

УДК 539.8; 53.08
PACS 07.79.-v

Атомно-силовая микроскопия растянутых резин

И. А. Морозов

Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, Пермь, ул. ак. Королёва, 1
email: ilya.morozov@gmail.com

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является мощным инструментом исследования структурно-механических свойств полимеров и полимерных композитов на микро- и наноуровне. Современные методы АСМ позволяют получать не только трехмерное изображение рельефа поверхности, но и её физико-механические свойства. Эластомерные вулканизаты и композиты на их основе нашли самое широкое применение в шинной промышленности. Изучение этих материалов в деформированном состоянии на уровне отдельных частиц наполнителя представляет несомненный интерес. В работе методом быстрой наноиндентации исследовали ненаполненные и наполненные (5, 30, 50 мас. частей техуглерода) резины в растянутом состоянии, в том числе вершины разрывов. Показано формирование дефектов в растянутой полимерной матрице в окрестности полюсов включений. С увеличением доли наполнителя в растянутом материале возникают тяжи – ориентированное вдоль оси деформации связующее в зазорах между включениями наполнителя. Напряженно-деформированное состояние растянутой полимерной матрицы неоднородно. Жесткость полимера в тяжах превышает жесткость окружающей матрицы – тяжи принимают на себя основную нагрузку. В материале встречаются и экранированные от нагрузки включениями наполнителя слабонагруженные области матрицы. Ближайшие агрегаты наполнителя при растяжении сохраняют свое относительное взаиморасположение, а тяжи возникают в свободных от наполнителя участках матрицы. В области надреза в растянутой резине полимер находится в критически растянутом состоянии – малейшее увеличение растяжения приведет к дальнейшему прорастанию разрыва. В этом случае вдоль оси разрыва в резине возникает перенапряженная область шириной до 10 мкм, заполненная локальными дефектами и тяжами. Жесткость связующего в данной области в сотни раз превышает жесткость исходного материала, что указывает на деформации, во много раз превышающие макроскопические.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; резина; растяжение

Поступила в редакцию 27.03.2023; после рецензии 06.07.2023; принята к опубликованию 10.07.2023

Atomic force microscopy of stretched rubbers

I. A. Morozov

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia
email: ilya.morozov@gmail.com

Atomic force microscopy (AFM) is a powerful tool for studying the structural-mechanical properties of polymers and polymer composites. Modern AFM methods provide not only a 3D-image of the surface but also its physical and mechanical properties. Elastomeric vulcanizates and their composites are widely used in tire industry. In this work, unfilled and filled (5, 30, 50 wt. parts of carbon black) rubbers in the tensile state, including open cracks, were investigated by the method of rapid nanoindentation. The defects in the stretched polymer matrix in the vicinity of the inclusions are shown. A binder oriented along the axis of deformation in the gaps between the filler in-

clusions forms strand-like structures. The stress-strain state of the stretched polymer is heterogeneous. The stiffness of the polymer in the strands exceeds that of the surrounding matrix, i.e., the strands take the main load. At the same time, weakly loaded matrix areas shielded from load by filler inclusions are present in the material. Adjacent filler aggregates retain their relative position during stretching, and the strands appear in the filler-free areas. In the notch made in the stretched rubber, the polymer is in a critically stretched state – a slightest increase in stretching will lead to further crack propagation. In this case, an overstretched area up to 10 μm wide having local defects and strands appears along the axis of the crack. The stiffness of the matrix in this region is hundreds of times greater than in the initial material, which indicates deformations many times greater than macroscopic ones.

Keywords: atomic force microscopy; rubber; elongation

Received 27 March 2023; revised 06 July 2023; accepted 10 July 2023

doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-21-28

1. Введение

Свойства эластомерных нанокомпозитов, применяющихся в резинотехнической промышленности, в значительной степени определяются наполнителем, его распределением в связующем и межфазными взаимодействиями. В результате приложения внешней нагрузки напряженно-деформированное состояние (НДС) на уровне включений наполнителя становится существенно неоднородным.

