // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40, iss. 8. – P. 1887–1894. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.007>
7. Banu, P. Thermoplastic poly(esterimide)s derived from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate / P. Banu, G. Radhakrishnan // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol. 42, iss. 2. – P. 341–350. <https://doi.org/10.1002/pola.11018>
8. Synthesis of poly(urethane-imide) using aromatic secondary amine-blocked polyurethane pre-polymer / T. Philip Gnanarajan, A. Sultan Nasar, N. Padmanabha Iyer, Ganga Radhakrishnan // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Vol. 38, iss. 22. – P. 4032–4037. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001115\)38:22%3C4032::AID-POLA30%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001115)38:22%3C4032::AID-POLA30%3E3.0.CO;2-R)
9. Krijgsman, J. Synthesis and properties of thermoplastic elastomers based on PTMO and tetra-amide / J. Krijgsman, D. Husken, R. Gaymans // *Polymer*. – 2003. – Vol. 43, iss. 25. – P. 7573–7588. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.043>
10. Complex diagnostics of morphology and local mechanical characteristics of hybrid materials based on multiblock (segmented) PEI and MQ-resins by AFM methods and nanoindentation / T. E. Sukhanova, M. E. Vylegzhanina, T. A. Kuznetsova [et al.] // *Proceedings of the 16th International Symposium “Nanophysics and Nanoelectronics”*, Nizhni Novgorod, March 12–16, 2012. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod State University, 2012. – Vol. 1. – P. 292–296.
11. Динамические механические свойства, термо- и теплостойкость пленок мультиблочных сополи(уретан-имид)ов с графеном и дисульфидом вольфрама / А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2019. – № 8. – С. 1603–1612.
12. Мультиблочные сополи(уретан-имид)ы со свойствами термопластичных эластомеров / А. Л. Диденко, Д. А. Кузнецов, Г. В. Ваганов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 86–107. <https://doi.org/10.31857/S2308114720020041>
13. Теплостойкость, динамические механические и реологические свойства смеси композиция на основе кристаллизующихся полиимида и сополи(уретан-имид)а при одинаковом химическом строении имидных блоков в исходных полимерах / А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 54–65. <http://doi.org/10.31857/S0044461820010053>

References

1. Al-Ajaj I. A., Kareem A. A. Synthesis and characterization of polyimide thin films obtained by thermal evaporation and solid state reaction. *Materials Science-Poland*, 2016, vol. 34, iss. 1, pp. 132–136. <http://doi.org/10.1515/msp-2016-0029>
2. Sukhanova T. E., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Zubar T. I., Chizhik S. A., Vylegzhanina M. E., Kutin A. A. [et al.]. Characterization of Multiblock (Segmented) Copolyurethane-Imides and Nanocomposites Based Thereof Using AFM, Nanotribology, and Nanoindentation Methods. Tański T., Staszuk M., Ziębowicz B. (eds.). *Atomic-force Microscopy and Its Application*. Ch. 5. IntechOpen, 2018. Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/62909>. <http://doi.org/10.5772/intechopen.78625>
3. Sukhanova T. E., Kuznetsova T. A., Lapitskaya V. A., Vylegzhanina M. E., Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Svetlichnyi V. M. [et al.]. Evaluation of morphology and friction forces on the surface of thermoplastics modified with WS₂ and WSe₂ nanoparticles by atomic force microscopy. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo* [Nanotechnology: Science and Production], 2017, no. 4, pp. 55–64 (in Russian).
4. Lapitskaya V. A., Kuznetsova T. A., Rogachev A. A., Mel'nikova G. B., Chizhik S. A., Kotov D. A. Influence of the Treatment of Surfaces of Materials in a Dielectric-Barrier-Discharge Plasma on Their Morphology and Hydrophilic Properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2019, vol. 92, pp. 1349–1354. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02050-1>
5. Gerkin R. M., Hilker B. L. Block copolymers: Segmented copolymers. Jürgen Buschow K. H. (ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Pergamon, 2001, pp. 730–732. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6>

6. Banu P., Radhakrishnan G. Unsaturated poly(ester-imide)s from hydroxyl-terminated polybutadiene, dianhydride and diisocyanate. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, iss. 8, pp. 1887–1894. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.007>
7. Banu P., Radhakrishnan G. Thermoplastic poly(esterimide)s derived from anhydride terminated polyester prepolymer and diisocyanate. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, iss. 2, pp. 341–350. <https://doi.org/10.1002/pola.11018>
8. Philip Gnanarajan T., Sultan Nasar A., Padmanabha Iyer N., Radhakrishnan Ganga. Synthesis of poly(urethane-imide) using aromatic secondary amine-blocked polyurethane pre-polymer. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2000, vol. 38, iss. 22, pp. 4032–4037. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001115\)38:22%3C4032::AID-PO-LA30%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001115)38:22%3C4032::AID-PO-LA30%3E3.0.CO;2-R)
9. Krijgsman J., Husken D., Gaymans R. Synthesis and properties of thermoplastic elastomers based on PTMO and tetra-amide. *Polymer*, 2003, vol. 43, iss. 25, pp. 7573–7588. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.043>
10. Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E., Kuznetsova T. A., Svetlichnyi V. M., Didenko A. L., Shiryayeva T. I., Kuttin A. A. [et al.]. Complex diagnostics of morphology and local mechanical characteristics of hybrid materials based on multiblock (segmented) PEI and MQ-resins by AFM methods and nanoindentation. *Proceedings of the 16th International Symposium "Nanophysics and Nanoelectronics"*, Nizhni Novgorod, March 12–16, 2012. Vol. 1. Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod State University, 2012, pp. 292–296.
11. Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetcov D. A., Svetlichnyi V. M., Tolochko O. V. [et al.]. Dynamic mechanical properties, thermal and heat resistance of multiblock co-poly(urethane-imide) films with graphene and tungsten disulfide. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, vol. 68, pp. 1603–1612. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2599-8>
12. Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Vaganov G. V., Smirnova V. E., Popova E. N., Ivanov A. G., Svetlichnyi V. M. [et al.]. Multiblock Copoly(urethane-imide)s with the Properties of Thermoplastic Elastomers. *Polymer Science. Series C*, 2020, vol. 62, iss. 2, pp. 90–110. <https://doi.org/10.1134/S1811238220020046>
13. Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetcov D. A., Elokhovskii V. Yu., Ivanov A. G. [et al.]. Heat resistance and dynamic mechanical and rheological properties of a blend of crystallizing polymers, polyimide and copoly(urethane-imide), at identical chemical structure of the imide blocks in the initial polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, iss. 1, pp. 45–56. <https://doi.org/10.1134/S107042722001005X>