

УДК 541.64:539.(2+3):535.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. Н. А. Ерина^{а,*}, Т. И. Мединцева^а, Э. В. Прут^а, А. А. Берлин^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: natalia.erina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы структура и локальные упругие свойства синтетических этилен-пропилен-диеновых эластомеров – непластифицированного и пластифицированного в процессе синтеза парафиновым маслом. Эластомеры были подвергнуты высокотемпературной вулканизации серосодержащей системой при разной концентрации серы. Проведен количественный сравнительный анализ значений макроскопического модуля упругости вулканизатов различной степени сшивки при их одноосном растяжении и локального модуля упругости, определенного методом наноиндентации на основе атомно-силовой микроскопии. С целью количественного измерения модуля упругости при наноиндентации осуществлена полная калибровка системы и имплементированы элементы характеристики геометрии аперкса зонда с помощью метода кусочно-линейной интерполяции. В качестве контактной механической модели для количественной оценки значений модуля эластичности использована модель Снеддона.

DOI: 10.31857/S2308112022700237

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические каучуки различной химической природы играют все более важную роль во многих отраслях промышленности (автомобильной, аэрокосмической, гражданской, медицинской и других) благодаря высокой степени гибкости, отличным динамическим свойствам с низкими потерями при обратимой деформации и надежным эксплуатационным характеристикам при отрицательных температурах. Однако большинство эластомеров редко используются как индивидуальные материалы. Для многих практических применений они содержат значительное количество как разнообразных добавок и модификаторов (антиоксиданты, пластификаторы, органические и неорганические наполнители, пигменты), так и полимеров различной химической природы [1].

Метод реакционного смешения или динамической вулканизации, при котором сшивание эластомера протекает одновременно с его диспергированием в матрице какого-либо термопластичного полимера, наиболее часто применяется для получения многокомпонентных материалов с использованием каучуков, в частности, термопластичных эластомеров [2, 3]. Термопластом ча-

ще всего служит изотактический полипропилен как крупнотоннажный и дешевый полимер, к тому же обладающий положительными эксплуатационными характеристиками (прочностью, износостойкостью, паро- и газонепроницаемостью, химической резистентностью и т.д.) и отличными реологическими характеристиками, что не свойственно индивидуальным эластомерам и их вулканизатам. Динамическую вулканизацию проводят при высоких сдвиговых нагрузках и температурах порядка 200°C, что на 30°C превышает температурный диапазон плавления ПП. Это позволяет существенно снизить вязкость ПП для получения непрерывной термопластичной матрицы, в которой диспергированы домены сшитого каучука [4].

Получаемая морфология термопластичных эластомеров дает возможность сочетать физико-механические свойства сшитого каучука, а именно, высокую эластичность и низкую остаточную деформацию, со способностью к высокотемпературной переработке в изделия сложного профиля методами экструзии, литья, прессования, ротационного и пневматического формования, используемыми для переработки термопластов.

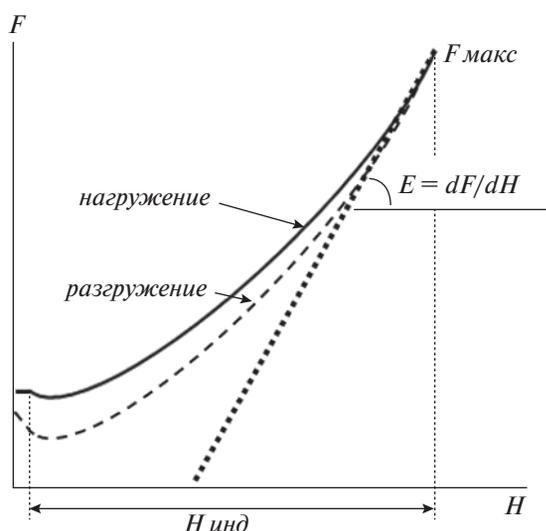


Рис. 1. Условная силовая кривая, полученная методом наноиндентации.

Очевидно, что структура и соответственно механические и реологические характеристики термопластичных эластомеров определяются не только соотношением компонентов смеси, но и их химической природой, молекулярно-массовым распределением, наличием пластификаторов и других наполнителей, плотностью сшивок каучуковой фазы, способом вулканизации и типом вулканизирующей системы.

В зависимости от природы эластомеров для их вулканизации используют разнообразные сшивающие системы (серные, пероксидные, смоляные и другие). При этом серная вулканизация наиболее широко применяется для сшивания ненасыщенных эластомеров, в том числе этилен-пропилен-диеновых (СКЭПТ), поскольку позволяет контролировать кинетику вулканизации во избежание недовулканизации или перевулканизации каучука на начальной стадии (скорчинга) и достичь желаемых результатов с меньшими затратами, чем любые другие вулканизирующие агенты [5].

Задача оптимизации соотношения структура—свойства в многокомпонентном материале требует применения соответствующих методов структурной характеристики. В последнее время наряду со спектроскопическими методами и электронной микроскопией одним из ведущих подходов в этой области также стал метод атомно-силовой микроскопии [6].