Ранние исследования Джента и Парка [1] стеклянных включений в силиконовом эластомере при помощи оптической микроскопии показали особенности зарождения и прорастания адгезионных (на границе одиночных включений) и когезионных (в зазоре между включениями). Исследования методом сканирующей электронной микроскопии растянутых вулканизатов установили, что включения оксида цинка микронных размеров являются очагами зарождения эллиптических микротрещин и окружены ориентированными волокнами эластомера [2]. В работах [3, 4] исследованы механизмы образования дефектов в растянутом натуральном каучуке в окрестности агломератов теуглерода и включений оксида цинка (размеры включений составляли 5 и более мкм). Показано, в окрестности агломерата теуглерода идет прорастание трещины с образованием вакуоли вокруг всей поверхности агломерата (связано с разрушением слабых связей между наполнителем в агломерате в окрестности границы с полимером), в случае цинка – трещина формируется только в полюсах оксида цинка и дальше не прорастает. В другом исследовании [5] установлено, что характер разрушения материала (адгезионный/когезионный) на границе с агломератом теуглерода зависит от активности его поверхности.

Известно большое количество работ, посвященных изучению трещин в эластомерных вулканизатах. Исследование структуры поперечных надрезов в наполненном растянутом наполненном

вулканизате при помощи просвечивающей электронной микроскопии показало наличие сетки ориентированных микрофибрилл различного поперечного сечения, соединяющих края трещин [6]. Использование микротомографии позволяет визуализировать в растянутом эластомере зарождение и эволюцию дефектов размерами от 13 мкм в образцах достаточно представительного объема [7]. Методами рассеяния рентгеновских лучей проведены исследования степени кристалличности натурального каучука в окрестности вершины трещины на масштабе в 100 и более мкм [8], было показано, что степень кристалличности полимера при статической нагрузке примерно в 2 раза выше, чем при динамической. Информация о НДС в зазорах между включениями наполнителя представляет несомненный интерес как с точки зрения объяснения макрокопических свойств резины, так и создания более точных моделей материалов. Исследование расстояния между наполнителем в растянутых эластомерах методами атомно-силовой микроскопии [9, 10] (исследования проводили в полуконтактном режиме сканирования) показало, что включения ориентируются вдоль приложения нагрузки, а часть включений сохраняет свое взаиморасположение [10, 11]. Наибольшие неоднородности поля деформации возникают на масштабе рассмотрения до 1 мкм [12].

Сканирующая электронная микроскопия, часто используемая при прямом исследовании трещин и дефектов в полимерах, не позволяет достичь высокой разрешающей способности для мягких непроводящих материалов, кроме того, не дает информации о локальных механических свойствах. Целью данной работы являлось структурно-механическое исследование поверхности растянутых наполненных и ненаполненных вулканизатов. Примененные методы атомно-силовой микроскопии позволили не только увидеть структуру материала вплоть до отдельных нанотяжей эластомера, но и измерить жесткость перенапряженных областей материала.

2. Материалы и методы

2.1. Изготовление образцов

Объектом исследования являлся вулканизированный бутадиен-стирольный либо натуральный каучук, наполненный 5, 30 либо 50 массовыми частями технического углерода марки N220 (агрегаты размером ~ 100 нм из спекшихся первичных сажевых частиц). Подобные композиции широко применяются в шинной промышленности. Помимо техуглерода в резинах присутствуют и другие ингредиенты, улучшающие изготовление, хранение и эксплуатационные качества материалов. Среди этих добавок следует выделить активатор вулканизации – оксид цинка (3 массовых части); это плотные и относительно крупные включения размерами 200...600 нм.

2.2. Атомно-силовая микроскопия

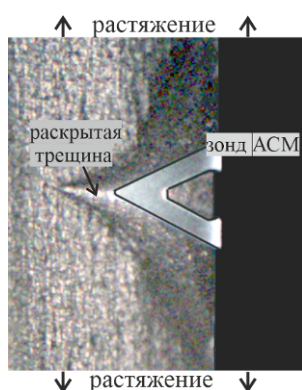


Рис. 1. К исследованию поверхности разрыва в растянутой резине

Эксперименты проводили на АСМ *Ntegra Prima* в режиме наномеханического картирования. В данном режиме совместно с получением изображения происходит индентация поверхности с частотой ~ 1 кГц. В результате каждой точке рельефа соответствует своя зависимость усилия F от относительного расстояния z между зондом и поверхностью образца: $F(z) = kd$, где k и d – жесткость и изгиб балки зонда. В работе использовали зонды *ScanAsyst-Air* (производство *Bruker*) с калиброванными радиусами острия $R \sim 4$ нм и жесткостью балки $k = 0.4$ Н/м. Исследуемые полимеры обладают значительной адгезией к АСМ-зонду. Для вычисления модуля упругости таких материалов используют модели, учитывающие этот эффект. В данной работе использовали модель Джонсона-Кендалла-Робертса [13], в основе которой содержится модель Герца с поправкой на адгезионные взаимодействия.

Поверхности полимеров для АСМ-исследований получали резкой скальпелем. Для исследования материала в растянутом состоянии полоски резин растягивали в миниатюрном растягивающем устройстве и приклеивали к подложке.

В ряде случаев на краях растянутых образцов делали небольшие надрезы, которые прорастали на некоторую глубину вглубь материала, а затем останавливались, т.е. образуется трещина отрыва. Материал в вершине трещины (рис. 1) испытывает экстремальные нагрузки (любое увеличение растяжения ведет к дальнейшему прорастанию трещины) и структурно-механические свойства такой поверхности представляют несомненный интерес.

3. Обсуждение результатов

Рельеф поверхности и карта модуля упругости нерастянутых материалов представлены на рис. 2. В случае ненаполненной резины (рис. 2, а) поверхность достаточно ровная, наблюдаемый контраст свойств связан с локальными неоднородностями вулканизации, а также с наличием (под поверхностью) частиц оксида цинка. На АСМ-изображениях наполненной резины (рис. 2, б) отчетливо виден жесткий наполнитель – технический углерод в форме либо отдельных агрегатов, либо в виде вторичных структур – агломератов. В работе использовали АСМ-зонды с достаточно мягкой балкой, пригодной для полимеров. В связи с этим модуль упругости (жесткость) наполнителя не был измерен достоверно, так как жесткие включения данными зондами не деформировались.

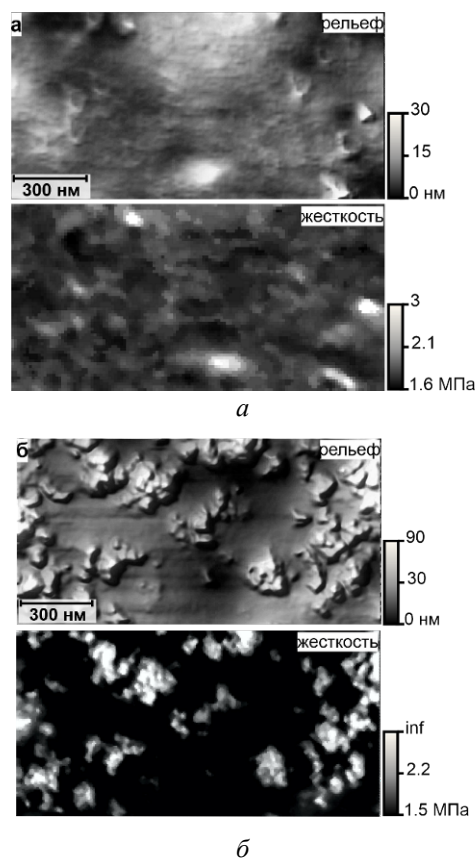


Рис. 2. АСМ-изображения рельефа поверхности и карты модуля упругости резины: а – нерастянутой ненаполненной; б – наполненной 30 мас. частями технического углерода

Рельеф и модуль упругости поверхности растянутой в три раза ненаполненной резины показаны на рис. 3, *а*. При растяжении ненаполненного эластомера жесткие включения оксида цинка начинают играть роль зародышей дефектов. На поверхности появляются сонаправленные с осью деформации трещины – отслоения полимера в полюсах включений. Чем крупнее включение, тем меньшее растяжение требуется для начала роста трещины. Для включений порядка 600 нм (как на рис. 3, *а*) дефект появляется и начинает расти практически сразу же после начала деформации; отслоение от малых включений наступает при вытяжке >3 раз. Минимальный зафиксированный размер включения с отслоившимся полимером ~ 130 нм. На то, что это именно оксид цинка, указывает угловатая форма данных включений [14, 15].