Атомно-силовая микроскопия небезосновательно признана полезной методологией, так как позволяет одновременно исследовать поверхность топографию, структуру и прозондировать локальные физико-механические свойства широкого спектра материалов с высоким пространственным разрешением на субмикронных

шкалах. Основной принцип АСМ заключается в регистрации различных сил взаимодействия (притяжения или отталкивания) между зондом, находящимся на конце упругой микроконсоли (кантилевере), и поверхностью исследуемого образца при ее растровом сканировании.

Ключевым шагом в развитии применений метода для топографического и структурного исследования была разработка колебательного режима (или прерывистого контакта) под названием TappingMode™ [7]. В этом режиме зонд взаимодействует с поверхностью образца в течение очень короткого промежутка времени, что минимизирует влияние латеральных сил трения во время сканирования и позволяет исследовать очень мягкие образцы без повреждения их поверхности.

В начале процедуры кантилевер с помощью пьезоэлемента приводится в свободное колебание в вертикальном направлении на своей резонансной частоте и соответствующей амплитуде. Демпфирование амплитуды из-за возникающих сил притяжения между зондом и образцом является механизмом для генерации топографии поверхности. Одновременно картируется фазовое изображение, изменение контраста на котором обусловлено сдвигом фазового угла колебаний при взаимодействии зонда с областями материала, обладающими различными механическими свойствами.

Однако из фазового контраста нельзя количественно экстрагировать какую-либо конкретную механическую характеристику материала, поскольку сдвиг фазы колебаний кантилевера обусловлен конволюцией эластичного, адгезионного и диссипативного вкладов в момент контакта зонда с образцом [8–10]. Хотя, как правило, более яркий контраст соответствует наиболее жестким и менее диссипативным областям [11].

Теоретически и экспериментально подтвержденным методом количественного определения локальных физико-механических свойств материалов стала индентация [12, 13], в том числе с применением АСМ-методологии, названной наноиндентацией [14]. Этот метод испытания материалов путем непрерывного вдавливания индентора в образец основан на регистрации, так называемых, силовых кривых, представляющих зависимость глубины вдавливания H от приложенной нагрузки F (рис. 1).

По сути площадь между кривыми нагружения и разгрузки отражает работу, затраченную на преодоление сопротивления материала (определяемого его твердостью) при вдавливании индентора. Обратный процесс разгрузки есть работа, затрачиваемая на восстановление материала через его упругие свойства.

Во многих случаях деформирование материалов происходит с развитием пластичности, и та-

кой вклад должен быть принят во внимание. В связи с этим для расчета модуля упругости E анализируют только верхний прямолинейный участок разгрузочной кривой по тангенсу его наклона, где материал упруго откликается в ответ на приложенную силу $F_{\text{макс}}$.

Существует множество контактных моделей для определения твердости и упругости материалов при индентировании [15]. Один из популярных подходов в данной области основан на решении Снеддона, связавшим нагрузку с деформацией и формируемой контактной площадью для определения коэффициентов формы различных осесимметричных инденторов (цилиндра, конуса, шара и параболаоида вращения) [16].

Позднее с появлением более современной электроники и расширением компьютерных возможностей, появились динамические АСМ-технологии, такие как HarmoniX™, PeakForce Tapping™ и другие, позволяющие с большой скоростью одновременно регистрировать топографию и карты модуля упругости, адгезии и энергии диссипации при сканировании всей площади образца [17]. Однако в основе всех современных методов лежит принцип наноиндентации.

Касаясь АСМ-исследований различных резиноподобных образцов, в том числе термопластичных эластомеров на основе ПП и СКЭПТ, следует отметить, что влиянию природы компонентов, их соотношения, степени сшивки эластомеров на структуру, реологические и механические характеристики материалов посвящено большое количество публикаций [18–26].

Однако морфологические особенности, кинетика сшивания и реологические свойства индивидуальных СКЭПТ, вулканизированных при высоких температурах, исследованы не столь широко с помощью АСМ [27–29].

Тем не менее, были предприняты попытки сравнительного количественного анализа величин локального модуля эластичности с помощью АСМ и макроскопического модуля, полученного методом ДМА, для вулканизированных смесей на основе СКЭПТ [30, 31]. Так, в работе [30] вулканизированные смеси СКЭПТ со стирол-бутадиеновым каучуком, наполненные наночастицами кремния, исследовались при использовании режима HarmoniX. При этом наблюдалось значительное превышение значений E (иногда на два порядка) по сравнению с ожидаемым при макроскопическом тестировании. Вполне справедливые причины такого расхождения авторы объясняют существенной разницей рабочих частотных диапазонов при оперировании в динамическом режиме HarmoniX (1 МГц) и при ДМА испытаниях (1 Гц). Известно, что при сверхвысоких частотах происходит ограничение подвижности полимерных цепей и каучуки проявляют себя как

стеклообразное тело, что, как следствие, приводит к повышению кажущегося модуля упругости.

В работе [31] на примере вулканизированных смесей СКЭПТ с техническим углеродом проводился сравнительный анализ значений E , полученных методами АСМ-наноиндентации и ДМА. Результаты измерений показали довольно хорошую корреляцию. Однако для корректной оценки геометрии острого зонда (радиус аперкса ~5 нм) использовалась трудоемкая процедура, так называемой “слепой реконструкции” по анализу артефактов, наблюдаемых на топографических имиджах либо исследуемого полимерного образца, либо специальной калибровочной решетки до и после индентирования [32].

К сожалению, в упомянутых выше работах не представлены силовые кривые и структурные микрофотографии индивидуальных СКЭПТ при разной степени сшивки, что не позволяет сделать заключение, как менялась морфология при вулканизации и в каких конкретно областях материала осуществлялась наноиндентация.

Цель настоящей работы – продемонстрировать возможности АСМ для изучения микроструктуры образцов индивидуальных СКЭПТ (непластифицированного и пластифицированного парафиновым маслом), полученных в результате высокотемпературной динамической вулканизации при разной степени сшивки. Также задачей данного исследования являлось проведение сравнительного количественного анализа значений макроскопического модуля упругости, полученного в результате одноосного растяжения образцов, и их локального модуля, определенного через процедуру наноиндентации в заранее выбранных областях материала и обработку силовых кривых.

Подобные структурные и наномеханические исследования с демонстрацией силовых кривых и их количественным анализом для СКЭПТ различной степени сшивки ранее в литературе не приводились.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синтетические коммерческие СКЭПТ фирмы “Polimeri Europa” (Италия): непластифицированный эластомер Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с содержанием пропиленовых звеньев 35%, вязкостью по Муни 44 (при 125°C), плотностью 0.865 г/см³; пластифицированный в процессе синтеза парафиновым маслом эластомер Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535) с содержанием пропиленовых звеньев 32% и парафинового масла 50%, вязкостью по Муни 32 (при 125°C), плотностью 0.890 г/см³. Третьим компонентом являлся несопряженный диеновый 5-этилиден-2-норборнен в количестве 4–5 мас. %,

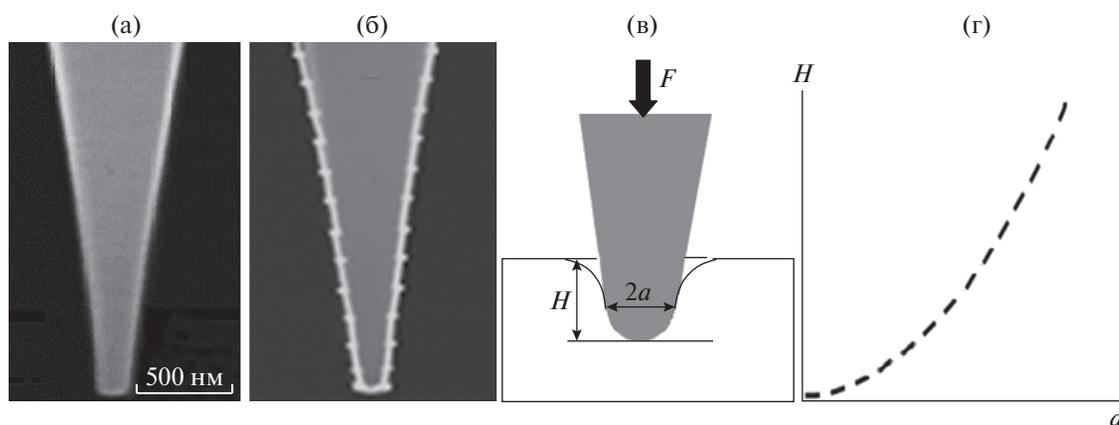


Рис. 2. Оценка геометрии зонда с помощью метода кусочно-линейной интерполяции: а – СЭМ-микрофотография параболического зонда; б – получение профиля зонда через набор прямолинейных сегментов; в – схема вдавливания зонда в поверхность образца; г – график функции $H(a)$, определяющей радиус контакта зонда с гипотетическим образцом при любой текущей глубине его индентирования.

способствующий процессу вулканизации через раскрытие двойных связей.

Вулканизацию СКЭПТ проводили с помощью сшивающей системы на основе комбинации элементарной серы S с ускорителями и активаторами вулканизации (СУА). В их состав входили следующие ингредиенты: S, концентрацию которой x варьировали от 0 до 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука; тетраметил-тиурам-дисульфид (0.73 x); ди(2-бензтиазолил)-дисульфид (0.25 x); оксид цинка (2.50 x) и стеариновая кислота (x) [28]. В случае пластифицированного СКЭПТ-4535 содержание компонентов сшивающей системы пересчитывали на долю собственно каучука без учета доли парафинового масла.