Модуль упругости материала в вершине трещины в ~ 5 раз выше окружающего полимера (см. карту жесткости на рис. 3, *а*). Помимо оксида цинка на поверхности растянутого вулканизата видны и другие, более жесткие по сравнению с окружающей матрицей, нановключения – неоднородности сшивок. Отслоения от них не происходит, однако в их полюсах наблюдается также повышенная жесткость, т.е. концентрация механических напряжений.

Отслоения в полюсах включений не симметричны. Движение продольной нанотрещины останавливается, если она встречает на своем пути другие включения. Такой сценарий особенно характерен для низконаполненного вулканизата – даже при наполнении 5 мас. частей теуглерода найти на поверхности протяженные отслоения практически невозможно. На рис. 3, *б* показаны примеры останков продольных трещин в растянутом в 3 раза вулканизате с 5 мас. частями наполнителя. В наполненных материалах включения оксида цинка в явном виде, как на рис. 3, *а*, не замечены. Наполнитель окружает ZnO и образует в материале смешанные агломераты: ZnO – теуглерод.

В высоконаполненных материалах (30 и более мас. частей) возникновение подобных дефектов не наблюдалось ввиду того, что отслоению не дают развиваться окружающие включения. В этом случае на поверхности растянутого материала между фрагментами наполнителя видны тяжи – ориентированные участки матрицы полимера (рис. 4). Их поперечный размер составил 8...30 нм. Высота выступающей части тяжа – 6...8 нм. Количество тяжей и локальная жесткость возрастают как с увеличением доли наполнителя, так и с макроскопическим растяжением материала.

В материале наполнением 30 мас. частей тяжи начинают формироваться примерно при двукратном растяжении материала; при наполнении 50

мас. частей значительное количество тяжей наблюдали уже при удлинении в 1.5 раза.

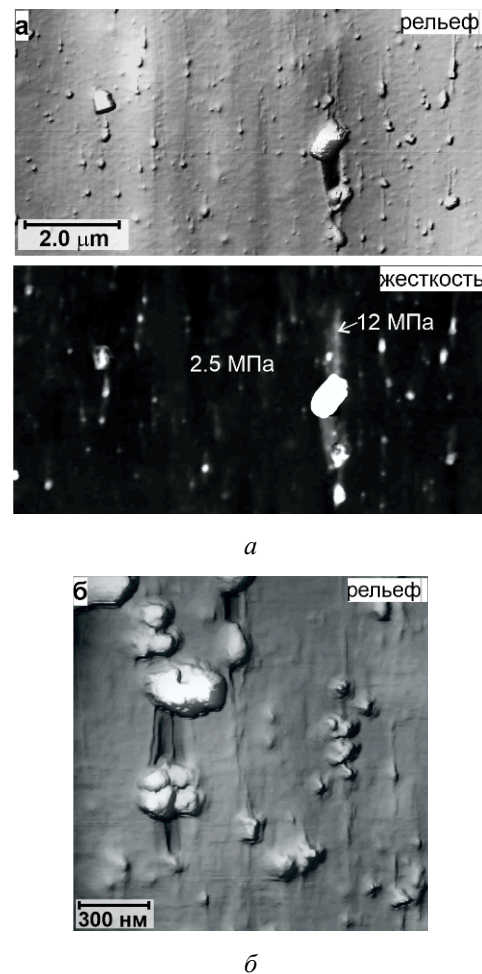


Рис. 3. АСМ-изображения растянутых в три раза вулканизатов: *а* – ненаполненного; *б* – наполненного 5 мас. частями теуглерода. Растяжение вдоль вертикальной оси