Сшивающие агенты вводили в СКЭПТ на пластографе “Brabender” (Германия) в течение 10 мин при 50°C и скорости вращения роторов 100 об/мин для их гомогенного диспергирования в вязкой среде эластомера. Окончательную вулканизацию осуществляли в гидравлическом прессе при температуре 200°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением образцов в прессе под давлением до комнатной температуры.

Макроскопические механические испытания образцов в виде двусторонних лопаток размером 35 × 5 × 5 мм проводили методом одноосного растяжения на разрывной машине “Instron-3365” (Великобритания) при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из наклона касательной к начальному линейному участку диаграммы напряжение–деформация определяли модуль упругости, усредняя результаты по 10 образцам.

АСМ-исследования выполняли при комнатной температуре с помощью сканирующего зондового микроскопа MultiMode™ и контроллера

Nanoscope IIIA™ фирмы “Bruker NanoSurface Inc.” (США). Для получения предельно плоских поверхностей с низкой шероховатостью блочные образцы вулканизатов предварительно препарировали методом низкотемпературного микротомирования при –100°C на приборе “Microstar” фирмы “Microstar Technology” (США).

Перед процедурой наноиндентирования проводили структурные исследования образцов в TappingMode™ с целью выбора наиболее морфологически информативного участка.

Для зондирования локальных упругих свойств материала методом наноиндентации генерировали силовые кривые $F(H)$. Модуль упругости E рассчитывали по наклону касательной к начальному линейному участку разгрузочной части кривой (рис. 1). Индентацию образца осуществляли линейно в 15 точках.

Чтобы измерить E , на количественном уровне была проведена полная калибровка системы. В работе использовали кантилеверы с зондами симметричной параболической формы с радиусом кривизны 30–50 нм и с износостойким покрытием из карбида кремния толщиной порядка 20 нм от “TeamNanotec GmbH” (Германия). Выбор таких зондов был обусловлен возможностью более точной характеристики геометрии их апекса, что важно для количественного измерения E . Геометрию зондов оценивали с помощью СЭМ-микрофотографий с последующей процедурой кусочно-линейной интерполяции (рис. 2) [33].

Жесткость кантилеверов определяли через процедуру теплового возбуждения свободных колебаний с помощью встроенной в АСМ систему от фирмы “PolyTec” (Германия). Полученные величины жесткости находились в интервале 10.5–

12.3 Н/м. Для расчета E коэффициент Пуассона СКЭПТ принимали равным 0.5.

Для количественного расчета E использовали программный пакет LabVIEW с применением контактной механической модели Снеддона [16]

$$\begin{cases} H(a) = \int_0^1 \frac{f'(x)dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ kD(a, E) = \frac{2Ea}{(1-\nu^2)} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)dx}{\sqrt{1-x^2}} \end{cases}$$

Здесь H – глубина индентирования; a – радиус контакта зонда с образцом; E – модуль упругости образца; ν – коэффициент Пуассона образца; k – жесткость кантилевера; $D(a, E)$ – изгиб кантилевера при индентировании; $f'(x) = w(ax)$, где w – коэффициент, описывающий геометрию апекса зонда, равный 1.5 для параболоида вращения.

Детали оценки геометрии зонда и расчета E с применением адаптированной модели Снеддона за вычетом вклада упругого гистерезиса, представлены в работе [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 и 4 представлены фазовые структурные изображения исследованных образцов СКЭПТ-4044 и СКЭПТ-4535, соответственно. Пунктирные линии на рис. 3 и 4 (г, д, е) показывают области, где было проведено наноиндентирование. Видно, что морфология каучуков сильно зависит от присутствия пластификатора и содержания вулканизирующих агентов. Так, на микрофотографиях не пластифицированного парафиновым маслом и несшитого СКЭПТ-4044 наблюдаются области с разницей в контрасте, очевидно, связанной с фазовым расслоением блоков этилена и пропилена в СКЭПТ (рис. 3а, 3г). На поверхности вулканизированного СУА ($S = 1$ мас.ч.) образца визуализируются яркие по контрасту и соответственно более жесткие домены каучука с большей степенью сшивки преимущественно округлой формы с латеральными размерами от 50 до 400 нм. Эти области достаточно равномерно распределены в менее вулканизированной эластомерной матрице (рис. 3б, 3д). При дальнейшем увеличении концентрации серы до 2.0 мас.ч. на поверхности образца появляются единичные ромбические кристаллиты и дендриты, образования которых, вероятно, обусловлено кристаллизацией излишков серы, не поглощенной эластомером в процессе вулканизации (рис. 3в, 3е).

Известно, что при изготовлении мягкой резины при содержании S не более 3 мас.ч. в процессе вулканизации в температурном интервале 100–160°C, исходная ромбическая кристаллическая сера постепенно растворяется в матрице каучука. При дальнейшем нагревании сера образует новые

аллотропные модификации, влияющие на процесс сшивания [34]. При этом могут образовываться пересыщенные растворы, при охлаждении которых избыточная сера диффундирует из объема и выкристаллизовывается на поверхности материала. Такой процесс называется “выцветанием” серы, что является серьезной проблемой, так как образующиеся кристаллы нарушают связи в полисульфидных мостиках между полимерными цепями резины, ухудшая ее эксплуатационные свойства [35].

Изображение пластифицированного несшитого СКЭПТ-4535 на рис. 4а демонстрирует, что введенное в каучук парафиновое масло ингибирует процесс фазового расслоения между этиленовыми и пропиленовыми блоками по сравнению непластифицированным СКЭПТ-4044 (рис. 3а). На имидже более высокого разрешения видно, что парафиновое масло достаточно равномерно сегрегировано в виде темных островков различной формы и размера (порядка десятков нанометров) в матрице каучука (рис. 4г). При содержании серы 1 мас.ч. в СКЭПТ-4535 визуализируются домены сшитого каучука нерегулярной формы, неоднородно распределенные в невулканизированной матрице (рис. 4б, 4д). Их доля значительно ниже по сравнению с непластифицированным СКЭПТ-4044 при той же концентрации серы (рис. 3б, д). Вероятно, это является следствием того, что компоненты СУА при высокотемпературной вулканизации растворяются не только в эластомере, но и в присутствующем масле, что приводит к уменьшению доли сшитого каучука и плотности его сшивки [29].

С последующим повышением содержания серы до 2.0 мас.ч. доля сшитых доменов и их латеральные размеры растут, но их распределение остается нерегулярным (рис. 4в). Следует отметить, что даже в присутствии масла наблюдается инициирование процесса кристаллизации серы на поверхности образца (лучеобразный кристаллит справа показан стрелкой на рис. 4е), хотя пластификатор значительно ингибирует этот процесс. Кроме того, на рис. 4е визуализируются каплеобразные образования диаметром 50–100 нм, расположенные на поверхности более сшитых доменов (участок, выделенный пунктирным овалом на рис. 4е). Вероятно, эти образования являются каплями масла, которое выдавливается на поверхность при уплотнении трехмерной сетки в вулканизированном каучуке.

Перейдем к обсуждению результатов по наноиндентированию. Рисунок 5 демонстрирует усредненные по 15 точкам силовые кривые, сгенерированные в ходе линейной АСМ-индентации СКЭПТ-4044 и СКЭПТ-4535. Видно, что при одинаковой силе нагружения F меняется профиль силовых кривых, глубина вдавливания

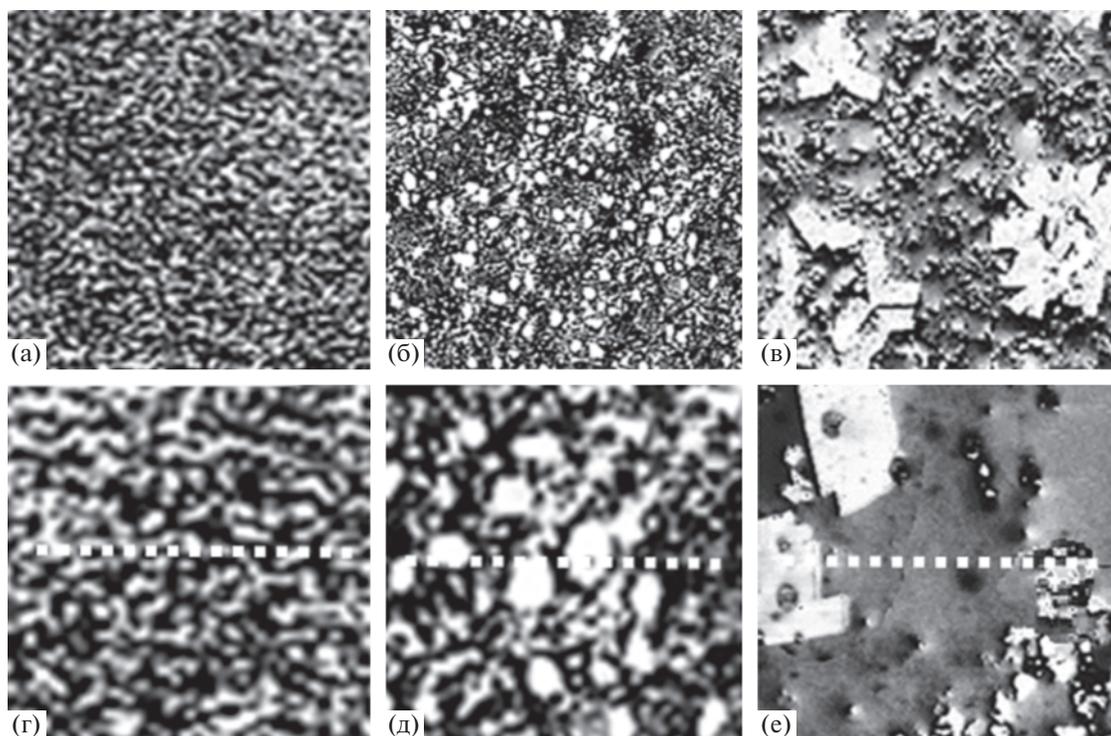


Рис. 3. АСМ фазовые структурные изображения СКЭПТ-4044 при содержании серы в СУА 0 (а, г), 1 (б, д) и 2 мас.ч. (в, е). Размер изображений 10×10 (а–в) и 3×3 мкм (г–е).

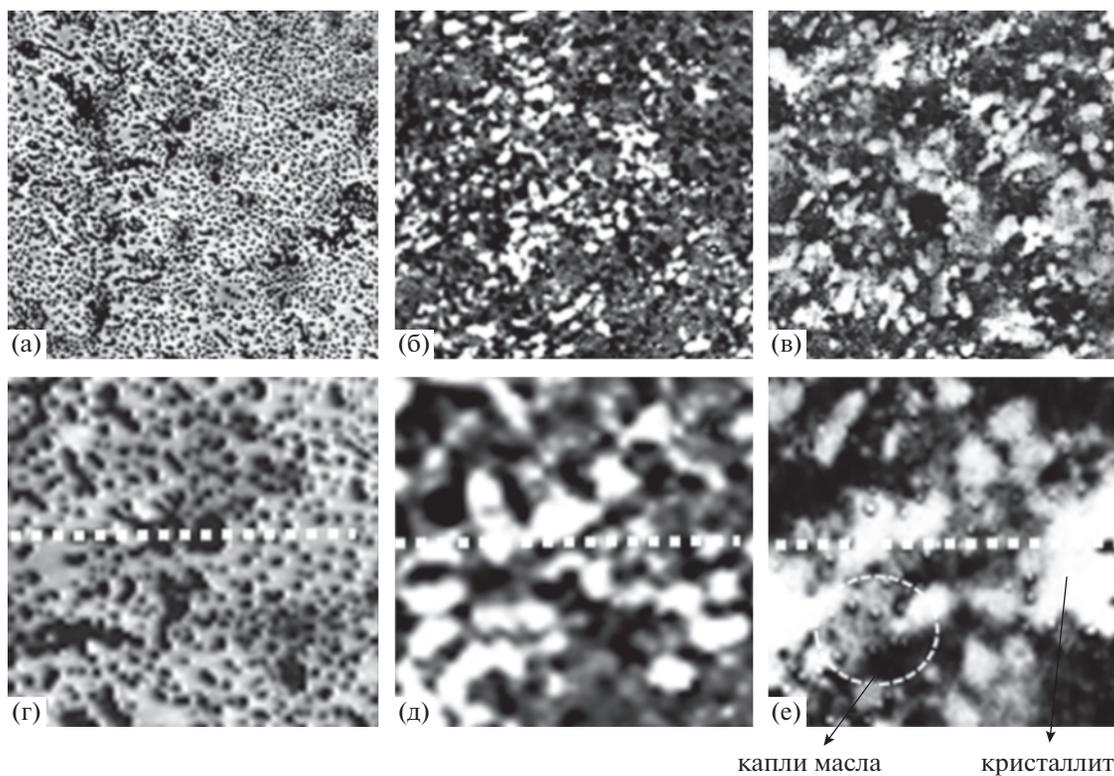


Рис. 4. АСМ фазовые структурные изображения пластифицированного СКЭПТ-4535 при содержании серы в СУА 0 (а, г), 1 (б, д) и 2 мас.ч. (в, е). Размер изображений 10×10 мкм (а–в) и 3×3 мкм (г–е).

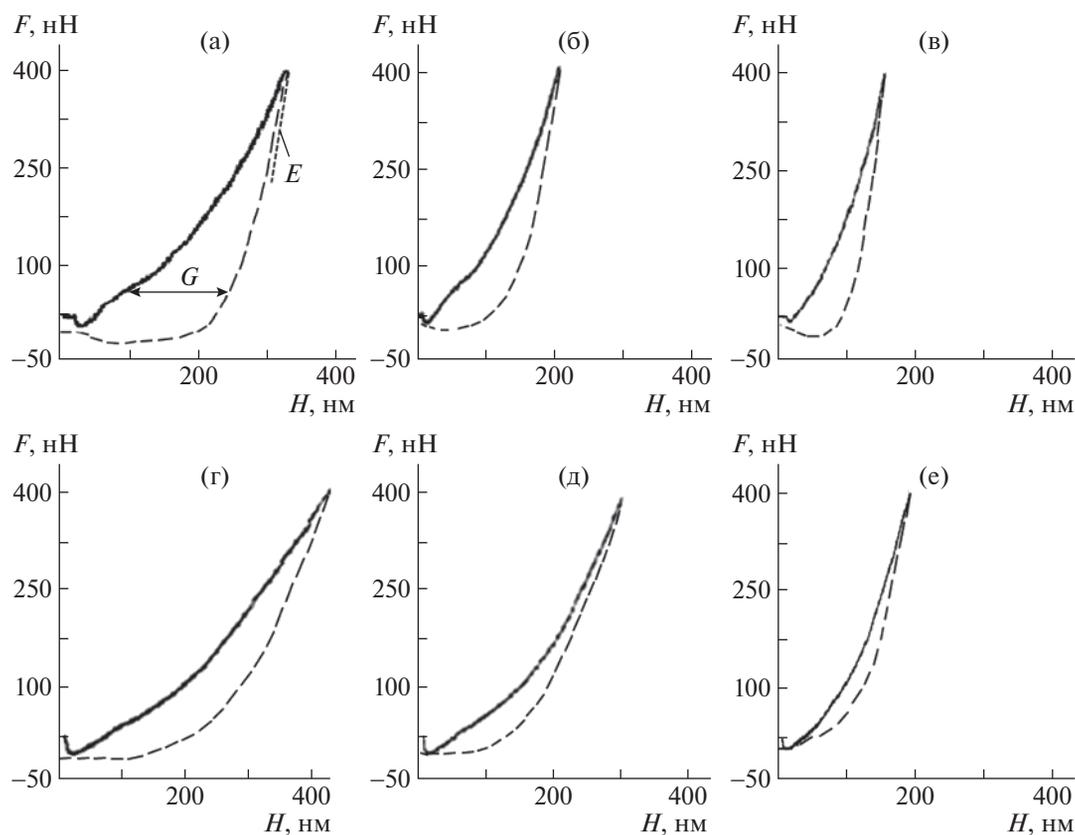


Рис. 5. Силовые кривые СКЭПТ-4044 (а–в) и СКЭПТ-4535 (г–е). Концентрация серы в СУА 0 (а, г), 1 (б, д) и 2 мас.ч. (в, е).

зонда в образец H и наклон разгрузочной кривой в ее верхнем линейном участке, который, как упоминалось выше, коррелирует с величиной E . Необходимо также подчеркнуть, что все образцы в той или иной степени демонстрируют проявление так называемого упругого гистерезиса G , величина которого зависит от степени сшивки и наличия пластификатора. Явление упругого гистерезиса определяется как отставание во времени развития упругой деформации от приложенного механического напряжения, которое возникает при наличии пластической или вязкоупругой деформации [35].

Видно, что в непластифицированном СКЭПТ-4044 как в более вязкой среде гистерезис проявляется в большей степени, чем в менее вязком пластифицированном СКЭПТ-4535, где диссипативные процессы протекают быстрее. С увеличением плотности сшивки величина гистерезиса уменьшается для обоих типов СКЭПТ. Известно, что в отличие от несшитых эластомеров в вулканизированной резине благодаря образованию пространственной сетки существенно снижается доля необратимой пластической составляющей, и деформация приобретает преимущественно вы-

сокоэластический обратимый характер в широком интервале температур [36].

В табл. 1 обобщены характеристики материалов, полученные при анализе силовых кривых,

Таблица 1. Характеристики каучуков в зависимости от содержания S , полученные на основе анализа силовых кривых при наноиндентировании и диаграмм напряжение–деформация при одноосном растяжении

S , мас.ч.	H , нм	G , нм	E_p , МПа	E_{II} , МПа
СКЭПТ-4044				
0	310	150	$1.8 \pm 5\%$	$2.0 \pm 7\%$
1	200	110	$1.7 \pm 8\%$	$2.5 \pm 12\%$
2	175	70	$3.4 \pm 6\%$	$4.1 \pm 15\%$
СКЭПТ-4535				
0	400	98	$0.5 \pm 7\%$	$0.9 \pm 11\%$
1	300	75	$0.9 \pm 8\%$	$1.7 \pm 12\%$
2	180	35	$1.6 \pm 7\%$	$2.1 \pm 18\%$

такие как глубина вдавливания H , величина гистерезиса G , модуль упругости при одноосном растяжении образцов E_p и модуль упругости, полученный при АСМ-наноиндентации E_n . Как упоминалось в экспериментальной части, при расчете E_n применялась адаптированная контактная модель Снеддона за вычетом вклада гистерезиса.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для обоих типов каучуков наблюдается ожидаемая тенденция роста модуля упругости с увеличением степени сшивки. Однако следует отметить, что при наноиндентировании величины E_n и его статистического разброса превышают соответствующие характеристики, полученные при одноосном растяжении тех же образцов. Такое расхождение, очевидно, связано с тем, что при макроскопическом растяжении образца измеряется его интегральный (объемный) модуль упругости. В противовес при индентировании происходит локальное нагружение в областях поверхности с отличающимися упругими свойствами, что подтверждается наличием различного контраста на фазовых изображениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод АСМ является многофункциональным инструментом, который дает возможность реализовать широкий спектр задач. Структурные исследования в режиме Tapping-Mode позволили с высоким пространственным разрешением изучить морфологию индивидуальных СКЭПТ с разной степенью сшивки. Установлено, что при содержании серы в количестве 2 мас.ч. происходит ее нежелательная кристаллизация (выцветание) на поверхности непластифицированного СКЭПТ. Это свидетельствует об ее избыточном количестве для осуществления полной вулканизации эластомера. Однако введение пластификатора в СКЭПТ существенно ингибирует процесс выцветания серы.

Сравнительный количественный анализ усредненных значений E , полученных в результате одноосного растяжения образцов (E_p) и при их локальном зондировании методом наноиндентации (E_n), продемонстрировал более высокие значения E_n по сравнению с E_p . Указана причина их расхождения, связанная с различным механизмом деформирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации FFZE-2022-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ciesielski A.* Introduction to Rubber Technology. UK: Rapra Technology LTD Shawbury, 1999.
2. *Reactive Extrusion: Principles and Practice* / Ed. by *M. Xanthos*. Munich: Hanser Publ., 1992.
3. *Coran A.Y., Patel R.P.* Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically Vulcanized Elastomer-Thermoplastic Blends / Ed. by *G. Holden, H. Kricheldorf, R. Qirk*. Munich: Hanser Publ., 2004.
4. *Prut E.V., Zelentskii A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. № 1. P. 72.
5. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.
6. *Binnig G., Quate C.F., Gerber. Ch.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 9. P. 930.
7. *Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V.* // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. № 7. P. 1688.
8. *Tamayo J., Garcia R.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 73. № 20. P. 2394.
9. *Cleveland J.P., Anczykowski B., Schmid A.E., Elings V.B.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 2613.
10. *Sahin O., Magonov S., Su Ch., Quate C.F., Solgard O.* // Nature Nanotechnol. 2007. № 2. P. 507.
11. *Magonov S.N.* // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by *R.M. Meyers*. Chichester: Wiley, 2000.
12. *Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F.* // Appl. Phys. Lett. 1989. № 54. P. 2651.
13. *Burnham N.A., Colton R.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. № 7. P. 2906.
14. *VanLandingham M.R., McKnight S.H., Palmese G.R., Elings J.R., Huang X., Bogetti T.A., Eduljee R., Gillespie J.W.* // J. Adhesion. 1997. № 64. P. 31.
15. *Орешко Е.И., Уткин Д.А., Ерасов В.С., Ляхов А.А.* // Электронный науч. журн. ВИАМ. 2020. № 1. С. 101.
16. *Sneddon I.N.* // Int. J. Eng. Sci. 1965. № 3. P. 47.
17. *Pittenger B., Erina N.A., Su C.* // Bruker NanoSurface Inc. 2012. Appl. Note № 128.
18. *Donnet J.B.* // Rubb. Chem. Tech. 1998. V. 71. P. 323.
19. *Krottil H., Stifter T., Marti O.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. P. 2765.
20. *Clement A., Lapra L., Bokobza L., Menez P.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 6259.
21. *Yurekli K., Krishnamoorti R., Tse M.F., Mcelrath K.O., Tsou A.H., Wang H.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2001. V. 39. P. 256.
22. *Medintseva T.I., Dreval V.E., Erina N.A., Prut E.V.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 12. P. 1213.
23. *Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis. J., Medintseva T.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. P. 1212.
24. *Kruželák J., Hložeková K., Kvasničáková A., Tomanová K., Hudec I.* // Polymers. 2022. V. 14. № 9. P. 1921.
25. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 6722.
26. *Lim J., Park J.I., Park J.Ch., Jo M.Y., Bae J.Y., Choi S.J., Kim I.* // Elastom. Composi. 2017. V. 52. № 1. P. 35.
27. *Belhaoues A., Benmesli S., Riahi F.* // J. Elastom. Plast. 2020. V. 52. № 8. P. 728.

28. *Zhorina L.A., Kompaniets L.V., Kanauzova A.A., Prut E.V.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 7. P. 606.
29. *Мединцева Т.И., Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Ерина Н.А., Прут Э.В.* // Вестн. ТвГУ. Сер. Химия. 2018. № 1. С. 123.
30. *Schon P., Dutta S., Shirazi M., Noordenmeer J., Vancso G.J.* // J. Mat. Sci. 2011. V. 46. P. 3507.
31. *Ferencz R., Sanchez J., Blumich B., Herrmann W.* // Polym. Testing. 2012. V. 31. P. 425.
32. *Villarubia J.S.* // J. Res. Nat. Inst. Stand. Tech. 1997. V. 102. P. 425.
33. *Belikov S., Erina N., Huang L., Su C., Prater C., Magonov S., Ginzburg V., McIntyre B., Lakrout H., Meyers G.* // J. Vac. Sci. Tech. B. 2009. V. 27. P. 984.
34. *Шашок Ж.С., Касперович А.В.* Технология эластомеров. Минск: БГТУ, 2009.
35. *Титова Л.М., Максименко Ю.А., Ерес Д.В., Теличкина Э.Р.* // Южно-Сибирский науч. вестн. 2021. № 4. С. 38.
36. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970.