Напряженно-деформированное состояние в растянутом наполненном эластомере неоднородно: полимерная матрица в зазорах между соседними включениями начинает испытывать значительные деформации растяжения – появляются ориентированные полимерные тяжи. Кратность удлинения материала в таких тяжах зависит от начального зазора и может в несколько раз превышать макроскопическое удлинение образца. Локальную жесткость материала можно использовать для сравнительной оценки локального удлинения. В резине с наполнением 30 мас. частей углерода локальное удлинение в ориентированных тяжах (рис. 4, *а*) почти в два раза превышает среднее удлинение вне ориентированных областей. В то же время в растянутом материале встречаются и области, где локальное удлинение матрицы меньше средней величины. Такой полимер экранирован от нагрузки определенным образом расположенными вокруг него включениями наполнителя. Увеличе-

ние доли наполнителя (рис. 4, б) приводит к уменьшению начальных зазоров между включениями, а, следовательно, и существенному росту (по сравнению с наполнением 30 мас. частей) локальных удлинений в зазорах: жесткость в тяжах увеличивается в $\sim 5 \dots 7$ раз.

Критически растянутым является материал в вершине надреза растянутого образца (см. рис. 1).

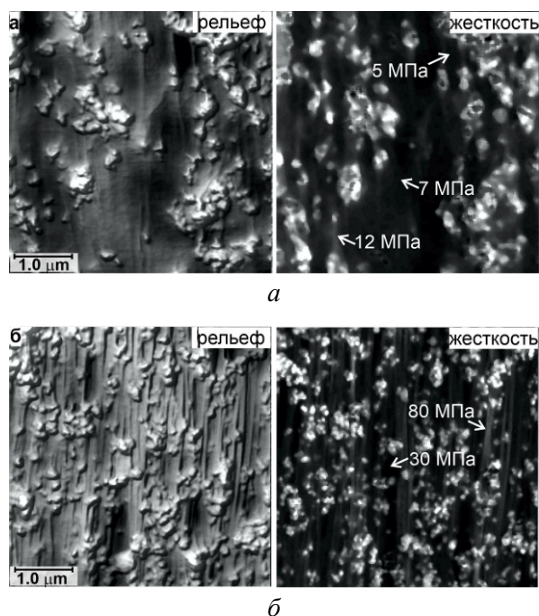


Рис. 4. АСМ-изображения растянутых в три раза вулканизатов с наполнением: а – 30, б – 50 мас. частями теухглерода. Растяжение вдоль вертикальной оси

На микроуровне (рис. 5) в трещине можно выделить перенапряженную область, назовем ее осью трещины, где жесткость полимерной матрицы достигает значений 600...800 МПа. Ширина данной области незначительно изменяется в зависимости от доли наполнителя: уменьшается с 8 мкм для ненаполненного вулканизата до 6 мкм для наполнения 50 мас. частей. Для ненаполненного и слабонаполненного материалов (рис. 5, а, б) наблюдается резкий переход от сильнорастянутой к практически ненагруженной области: жесткость материала вне оси трещины резко уменьшается до 8...10 МПа. В высоконаполненных материалах такого резкого перехода не наблюдается – включения наполнителя являются узлами фибриллярной ориентированной сетки, обеспечивая плавное перераспределение НДС от оси трещины вглубь образца.

В ненаполненном вулканизате, как и ранее, включения оксида цинка играют роль инициаторов дефектов (см. рис. 5, а). В перенапряженной области встречаются и ненагруженные участки матрицы (например, с жесткостью в 20 МПа на рис. 5, б), это – частично оборванные или отслоившиеся при прорастании разрыва фрагменты полимера.

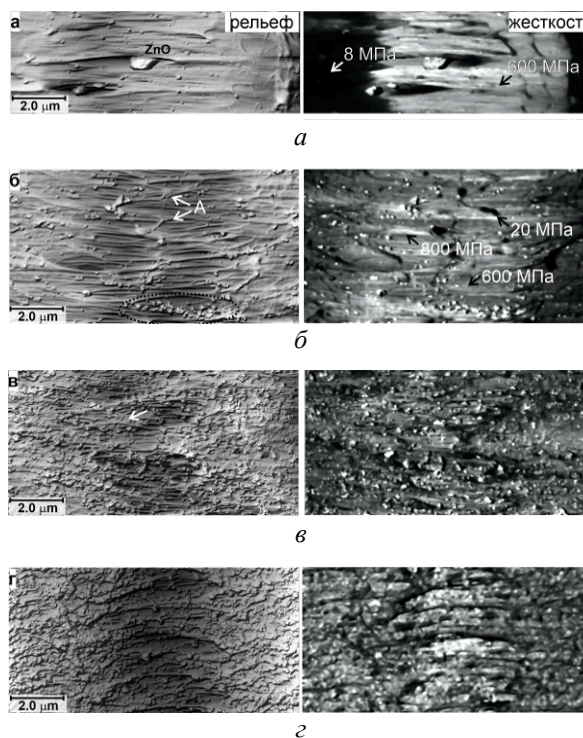


Рис. 5. АСМ-изображения вершины надреза в: а – растянутой ненаполненной резине; б – с наполнением в – 5, в – 30, г – 50 мас. частей теухглерода. Растяжение вдоль горизонтальной оси

При малой доле наполнителя (5 мас. частей) края трещины соединяют протяженные тяжи, в некоторых случаях ветвящиеся под разными углами (отмечено «А» на рис. 5, б). Узлами сетки тяжей в трещине являются включения наполнителя либо более жесткие участки полимерной матрицы. Максимальная жесткость материала в трещине достигается в области тяжей. С увеличением доли наполнителя длина тяжей сокращается, сужается и ширина перенапряженной области. В трещинах материалов с 30 и 50 мас. частями наполнителя наблюдали протяженные тяжи, идущие поверх включений наполнителя (один из них отмечен на рис. 5, в). Их появление связано с тем, что при прорастании трещины поверхностный слой материала разрушается и стягивается к краям трещины. Однако разрушается не весь поверхностный слой – в трещине остаются отдельные тяжи, которые в итоге оказываются лежащими поверх материала, видимого на «дне» разрыва. Агломераты наполнителя ориентируются вдоль волокон (один из них выделен на рис. 5, б), однако их разделение на отдельные стоящие агрегаты теухглерода не происходит. То есть основную нагрузку принимает полимер в областях, свободных от скоплений наполнителя. Это противоречит популярной теории [16, 17], согласно которой наиболее рабочей областью являются связующее в близких зазорах между включениями – полимерные цепочки, мо-

бильность которых ограничена близостью поверхности, вытягиваются при деформации, образуя ориентированные тяжи.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что материалу выгоднее перераспределять нагрузку на относительно свободных от наполнителя участках матрицы, чем раздвигать близкостоящие включения. Это подтверждается проведенным ранее компьютерным моделированием перестройки структуры наполнителя в резине [18]: было установлено, что первоначально близкие включения при кластерном либо случайном распределении наполнителя в связующем при растяжении материала движутся группами, сохраняя свое относительное положение. Наибольшие локальные деформации материал испытывает между включениями с первоначальным зазором порядка размера включения и выше.

4. Заключение

В работе исследованы структурно-механические свойства поверхности вулканизатов в растянутом состоянии, в том числе в окрестности раскрытых трещин растянутых материалов.

Исследование материалов в растянутом состоянии показало отслоение полимера от полюсов частиц оксида цинка (в ненаполненном материале), а также от агломератов оксид цинка/наполнитель. Минимальный размер включения, в окрестности которого образуется трещина ~130 нм. Жесткость полимера в окрестности продольной нанотрещины в растянутом материале в 1.5...2 раза выше окружающей матрицы. Включения наполнителя, а также более жесткие участки полимера препятствуют прорастанию таких нанотрещин.

Под действием растягивающей деформации в наполненных вулканизатах формируются тяжи – участки ориентированного связующего, соединяющие включения наполнителя. Полимер в тяжах принимает на себя основную нагрузку; встречаются и слабонагруженные области, защищенные от деформации включениями наполнителя.

В статических поперечных трещинах в растянутом материале в окрестности оси разрыва также формируются эластомерные тяжи. Структура трещин и тяжей зависит от доли наполнителя – при наполнении 5 и 30 мас. частей наблюдали ветвистые разрывы в свободные от наполнителя области. Вместе с долей наполнителя закономерно увеличивается и количество тяжей в трещине; они соединяют включения наполнителя.

В окрестности вершины поперечных трещин модуль упругости материала достигает 0.8 ГПа на участке шириной до 10 мкм, а на поверхности формируются разрывы и протяженные тяжи. Структура агломератов в трещинах сохраняется, их разделение на отдельные включения не наблюдается. Наибольшие деформации (оценка по жест-

кости) испытывает полимер в областях свободных от наполнителя.

Работа выполнена в рамках госбюджетной программы АААА-А20-120022590044-7.

Список литературы

1. *Gent A. N., Park B.* Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion // *Journal of Materials Science*. 1984. V. 19. N. 6. P. 1947–1956. DOI: 10.1007/BF00550265
2. *Le Cam J.-B., Huneau B., Verron E., Gornet L.* Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber // *Macromolecules*. 2004. V. 37. N. 17. P. 5011–5017. DOI: 10.1021/ma0495386
3. *Huneau B., Masquelier I., Marco Y., Charrier P.* Fatigue damage in carbon black filled natural rubber investigated by X-ray microtomography and scanning electron microscopy // *Constitutive Models for Rubber VIII. Proceedings 2013*. P. 393–398. DOI: 10.1201/b14964-71
4. *Huneau B., Masquelier I., Marco Y., Le Saux V., Noizet S., Schiel C., Charrier P.* Fatigue crack initiation in a carbon black-filled natural rubber // *Rubber Chemistry and Technology*. 2016. V. 89. N. 1. P. 126–141. DOI: 10.5254/rct.15.84809
5. *Bielinski D. M., Dobrowolski O., Przybytniak G.* Morphological aspects of rubber fracture and wear // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. V. 110. N. 1. P. 55–60. DOI: 10.1002/app.28613
6. *Beurrot S., Huneau B., Verron E.* In-situ SEM study of fatigue crack growth mechanism in carbon-black filled natural rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 117. P. 1260–1269. DOI: 10.1002/app.31707
7. *Le Saux V., Marco Y., Calloch S., Charrier P.* Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using X-ray computed micro-tomography // *Polymer Engineering & Science*. 2001. V. 51. N. 7. P. 1253–1263. DOI: 10.1002/pen.21872
8. *Bruning K., Schneider K., Roth S. V., Heinrich G.* Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 6200–6205. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.08.045
9. *Maas S., Gronski W.* Deformation of filler morphology in strained carbon black loaded rubbers. A study by atomic force microscopy // *Rubber Chemistry and Technology*. 1995. V. 68. P. 652–659. DOI: 10.5254/1.3538764
10. *Le Diagon Y., Mallarino S., Fretigny C.* Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites // *The Europe-*

- an Physical Journal E. 2007. V. 22. P. 77–83. DOI: 10.1140/epje/e2007-00013-2
11. Morozov I. A., Lauke B., Heinrich G. Quantitative microstructural investigation of carbon-black-filled rubbers by AFM // *Rubber Chemistry and Technology*. 2012. V. 85. P. 244–263. DOI: 10.5254/rct.12.88990
 12. Lame O. Does fractal nanostructure of filled rubber lead to fractal deformations? In situ measurements of strain heterogeneities by AFM // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5881–5887. DOI: 10.1021/ma100697v
 13. Piétremont O., Troyon M. General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. V. 226. P. 166–171. DOI: 10.1006/jcis.2000.6808
 14. Przybyszewska M., Zaborski M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer // *Express Polymer Letters*. 2009. V.3. N. 9. P. 542–552. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.68
 15. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Maciejewska M., Zaborski M. Modified and unmodified zinc oxide as coagent in elastomer compounds // *Polish Journal of Chemical Technology*. 2014. V. 16. N. 3. P. 63–68. DOI: 10.2478/pjct-2014-0052
 16. Stöckelhuber K. W., Svistkov A. S., Pelevin A. G., Heinrich G. Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 4366–4381. DOI: 10.1021/ma1026077
 17. Fukahori Y. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. V. 95. P. 60–67. DOI: 10.1002/app.20802
 1. Gent A. N., Park B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *Journal of Materials Science*, 1984, vol. 19, no. 6. pp. 1947–1956. DOI: 10.1007/BF00550265
 2. Le Cam J.-B., Huneau B., Verron E., Gornet L. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 17, pp. 5011–5017. DOI: 10.1021/ma0495386
 3. Huneau B., Masquelier I., Marco Y., Charrier P. Fatigue damage in carbon black filled natural rubber investigated by X-ray microtomography and scanning electron microscopy. *Constitutive Models for Rubber VIII*, 2013, pp. 393–398. DOI: 10.1201/b14964-71
 4. Huneau B., Masquelier I., Marco Y., Le Saux V., Noizet S., Schiel C., Charrier P. Fatigue crack initiation in a carbon black-filled natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 2016, vol. 89, no. 1, pp. 126–141. DOI: 10.5254/rct.15.84809
 5. Bielinski D. M., Dobrowolski O., Przybytniak G. Morphological aspects of rubber fracture and wear. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 110, no. 1, pp. 55–60. DOI: 10.1002/app.28613
 6. Beurrot S., Huneau B., Verron E. In-situ SEM study of fatigue crack growth mechanism in carbon-black filled natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 117, pp. 1260–1269. DOI: 10.1002/app.31707
 7. Le Saux V., Marco Y., Calloch S., Charrier P. Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using X-ray computed micro-tomography. *Polymer Engineering & Science*, 2001, vol. 51, no. 7, pp. 1253–1263. DOI: 10.1002/pen.21872
 8. Bruning K., Schneider K., Roth S. V., Heinrich G. Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load. *Polymer*, 2013, vol. 54, pp. 6200–6205. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.08.045
 9. Maas S., Gronski W. Deformation of filler morphology in strained carbon black loaded rubbers. A study by atomic force microscopy. *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, vol. 68, pp. 652–659. DOI: 10.5254/1.3538764
 10. Le Diagon Y., Mallarino S., Fretigny C. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. *The European Physical Journal E*, 2007, vol. 22, pp. 77–83. DOI: 10.1140/epje/e2007-00013-2
 11. Morozov I. A., Lauke B., Heinrich G. Quantitative microstructural investigation of carbon-black-filled rubbers by AFM. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, vol. 85, pp. 244–263. DOI: 10.5254/rct.12.88990
 12. Lame O. Does fractal nanostructure of filled rubber lead to fractal deformations? In situ measurements of strain heterogeneities by AFM. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, pp. 5881–5887. DOI: 10.1021/ma100697v
 13. Piétremont O., Troyon M. General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, vol. 226, pp. 166–171. DOI: 10.1006/jcis.2000.6808
 14. Przybyszewska M., Zaborski M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer. *eX-PRESS Polymer Letters*, 2009, vol. 3, no. 9, pp. 542–552. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.68
 15. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Maciejewska M., Zaborski M. Modified and unmodified zinc oxide as coagent in elastomer compounds. *Polish Journal of Chemical Technology*.

References

- 2014, vol. 16, no. 3, pp. 63–68. DOI: 10.2478/pjct-2014-0052
16. Stöckelhuber K. W., Svistkov A. S., Pelevin A. G., Heinrich G. Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, pp. 4366–4381. DOI: 10.1021/ma1026077
17. Fukahori Y. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. vol. 95, pp. 60–67. DOI: 10.1002/app.20802
18. Morozov I.A., Komar L.A., Lauke B. Structural-mechanical model of filled rubber: influence of filler arrangement. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2016, vol. 107, pp. 160–169. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2016.01.0133

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Морозов И. А. Атомно-силовая микроскопия растянутых резин // Вестник Пермского университета. Физика. 2023. № 3. С. 21–28. doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-21-28

Please cite this article in English as:

Morozov I. A. Atomic force microscopy of stretched rubbers. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 3, pp. 21–28. doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-21-28

Сведения об авторах

Илья Александрович Морозов, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, 614013

Author information

Ilya A. Morozov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia