



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 2, 2021

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index>



DOI: 10.15593/perm.mech/2021.2.08

УДК 539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПЗИТОВ

В.Д. Кислицын<sup>1, 2</sup>, К.А. Мохирева<sup>1, 2</sup>, В.В. Шадрин<sup>1</sup>, А.Л. Свистков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### О СТАТЬЕ

Получена: 2 ноября 2020 г.  
Принята: 20 мая 2021 г.  
Опубликована: 12 июля 2021 г.

#### Ключевые слова:

эластомерные нанокомпозиты, сложные одноосные циклические испытания, эффект размягчения Маллинза, вязкоупругая модель поведения.

### АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования механических свойств полимерных композитов в зависимости от типа частиц наполнителя (зернистые – технический углерод, наноалмазы; слоистые – графен; волокнистые – одностенные нанотрубки). Данные наноапполнители сильно отличаются друг от друга своим строением и геометрией. И даже при малой доли введения частиц в эластомер выявлено существенное различие в характере поведения нанокомпозитов. Видно, что наибольший усиливающий эффект получается при использовании в качестве наполнителя одностенных нанотрубок и детонационных наноалмазов. На основе сложных экспериментов по одноосному циклическому нагружению образцов изучались вязкоупругие свойства и эффект размягчения Маллинза [1–4] для полученных материалов. В заданных экспериментах пошагово менялась амплитуда деформаций и на каждом шаге задавались остановки по времени для завершения процессов перестройки структуры. В результате яркий эффект размягчения после первого цикла деформирования и значительные гистерезисные потери проявились у материала, наполненного одностенными нанотрубками. Для остальных нанокомпозитов эти характеристики незначительны при двукратном удлинении. В соответствии с полученными результатами предложен новый вариант математической модели для описания свойств вязкоупругих полимерных материалов. Для каждого материала вычислены константы определяющих соотношений, проведено сравнение теоретических и экспериментальных кривых нагружения. Получено, что введенная модель способна описывать поведение эластомерных нанокомпозитов с высокой точностью, и при этом она относительно проста в использовании, пригодна для широкого диапазона скоростей деформирования и кратностей удлинения материала, при этом нет необходимости помнить всю историю деформирования, как это требуется для интегральных моделей вязкоупругости.

© ПНИПУ

© Кислицын Василий Дмитриевич – лаб., e-mail: [kislitsynvd@mail.ru](mailto:kislitsynvd@mail.ru), ID: [0000-0003-4637-0261](https://orcid.org/0000-0003-4637-0261).  
Мохирева Ксения Александровна – м.н.с., e-mail: [lyadovaka@icmm.ru](mailto:lyadovaka@icmm.ru), ID: [0000-0003-3135-2538](https://orcid.org/0000-0003-3135-2538).  
Шадрин Владимир Васильевич – вед. инж., e-mail: [shadrin@icmm.ru](mailto:shadrin@icmm.ru), ID: [0000-0002-5039-5966](https://orcid.org/0000-0002-5039-5966).  
Свистков Александр Львович – д.ф.-м.н., зав. лаб., e-mail: [svistkov@icmm.ru](mailto:svistkov@icmm.ru), ID: [0000-0002-4754-5214](https://orcid.org/0000-0002-4754-5214).

Vasilii D. Kislitsyn – Assistant, e-mail: [kislitsynvd@mail.ru](mailto:kislitsynvd@mail.ru), ID: [0000-0003-4637-0261](https://orcid.org/0000-0003-4637-0261)  
Kseniia A. Mokhireva – Junior Researcher, e-mail: [lyadovaka@icmm.ru](mailto:lyadovaka@icmm.ru), ID: [0000-0003-3135-2538](https://orcid.org/0000-0003-3135-2538).  
Vladimir V. Shadrin – Leading Engineer, e-mail: [shadrin@icmm.ru](mailto:shadrin@icmm.ru), ID: [0000-0002-5039-5966](https://orcid.org/0000-0002-5039-5966).  
Aleksander L. Svistkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: [svistkov@icmm.ru](mailto:svistkov@icmm.ru), ID: [0000-0002-4754-5214](https://orcid.org/0000-0002-4754-5214).



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

## RESEARCH AND MODELING OF VISCOELASTIC BEHAVIOR OF ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES

V.D. Kislitsyn<sup>1, 2</sup>, K.A. Mokhireva<sup>1, 2</sup>, V.V. Shadrin<sup>1</sup>, A.L. Svistkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

<sup>2</sup>Perm State University, Perm, Russian Federation

### ARTICLE INFO

Received: 2 November 2020

Accepted: 20 May 2021

Published: 12 July 2021

#### Keywords:

elastomeric nanocomposites, complex uniaxial cyclic testing, Mullins softening effect, viscoelastic model.

### ABSTRACT

The paper presents results of studying mechanical properties of polymer composites depending on types of filler particles (granular - carbon black, nanodiamonds; layered - graphene plates; fibrous - single-walled nanotubes). These nanofillers differ greatly from each other in their structure and geometry. A significant difference in behavior of nanocomposites was revealed even with little introduction of particles into the elastomer. The highest level of reinforcement of the matrix was obtained when single-wall nanotubes and detonation nanodiamonds were used as fillers. The viscoelastic properties and the Mullins softening effect [1-4] were investigated in experiments performed with material samples subjected to complex uniaxial cyclic deformation. In these experiments, the amplitude of deformations was changed step by step; and at each step a time delay was specified to complete rearrangement processes of the material structure. It was found that a pronounced softening effect after the first cycle of deformation and significant hysteresis losses occur in the material filled with single-walled nanotubes. These characteristics are insignificant for the rest of nanocomposites until elongation increases twofold. In accordance with the obtained results, a new version of the mathematical model to describe properties of the viscoelastic polymer materials was proposed. The constants of the constitutive relations were calculated for each material; the theoretical and experimental load curves were compared. As a result, the introduced model is able to describe the behavior of elastomeric nanocomposites with a high accuracy. Moreover, this model is relatively easy to use, suitable for a wide range of strain rates and stretch ratios and does not require the entire history of deformation as needed for integral models of viscoelasticity.

© PNRPU

### Введение

В настоящее время и на протяжении уже нескольких десятков лет ведется разработка легких, высокопрочных и недорогих конструкционных материалов. В результате многие ранее широко используемые методы и технологии производства достигли своего предела. Как следствие, возникла задача создавать принципиально новые материалы, примером которых являются нанокompозиты.

Создание полимерных нанокompозитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками является одним из перспективных направлений. Однако полимеры и композиты на их основе обладают сложным механическим поведением. Поэтому для решения поставленной задачи требуются углубленные систематические исследования физико-механических свойств и структур таких материалов на основе комплексного подхода к проведению экспериментальных работ.

Известно, что в современной промышленности наиболее распространенным и изученным наполнителем резин на основе натуральных и искусственных каучуков является технический углерод. Его использование позволило существенно улучшить механические характеристики композита (особенно прочность и деформативность). На сегодняшний день эти эффекты хорошо изучены и подробно описаны в литературе, поэтому можно сказать, что данный способ модификации свойств резин перестал быть актуальным.

Как результат, следующий шаг привел к использованию новых видов наполнителей. Одним из перспективных вариантов является введение в структуру полимера таких частиц, как модифицированный кремний, наноалмазы, графеновые пластинки, фуллерены, нанотрубки, глина, бионаполнители и пр. [5–7].

В данной работе рассмотрены механические свойства эластомерных нанокompозитов с различными видами наполнителей (графен, одностенные нанотрубки и детонационные наноалмазы), построена новая модель вязкоупругого поведения данного вида композитов, а также проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с теоретическими расчетами, полученными благодаря представленной модели.

### 1. Результаты экспериментальных исследований

Проведенные экспериментальные работы и последующий анализ полученных данных осуществлялись для серии образцов нанокompозитов с одинаковой эластомерной основой. Во всех случаях в качестве матрицы использовался бутадиен-стирольный каучук СКМС-30-АРКМ-15. Наполнителями выступали: 1) технический углерод, 2) детонационные наноалмазы, 3) графен и 4) одностенные нанотрубки; при этом массовая доля введенных частиц в каждом случае составляла 7 м.ч. (7 г наполнителя на 100 г каучука).

Данные нанонаполнители имеют сильное различие в строении и геометрии. Частицы технического углерода и детонационных наноалмазов представляют собой трехмерные включения, но при этом они существенно отличаются своим строением и размерами. Технический углерод марки N330 был предоставлен компанией ООО «Омсктехуглерод», это один из широко используемых наполнителей в резинотехнических изделиях и шинной промышленности [8, 9]. Частицы наноалмазов марки ТАН были изготовлены в ФГУП СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург), это ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза, средний размер частицы составляет порядка 4–6 нм [10, 11].

Графен зачастую рассматривают как двумерный наполнитель, в каждой отдельной частице которого содержится от одного и более графеновых слоев [7, 12]. Используемый в предоставленном композите графен был изготовлен в НИИ синтетического каучука (Санкт-Петербург) путем карбонизации биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и представляет собой объемно-плоскостные «чешуйчатые» структуры с размерами частиц до 20 мкм [13, 14].

Одностенные нанотрубки имеют волокнистую форму и представляют собой одномерный наполнитель. Отдельная частица нанотрубок марки Tuball фирмы OCSiAl – это свернутая в цилиндр плоскость графена со средним наружным диаметром около 1,6 нм и длиной от 5 мкм [15, 16]. Также отметим, что до введения наполнителя в матрицу сухой порошок из нанотрубок содержал большое число примесей разного рода [13]. Поэтому проводилась дополнительная очистка, перед тем как нанотрубки добавлялись в матрицу. Очистка осуществлялась в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, подробно описанного в [13], что позволило получить нанотрубки с более высокой степенью дисперсности.

Все вышеупомянутые нанокомпозиты, а также ненаполненная резина, которая представлена в исследованиях для сравнения, были изготовлены по единой технологии. В каждом случае были проведены одноосные испытания до разрыва на стандартных образцах в форме двусторонних лопаток общей длиной 35 см. Образцы вырезались в разных направлениях и подвергались растяжению до разрыва, расстояние между захватами увеличивалось со скоростью 100 %/мин ( $\dot{\lambda} = 1$ ). Значения деформаций оценивались согласно перемещению меток, нанесенных на образцы, с помощью видеостендозометра. Видеофиксация перемещений позволяет получать достоверные значения деформаций в исследуемой области гантелевидного образца и исключать влияние формы, а также возможные выскользания из захватов.

На рис. 1 представлены характерные кривые «напряжение – деформация» для каждой группы образцов рассматриваемых материалов. Отметим, что в слу-

чае наполнения матрицы зернистыми частицами или графеновыми чешуйками свойства материала оставались изотропными. Резины, наполненные одностенными нанотрубками, обладают начальной анизотропией, полученной при изготовлении – смешении на вальцах. На рис. 1 изображена только одна кривая поведения данного композита, и она характерна для образцов, взятых вдоль направления вальцевания. Полученные данные демонстрируют разную степень усиления каучука (повышение предела прочности и уровня жесткости) за счет введения различного наполнителя. Из графиков видно, что небольшое наполнение каучука графеном и техническим углеродом не ведет к увеличению жесткости материала даже при трехкратном удлинении. Хотя в случае наполнения техническим углеродом заметно увеличивается предельная прочность по сравнению с ненаполненным эластомером.

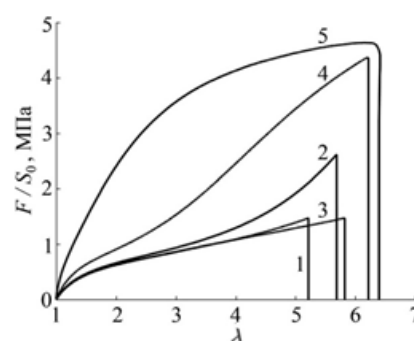


Рис. 1. Характерные кривые одноосного растяжения эластомеров: 1 – без наполнителя и с наполнителем, введенным в количестве 7 м.ч. (7 г наполнителя на 100 г каучука): 2 – технический углерод; 3 – графен; 4 – детонационные наноалмазы; 5 – одностенные углеродные нанотрубки (для образцов, взятых вдоль направления вальцевания). Скорость растяжения  $\dot{\lambda} = 1$ . Обозначения:  $F$  – приложенная к образцу сила;  $S_0$  – начальное сечение образца;  $\lambda$  – кратность удлинения образца

Fig. 1. Typical curves of uniaxial loading of elastomers: 1 – unfilled and with 7 phr of fillers: 2 – carbon black; 3 – graphene nanoplates; 4 – detonation nanodiamond particles; 5 – single-walled carbon nanotubes (for samples cut along the calendaring direction). Loading rate is  $\dot{\lambda} = 1$ .  $F$  – acting force,  $S_0$  – initial cross section of the sample,  $\lambda$  – sample stretch ratio

А частицы графена, взятые в таком же количестве по массе (7 м.ч.), никак не оказывают влияния на свойства, за исключением незначительного увеличения предельных удлинений. У эластомера с наноалмазными частицами в сравнении с ненаполненным вулканизатом рост уровня напряжений наблюдается даже при малом уровне деформации. В случае композита, наполненного углеродными нанотрубками, во всех направлениях материал вел себя жестче, чем ненаполненный вулканизат, а для образцов, взятых вдоль направления вальцевания, этот показатель несравнимо высокий. Согласно рис. 1 пределы прочности соизмеримы для образцов композитов с наноалмазами и с одностенными нанотрубками. При более высоких деформациях кривая нагружения

эластомера, наполненного детонационными наноалмазами, поднимается резко вверх, приобретая ярко выраженную нелинейную форму, а у материала с нанотрубками в предразрывном состоянии образуется область, где деформации растут без значительного увеличения напряжения. Предельные удлинения в обоих случаях также фактически совпадают и значительно больше, чем в случае ненаполненного материала.

Для анализа вязкоупругого поведения материалов и более полного понимания происходящих в нанокompозитах процессов дополнительно проводились циклические одноосные нагружения с пошагово изменяемой амплитудой деформации и выдержками по времени на каждом этапе для завершения всех структурных перестроек [2]. Суть данных испытаний заключается в следующем: образец сначала растягивают до максимальной заданной деформации, выдерживают при этой деформации заданное время, разгружают до исходного ненагруженного состояния, выдерживают заданное время, затем циклически деформируют с выдержкой по времени на каждой ступени деформации при нагрузке и разгрузке. При этом деформация на каждом цикле растяжения задается меньшей, чем на предыдущем цикле, а деформация на каждом цикле разгрузки задается большей, чем на предыдущем цикле. В нашем случае проведенные эксперименты происходили согласно схеме испытаний, представленной в табл. 1 и рис. 2.

Таблица 1

Алгоритм деформирования образцов при одноосном испытании с вложенными циклами

Table 1

Algorithm for deformation of samples in a uniaxial loading test with nested load-unload cycles

Процесс	Предельное значение кратности удлинения $\lambda$	Скорость деформирования $\dot{\lambda}$ , мин <sup>-1</sup>	Продолжительность остановки захватов в конце цикла, мин
1. Нагружение образца	2	1	20
Разгрузка	1	-1	20
2. Нагружение образца	2	1	10
Разгрузка	1.2	-0.5	10
3. Нагружение образца	1.9	0.5	10
Разгрузка	1.3	-0.2	10
4. Нагружение образца	1.8	0.2	10
Разгрузка	1.4	-0.05	10
5. Нагружение образца	1.7	0.05	10
Разгрузка	1.5	-0.05	10
6. Нагружение образца	1.6	0.05	10
Разгрузка	1	-0.05	Завершение эксперимента

Данная методика исследования (см. рис. 2) позволяет в рамках одного эксперимента получить информацию о размягчении материала, остаточных деформациях и вязкоупругом поведении при разных скоростях движения захватов. И, как следствие, предложенный вид испытаний дает возможность сократить расходы материала и времени, которые могли быть затрачены на проведение дополнительных экспериментов. Подобные сложные одноосные циклические программы нагружения встречаются в литературе, как, например, в работах [17–20], однако имеют другой вид, и в результате более ресурсозатратны или менее информативны. Отличительные особенности представленного способа заключаются в том, что задаются 1) нагрузка и разгрузка образца с различными скоростями и 2) остановка и выдержка по времени на каждом этапе деформирования. После 20- или 10-минутного «отдыха» образца на каждом из участков разгрузки и нагрузки можно с незначительной погрешностью пренебрегать влиянием скорости нагружения на поведение материала и точки излома графика рассматривать как равновесные точки. И затем согласно полученным равновесным точкам строить равновесную кривую («квазистатическую» кривую поведения).

Необходимо отметить один важный момент, который виден на всех графиках рисунка 2 в области малых деформаций. Согласно программе испытаний (табл. 1) в завершении первого цикла нагружения образец должен быть разгружен до начального состояния ( $\lambda = 1$ ), однако в ходе эксперимента разгрузка продолжалась, пока приложенная сила не будет равной нулю. Затем происходил 20-минутный «отдых» образца и его последующая разгрузка до нуля, секундная выдержка и последующее нагружение. Этот искусственный прием позволяет точно определять остаточные деформации в образцах и исключить возможную потерю меток в области отрицательных нагрузок при  $\lambda = 1$  из-за прогибов в образце.

Как и в случае с результатами на одноосное растяжение до разрыва (см. рис. 1), полученные экспериментальные данные (см. рис. 2) подтверждают, что при двукратном удлинении усиливающий эффект проявляется только в случаях наполнения материала частицами детонационных наноалмазов и одностенных нанотрубок. При этом даже малая доля введения нанотрубок (7 м.ч.) приводит к яркому проявлению данного эффекта. Введение в том же количестве (7 м.ч.) в рецептуру материала остальных наполнителей (технический углерод и графен) практически не отражается на кривой циклического нагружения в сравнении с ненаполненным эластомером. Хотя в случае с графеном заметно увеличение гистерезисных потерь (ширина петель на графике стала больше), что указывает на протекание структурных перестроек в материале.

У всех композитов наблюдается незначительный эффект размягчения материала (эффект Маллинза) по-

сле первого цикла деформирования, отмеченный на графиках пунктирной линией (см. рис. 2). Данный эффект заключается в уменьшении упругого сопротивления материала при повторном деформировании в области нагрузок, которые меньше максимальной нагрузки, достигнутой в предыдущем этапе нагружения. Часто эффект размягчения связывают с ростом поврежденности материала, однако вопрос о его действительной природе остается открытым [3, 4, 21]. Степень размягчения материала в большой степени зависит от типа наполнителя и его объемной доли в эластомере. Видно, что сильнее всего эффект Маллинза проявился при нагружении материала, наполненного одностенными нанотрубками. Вместе с этим у образцов с нанотрубками возникают остаточные деформации, что свидетельствует о протекании в материале упругопластических процессов.

Согласно полученным данным и представленному анализу можно выдвинуть несколько гипотез относительно протекающих в материалах процессов и участия

наполнителя в них. В случае добавления технического углерода в материале не происходит заметного упрочнения, поскольку доля наполнителя очень мала, но в предразрывном состоянии значения напряжений резко возрастают. Это можно объяснить возникновением прочной связи на границе раздела фаз, поэтому трещине, растущей в материале, требуется больше времени и энергии, чтобы разрушать или огибать возникшие препятствия. В случае же с графеном не возникает ни упрочнения, ни скачка в напряжениях в предразрывном состоянии, но при этом увеличиваются гистерезисные потери, отражающие структурные перестройки. Это говорит о том, что графен в матрице, во-первых, не является плоским наполнителем, а имеет вид объемно-плоскостных «чешуйчатых» структур, во-вторых, связь матрицы и наполнителя слабая, а также в месте разлома графеновые «чешуйки» могут сдвигаться друг относительно друга из-за наличия только слабой вандерваальсовой связи между ними [7, 12].

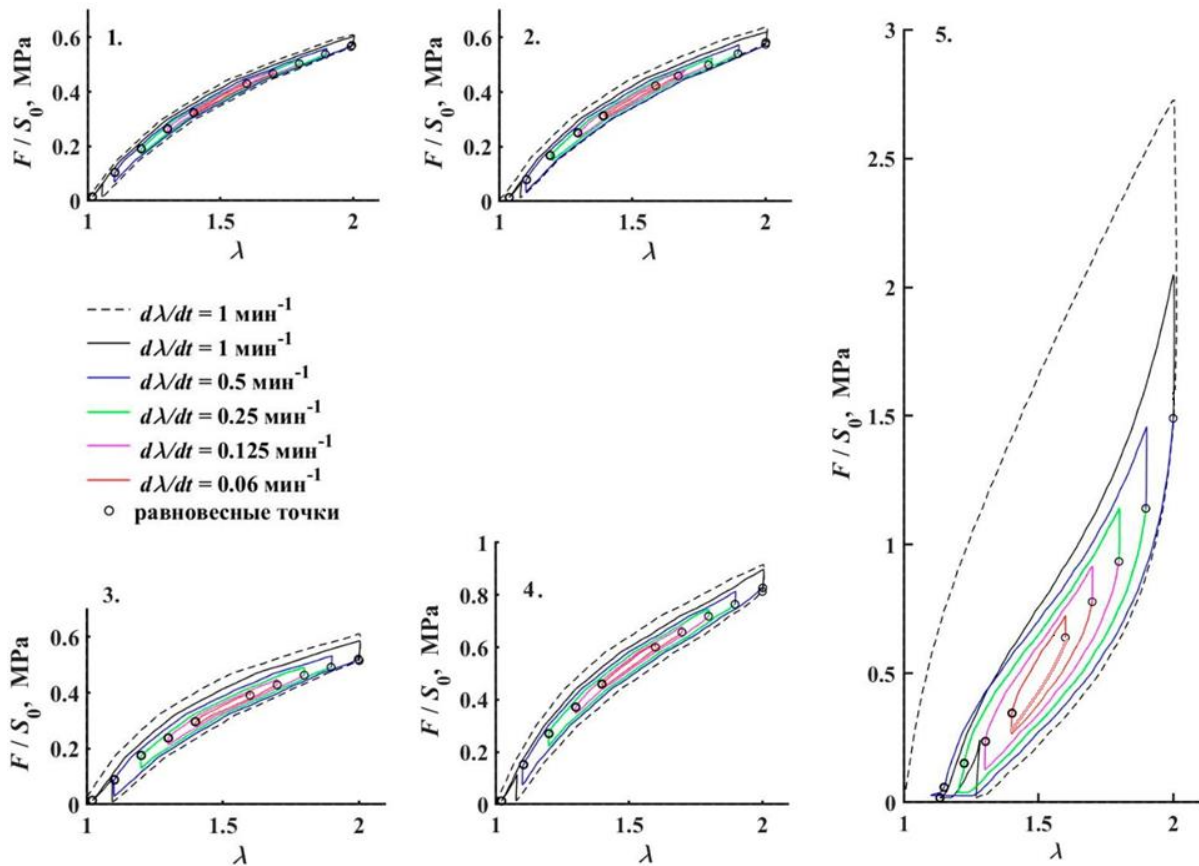


Рис. 2. Одноосное циклическое деформирование эластомерного композита: 1 – без наполнителя и с наполнителем, введенным в количестве 7 м.ч. (7 г наполнителя на 100 г каучука); 2 – технический углерод; 3 – графен; 4 – детонационные нанодIAMазы; 5 – одностенные углеродные нанотрубки (поведение образцов, взятых вдоль направления вальцевания). Обозначения:  $F$  – приложенная к образцу сила;  $S_0$  – начальное сечение образца;  $\lambda$  – кратность удлинения образца

Fig. 2. Uniaxial cyclic loading of elastomeric composites: 1 – unfilled and with 7 phr of fillers: 2 – carbon black; 3 – 80rpheme plates; 4 – detonation nanodiamonds; 5 – single-walled carbon nanotubes (behaviour of samples cut along the calendaring direction).  $F$  is the acting force,  $S_0$  is the initial cross section of the sample,  $\lambda$  is the sample stretch ratio

У материала с нанотрубками ярко проявляются все характеристики (в любом из направлений деформирования) по сравнению с ненаполненным вулканизатом. В результате для образцов, взятых вдоль оси ориентирования частиц, было получено сильное упрочнение материала, большие гистерезисные потери и остаточные деформации, а также значительное размягчения после первого цикла деформирования. После очистки нанотрубок от примесей удалось в некоторой степени разбить [13] образовавшиеся до введения в матрицу «клубки» спутанных трубок [7, 12, 13, 22, 23] и ориентировать в композите какую-то долю частиц. Однако это не предотвратило структурные перестройки, вызванные, вероятнее всего, перемещением нанотрубок друг относительно друга внутри сохранившихся ансамблей частиц. Особый интерес представляют эластомеры, наполненные наноалмазами. Ранее в статье [23] мы уже высказывали гипотезу относительно получаемого поведения у эластомерного композита, наполненного наноалмазными частицами. Вероятно, что частицы малых размеров (4–6 нм) образуют небольшие агрегаты, которые после создания прочных связей с полимерными цепочками матрицы сбиваются в большие агломераты. В результате в структуре матрицы образуется «наполнитель» в виде агломерата, который имеет большой размер, так как представляет совокупность наноалмазов и связанных с ними полимерных цепочек и является настолько прочной структурой, что необходимо большое количество энергии, чтобы его обойти или разрушить.

## 2. Сравнение модели вязкоупругого поведения эластомерного нанокомпозита с экспериментальными данными

На сегодняшний день для описания поведения эластомерных материалов предложено большое число вязкоупругих моделей в различных постановках (интегральные и дифференциальные), с учетом и без эффекта размягчения Маллинза, феноменологические или учитывающие структуру и происходящие в материале процессы [4, 18–21, 24–29]. Для каждого определяющих уравнений можно выявить преимущества и недостатки, а также область применимости, поэтому разработки в этом направлении идут до сих пор.

Для описания механических свойств эластомерных нанокомпозитов предложена новая модель вязкоупругого поведения материалов в условиях конечных деформаций, отвечающая требованию объективности модели (выполнение закона сохранения энергии, неравенства Клаузиуса – Дюгема, независимость свойств материала от движений среды как абсолютно твердого тела, независимость от выбора инерциальной системы отсчета). Представленные ниже определяющие уравнения позволяют моделировать поведение уже размягченного материала, которое возникает после предварительного деформирования.

При построении модели использовано полярное разложение градиента деформации  $\mathbf{F}$ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}_e \mathbf{U}_e = \mathbf{R}_r \mathbf{U}_r \mathbf{U}_v, \quad (1)$$

где  $\mathbf{R}_e$ ,  $\mathbf{R}_r$  – тензоры поворота;  $\mathbf{U}_e$ ,  $\mathbf{U}_r$ ,  $\mathbf{U}_v$  – правые тензоры соответственно упругих, релаксирующих и вязких растяжений.

Предлагается рассматривать потенциал объемной плотности свободной энергии  $\omega$  в размягченном материале в виде

$$\omega = C_1 \ln(I_A - 2) + C_2 (I_{\max} - 3) \ln\left(\frac{I_{\max} - I_B}{I_{\max} - 3}\right) + C_3 (I_C - 3) + C_4 (I_D - 3), \quad (2)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $I_{\max}$  – константы математической модели. Материал рассматривается как механически несжимаемый. Инварианты тензоров растяжений определяются формулами:

$$I_A = \mathbf{I} : (\mathbf{U}_e)^{-2}, \quad I_B = \mathbf{I} : (\mathbf{U}_e)^2, \quad I_C = \mathbf{I} : (\mathbf{U}_r)^2, \quad (3)$$

$$I_D = \mathbf{I} : (\mathbf{U}_e)^{-1} (\mathbf{U}_r)^2 (\mathbf{U}_e)^{-1},$$

где  $\mathbf{I}$  – единичный тензор.

Отметим, что в изложенном выше варианте функция накопленной энергии (2) позволяет моделировать только поведение уже размягченного материала, которое возникает после предварительного деформирования. Однако данный потенциал можно обобщить на учет эффекта размягчения. Достаточно сделать константы модели зависимыми от уровня максимальной интенсивности деформаций, полученной в предварительном нагружении образца.

Система определяющих уравнений имеет следующий вид. Тензор напряжений Коши  $\mathbf{T}$  является суммой равновесной  $\mathbf{T}_e$  и диссипативной  $\mathbf{T}_r$  составляющих [28], которые определяются в несжимаемом материале формулами

$$\mathbf{T}_e = p_e \mathbf{I} + \sum_{i=1}^3 \lambda_1^e \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_1^e} \mathbf{n}_i^e \otimes \mathbf{n}_i^e, \quad (4)$$

$$\mathbf{T}_r = p_r \mathbf{I} + \sum_{i=1}^3 \lambda_1^r \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_1^r} \mathbf{n}_i^r \otimes \mathbf{n}_i^r, \quad (5)$$

где  $\mathbf{n}_1^e$ ,  $\mathbf{n}_2^e$ ,  $\mathbf{n}_3^e$  и  $\lambda_1^e$ ,  $\lambda_2^e$ ,  $\lambda_3^e$  – собственные векторы и собственные значения тензора  $\mathbf{U}_e$ ;  $\mathbf{n}_1^r$ ,  $\mathbf{n}_2^r$ ,  $\mathbf{n}_3^r$  и  $\lambda_1^r$ ,  $\lambda_2^r$ ,  $\lambda_3^r$  – собственные векторы и собственные значения тензора  $\mathbf{U}_r$ ,  $p_e$ ;  $p_r$  – дополнительные параметры, учитывающие несжимаемость среды. Таким образом, тензор напряжения  $\mathbf{T}_e$  отвечает за напряжения, которые действуют в материале при заданной деформации после завершения всех переходных процессов.

Отметим интересную особенность построения потенциала объемной плотности накопленной энергии в материале (2), которая позволяет придать определенный физический смысл каждой константе. Так, при деформировании материала без изменения направления нагружения слагаемое  $C_4(I_D - 3)$  приобретает простой вид и не вносит вклада в тензор напряжений Коши  $\mathbf{T}$  (в истинные напряжения в материале). Однако это слагаемое существенно влияет: 1) на скорость протекания релаксационных (диссипативных) процессов; 2) количество накопленной энергии в материале; 3) значения напряжений, которые возникают в деформированном материале после завершения релаксационных процессов. Здесь отметим, что третье утверждение оказывается справедливым за счет вклада в тензор напряжений Коши  $\mathbf{T}$  предпоследнего слагаемого  $C_3(I_C - 3)$  в выражении плотности энергии. Объясняется это тем, что в деформированном материале кратности удлинения, полученные в результате релаксации напряжений материала, после завершения этого процесса отличны от единичных значений.

Шестой константой в модели является коэффициент вязкости  $\mu$ . Этот параметр необходим для моделирования временных процессов в материале. Он отвечает за скорость релаксации напряжений. Тензор скоростей деформации среды имеет следующий вид:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left[ \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} + (\dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1})^T \right] = \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-T} (\mathbf{F}^T \dot{\mathbf{F}}) \mathbf{F}^{-1}. \quad (6)$$

Точка над символом означает взятие материальной производной по времени. Используя зависимость (1), получаем

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-T} [(\mathbf{R}_r \mathbf{U}_r \mathbf{U}_v)^T (\mathbf{R}_r \mathbf{U}_r \mathbf{U}_v)] \mathbf{F}^{-1}. \quad (7)$$

Тензор скоростей деформаций среды можно представить в виде суммы мер скоростей вязкой  $\mathbf{D}_v$  и релаксационной  $\mathbf{D}_r$  деформаций:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_v + \mathbf{D}_r, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_r &= \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-T} \mathbf{U}_v (\dot{\mathbf{U}}_r^2) \mathbf{U}_v \mathbf{F}^{-1}, \\ \mathbf{D}_v &= \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-T} \dot{\mathbf{U}}_v \mathbf{U}_r^2 \mathbf{U}_v \mathbf{F}^{-1} + \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-T} \mathbf{U}_v \mathbf{U}_r^2 \dot{\mathbf{U}}_v \mathbf{F}^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Законы термодинамики будут выполняться, если эволюцию диссипативной составляющей тензора напряжений Коши определить с помощью уравнения

$$\text{div} \mathbf{T}_r = 2\mu \mathbf{D}_v. \quad (10)$$

При этом параметр  $\mu$  должен быть неотрицательной функцией.

Далее на рис. 3–5 приведено сравнение результатов математических расчетов с экспериментальными кри-

выми для ненаполненного эластомера и композитов, наполненных наноалмазами и нанотрубками, как наиболее интересные варианты для рассмотрения.

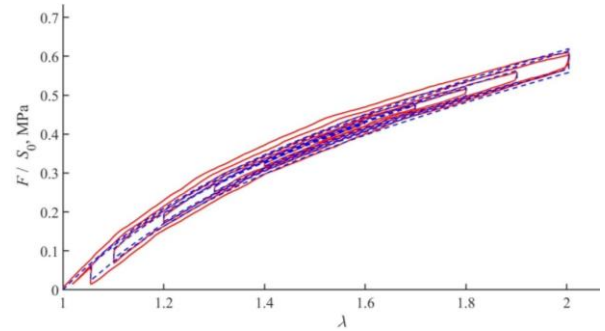


Рис. 3. Сравнение расчетных данных (пунктирная линия) и экспериментальной кривой (сплошная линия) для ненаполненного эластомера в условиях сложного одноосного циклического нагружения

Fig. 3. Comparison of the calculated data (a dashed line) and the experimental curve (a solid line) for the unfilled elastomer under complex uniaxial cyclic loading

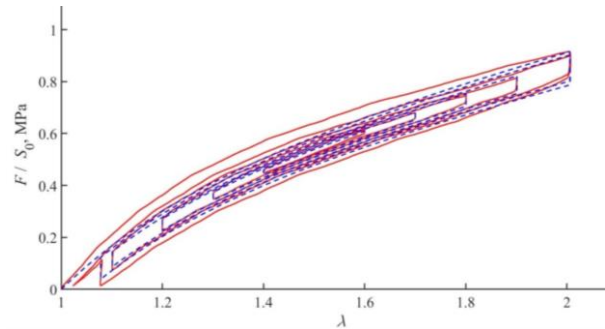


Рис. 4. Сравнение расчетных данных (пунктирная линия) и экспериментальной кривой (сплошная линия) для композита, наполненного детонационными алмазами, в условиях сложного одноосного циклического нагружения

Fig. 4. Comparison of the calculated data (a dashed line) and the experimental curve (a solid line) for the composite filled with detonation nanodiamonds under complex uniaxial cyclic loading

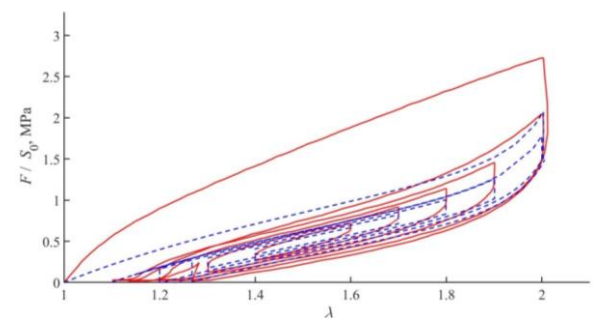


Рис. 5. Сравнение расчетных данных (пунктирная линия) и экспериментальной кривой (сплошная линия) для композита, наполненного одностенными нанотрубками, в условиях сложного одноосного циклического нагружения. Испытывались образцы, взятые вдоль оси вальцевания

Fig. 5. Comparison of the calculated data (a solid line) and the experimental curve (a solid line) for the composite filled with single-walled nanotubes under complex uniaxial cyclic loading. The experimental result from testing of the samples cut along the calendaring direction

Необходимо отметить значительное по сравнению с другими наполнителями расхождение теоретических и экспериментальных результатов в материале, наполненном одностенными нанотрубками. Это объясняется двумя явлениями, которые введенная модель не учитывает:

1. Очень сильно проявился эффект размягчения Маллинза, связанный с перестроением структуры материала, и, как следствие, сильно поменялся характер поведения кривой после первого цикла деформирования.

2. Появились большие остаточные деформации, характеризующие пластическое поведение материала.

С одной стороны, введенная модель вязкоупругого поведения материала относительно проста для использования, пригодна для широкого диапазона скоростей деформирования и кратностей удлинения материала и не требует помнить всю историю деформирования, как это требуется для интегральных моделей вязкоупругости. С другой стороны, существует необходимость получить более высокую точность сходимости результатов, учитывая пластическое поведение материала и эффект размягчения и при этом без увеличения количества констант в модели. Это очень важно, если ставится задача выяснить физический смысл каждой константы.

В табл. 2, 3 приведены значения констант, используемых в вязкоупругом потенциале объемной плотности накопленной энергии для описания поведения материалов, размягченных после первого цикла деформирования.

В расчетах для поиска значений физических констант, минимизирующих потенциал объемной энергии, которая описывает вязкоупругое поведение материала, используется алгоритм, разработанный Нелдером и Мидом. Нужно также отметить, что система разрешаемых уравнений неустойчива и имеет несколько решений, а в таблицах представлен один из возможных вариантов.

Таблица 2

Значения констант  $C_1$ ,  $C_2$  и  $I_{\max}$  потенциала объемной плотности накопленной энергии для эластомеров с разными наполнителями

Table 2

Values of material constants  $C_1$ ,  $C_2$  and  $I_{\max}$  of the strain energy density function for elastomers filled with different particles

Наполнитель	Константа $C_1$ , МПа	Константа $C_2$ , МПа	Константа $I_{\max}$
Отсутствует	0,054	0,000	42,799
Технический углерод	0,034	0,015	30,099
Детонационные наноалмазы	0,067	0,006	16,212
Графен	0,050	0,000	27,994
Одностенные нанотрубки (для образцов, взятых вдоль направления вальцевания)	0,000	0,033	5,333

Таблица 3

Значения констант  $C_3$ ,  $C_4$  потенциала объемной плотности накопленной энергии и константы вязкости  $\mu$  для эластомеров с разными наполнителями

Table 3

Values of material constants  $C_3$ ,  $C_4$  of the strain energy density function and the viscosity constant  $\mu$  for elastomers filled with different particles

Наполнитель	Константа $C_3$ , МПа	Константа $C_4$ , МПа	Константа $\mu$ , МПа·мин
Отсутствует	0,165	3,515	50,278
Технический углерод	0,163	2,235	44,892
Детонационные наноалмазы	0,241	3,381	42,985
Графен	0,166	1,528	22,964
Одностенные нанотрубки (для образцов, взятых вдоль направления вальцевания)	0,362	0,750	20,492

Отметим, что ранее нами уже была опубликована работа [2], где, во-первых, был рассмотрен потенциал (2), но в упрощенной форме (без учета двух последних слагаемых и, соответственно, констант  $C_3$  и  $C_4$ ), и во-вторых, исследуемые материалы были на основе одной эластомерной матрицы, но с разной степенью наполнения. Согласно анализу полученных данных в предыдущей работе [2] и тому физическому смыслу, который закладывался для констант во время построения модели, можно считать, что  $C_1$  и  $C_2$  неравнозначным образом отвечают за степень упрочнения материала, а их значения влияют на константу  $I_{\max}$ , которая характеризует предельное значение растяжимости молекул.

Если, к примеру, рассмотреть суммарные значения констант  $C_1$  и  $C_2$ , то видно, что для таких материалов, как ненаполненный эластомер и композиты, наполненные техническим углеродом и графеном, их значения близки к 0,05. А в случае с детонационными алмазами сумма данных констант уже значительно выше и составляет 0,073, что говорит об увеличении жесткости материала. При этом для материала с нанотрубками данное суммарное значение мало по сравнению со всеми остальными. Связано это с тем, что характер поведения деформационной кривой сильно изменился после первого цикла деформирования. Уровень напряжений выше, чем для остальных материалов, но проявляется сильная нелинейность – низкие значения напряжений на начальном участке и высокие при двукратном удлинении. Это не характерно для других рассмотренных эластомеров. И при поиске значений для случая с нанотрубками константа  $C_1$  стала нулевой, хотя в большей степени вносит вклад в расчеты.

Константа  $I_{\max}$  необходима для учета сопротивления эластомерной сетки растяжению материала при очень больших деформациях, она показывает, насколько сильно нагружены полимерные цепочки в материале



при заданном уровне деформации. Значение данной константы сильно зависит от констант  $C_1$  и  $C_2$ . На графике она отвечает за нелинейность в характере поведения и позволяет описывать резкий рост напряжений в предразрывном состоянии.

Константа вязкости  $\mu$  определяет скорость протекания диссипации. В полученных данных проглядываются определенные зависимости относительно того, как сильно проявляется релаксация материала после снятия нагрузки. Если рассмотреть значения константы  $\mu^{-1}$ , полученной согласно формуле (10), то видно, что в случае с нанотрубками это значение максимально, а в ненаполненном материале – минимально, так как релаксация напряжений незначительна и ненаполненный эластомер ведет себя фактически упруго. Очевидно, что в рамках построенной модели на уровень значения константы  $\mu^{-1}$  будут влиять константы  $C_3$  и  $C_4$ , хотя пока не исследовано, как сильно влияют их значения.

На рис. 6 показано сравнение теоретической кривой с экспериментальными данными в условиях сложного циклического нагружения материала, наполненного одностенными нанотрубками, при рассмотрении только вязкоупругих деформаций. Отсюда, согласно полярному разложению градиента деформаций  $\mathbf{F}$  в форме разложения Ли [28–30], получаем

$$\lambda^e = \frac{\lambda}{\lambda^p}, \quad (11)$$

где  $\lambda^e$  – кратность упругих удлинений;  $\lambda^p$  – кратность пластических удлинений.

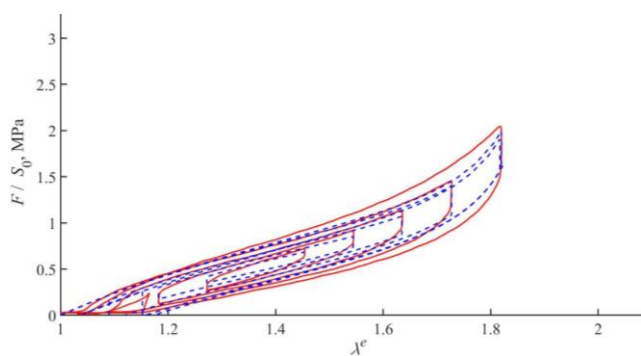


Рис. 6. Сравнение расчетных данных (пунктирная линия) и экспериментальной кривой (сплошная линия) для композита, наполненного одностенными нанотрубками, в условиях сложного одноосного циклического нагружения без учета остаточных деформаций. Испытывались образцы, взятые вдоль оси вальцевания

Fig. 6. Comparison of the calculated data (a dashed line) and the experimental curve (a solid line) for the composite filled with single-walled nanotubes under complex uniaxial cyclic loading excluding residual strains. Experimental results from testing the samples cut along the calendaring direction

Получено, что введенная модель с лучшей точностью описывает поведение материала, если убрать из рассмотрения пластические деформации, небольшие

расхождения имеются лишь, когда  $\lambda^e > 1,4$ . Однако значения констант теряют всякую информативность по сравнению с данными для других эластомеров, и это говорит о том, что учет поведения материала на первом цикле нагружения очень важен при расчетах.

В данной модели используется шесть констант. Для четырех из них можно выявить явную связь с процессами, происходящими в материале в ходе деформирования ( $C_1, C_2, I_{max}, \mu$ ). Три константы ( $C_1, C_2, I_{max}$ ) характеризуют состояние полимерных цепей в нанокompозите и взаимно влияют друг на друга. Четвертая константа  $\mu$  определяет скорость протекания диссипации. Оставшиеся две константы требуют расшифровки с помощью структурного моделирования процессов на наноуровне материала.

## Заключение

Проанализированы результаты стандартных экспериментов на одноосное растяжение до разрыва и сложных испытаний на одноосное циклическое нагружение эластомерных нанокompозита с различными видами наполнителей. Было установлено, что наибольший усиливающий эффект получается при использовании в качестве наполнителя одностенных нанотрубок. При этом свойства материала сильно зависят от выбора оси нагружения (начальная анизотропия). Также у материала проявляются значительные гистерезисные потери, остаточные деформации и ярко выражено размягчение. Это говорит о существенных перестройках структуры в ходе деформирования, которые проявились независимо от проведенной дополнительной очистки нанотрубок, а также от ориентирования в матрице некоторой доли частиц при смешении компонентов каучука на вальцах. Интереснее всего проявляют себя композиты, наполненные наноалмазами. При малой доли введения они обеспечивают упрочнение материала, а остальные характеристики (вязкоупругость и размягчение) проявились в значительно меньшей степени, чем в случае с нанотрубками.

С учетом полученных результатов нами была предложена новая модель поведения вязкоупругого материала, которая проста для использования, пригодна для широкого диапазона скоростей деформирования и кратностей удлинения материала и не требует помнить всю историю деформирования.

Более того, в рамках данных определяющих уравнений можно будет учесть эффект размягчения материала и его пластическое поведение. Работа будет продолжена в направлении расшифровки физического смысла используемых в модели констант. Планируется проверить работоспособность модели для материалов с высокой степенью наполнения частицами. Предполагается рассмотреть область применимости модель при многоосном деформировании материалов.

## Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-08-00725) и в рамках госбюджетной темы (рег. номер АААА-А20-120022590044-7).

## Библиографический список

1. Mullins L. Softening of Rubber by Deformation // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1969. – Vol. 42, no.1. – P. 339–362. DOI: 10.5254/1.3539210
2. Mokhireva K.A., Svistkov A.L. A new approach to describe the elastic behavior of filled rubber-like materials under complex uniaxial loading// *International Journal of Solids and Structures*. – 2020. – Vol. 202. – P. 816–821. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2020.07.005
3. Diaz R., Diani J., Gilormini P. Physical interpretation of the Mullins softening in a carbon-black filled SBR // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55, no. 19. – P. 4942–4947. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.020
4. Diani J., Fayolle B., Gilormini P. A review on the Mullins effect// *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45, no. 3. – P. 601–612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017
5. Rubber Nanocomposites: Latest Trends and Concepts / D. Ponnamma, H.J. Maria, A.K. Chandra, S. Thomas; P. Visakh, S. Thomas, A. Chandra, A. Mathew (eds.) *Advances in Elastomers II. Advanced Structured Materials*. – Berlin: Springer, 2013. – Vol. 12. – P. 69–107. DOI: 10.1007/978-3-642-20928-4\_3
6. Bokobza L. Natural rubber nanocomposites: A review // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, no. 1:12. DOI: 10.3390/nano9010012
7. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 21. – P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022
8. Possibilities of carbon black recovery from waste tyre pyrolysis to be used as additive in rubber goods -a review / N. Cardona, F. Campuzano, M. Betancur, L. Jaramillo, J.D. Martínez // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 437: 012012. DOI: 10.1088/1757-899x/437/1/012012
9. Upgrading pyrolytic carbon-blacks (CBp) from end-of-life tires: Characteristics and modification methodologies / J. Yu, J. Xu, Z. Li, W. He, J. Huang, J. Xu, G. Li // *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 14, no. 2:19. DOI: 10.1007/s11783-019-1198-0
10. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375–397.
11. Dolmatov V.Yu. Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnologies in Russia*. – 2009. – Vol. 14, no. 9–10. – P. 556–575. DOI: 10.1134/S199507800909002X
12. Kharisov B.I., Kharissova O.V. *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications* // Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. – 790 p. DOI: 10.1007/978-3-030-03505-1
13. Влияние 1d и 2d наночастиц углерода на структуру и свойства низкомолекулярных бутадиен-нитрильных эластомеров / А.Ю. Неверовская, Ж.А. Отвалко, А.А. Возняковский [и др.] // *Известия СПбТИ(ТУ)*. – 2019. – № 48(74). – С. 3–8.

## Acknowledgment

This work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 19-08-00725) and within the framework of the state budgetary theme (registration number АААА-А20-120022590044-7).

14. Voznyakovskiy A.P., Krutov S.M. Facile synthesis of graphene, as the first step toward new generation superhard materials obtaining // *19th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry*. – Porto Seguro, 2017. – P. 329–331.
15. Влияние добавок углеродных нанотрубок и оксидных нановолокон на механические свойства композита на основе алюминия / А.В. Алексеев, М.А. Есиков, В.И. Мали [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2019. – Т. 14, № 4. – С. 416–426.
16. Preparation and transport properties of oriented buckypapers with single walled carbon nanotubes / N.P. Stepina, M.S. Galkov, M.R. Predtechenskiy, A.E. Bezrodny, V.V. Kirienko, A.V. Dvurechenskii // *Modern Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 5, no. 1. – P. 21–26. DOI: 10.3897/j.moem.5.1.39452
17. Oman S., Nagode M. Observation of the relation between uniaxial creep and stress relaxation of filled rubber // *Materials and Design*. – 2014. – Vol. 60. – P. 451–457. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.036
18. Wang S., Chester S.A. Experimental characterization and continuum modeling of inelasticity in filled rubber-like materials// *International Journal of Solids and Structures*. – 2018. – Vol. 136–137. – P. 125–136. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2017.12.010
19. Guo Q., Zairi F., Guo X. A thermo-viscoelastic-damage constitutive model for cyclically loaded rubbers. Part II: Experimental studies and parameter identification // *International Journal of Plasticity*. – 2018. – Vol. 101. – P. 58–73. DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.10.009
20. Netzker C., Hüsni D., Kaliske M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber // *International Journal of Solids and Structures*. – 2010. – Vol. 47. – P. 2371–2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026
21. Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber / G. Marckmann, G. Chagnon, M. Le Saux, P. Charrier // *International Journal of Solids and Structures*. – 2016. – Vol. 97–98. – P. 554–565. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028
22. Influence of modified natural rubber on properties of natural rubber-carbon nanotube composites / Y. Nakaramontri, C. Nakason, C. Kummerlöwe, N. Vennemann // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2015 – Vol. 88, no. 2. – P. 199–218. DOI: 10.5254/rct.14.85949
23. Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites / K.A. Mokhireva, A.L. Svistkov, V.N. Solodko, L.A. Komar, K.W. Stöckelhuber // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol. 59. – P. 46–54. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.007
24. A predictive model for the hysteretic and damage behavior of rubberlike materials / D. De Tommasi, G. Puglisi, E. Toma, F. Trentadue // *Journal of Rheology*. – 2019. – Vol. 63, no. 1. – P. 1–10. DOI: 10.1122/1.5049798
25. Tauheed F., Sarangi S. Damage-induced stress-softening and viscoelasticity of limited elastic materials// *Mechanics of Time-Dependent Materials*. – 2014. – Vol. 18, no. 3. – P. 493–525. DOI: 10.1007/s11043-014-9239-3

26. A thermodynamically consistent phenomenological model of the anisotropic Mullins effect / M. Itskov, A. Ehret, R. Kazakevičiūtė-Makovska, G. Weinhold // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*. – 2010. – Vol. 90, no. 5. – P. 370–386. DOI: 10.1002/zamm.200900279

27. Muliana A., Rajagopal K.R., Tscharnuter D. A nonlinear integral model for describing responses of viscoelastic solid // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol. 58. – P. 146–156. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2014.12.026

28. Reese S., Govindjee, S. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects// *International Journal of Solids and*

*Structures*. – 1998. – Vol. 35, no. 26-27. – P. 3455–3482. DOI: 10.1016/S0020-7683(97)00217-5

29. Large strain rate-dependent response of elastomers at different strain rates: convolution integral vs. internal variable formulation / J.-C. Petiteau, E. Verron, R. Othman, H. Sourne, J.-F. Sigrist, G. Barras // *Mechanic of Time-Dependent Material*. – 2012. – Vol. 17, no. 3. – P. 349–367. DOI: 10.1007/s11043-012-9188-7

30. Lee E.H. Elastic–plastic deformation at finite strain // *Journal of Applied Mechanics*. – 1969. – Vol. 35, no. 1. – P. 1–6. DOI: 10.1115/1.3564580

## References

1. Mullins, L. Softening of Rubber by Deformation, 1969, *Rubber Chemistry and Technology*, 42 (1), pp. 339-362. DOI: 10.5254/1.3539210

2. Mokhireva, K.A., Svistkov, A.L. A new approach to describe the elastic behavior of filled rubber-like materials under complex uniaxial loading, 2020, *International Journal of Solids and Structures*, 202, pp. 816-821. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2020.07.005

3. Diaz, R., Diani, J., Gilormini, P. Physical interpretation of the Mullins softening in a carbon-black filled SBR, 2014, *Polymer*, 55 (19), pp. 4942-4947. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.020

4. Diani, J., Fayolle, B., Gilormini, P. A review on the Mullins effect, 2009, *European Polymer Journal*, 45 (3), pp. 601-612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017

5. Visakh, P., Thomas, S., Chandra, A., Mathew, A. (2013) Nanocomposites: Latest Trends and Concepts. *Advances in Elastomers II. Advanced Structured Materials* (eds. Ponnammma, D., Maria, H.J., Chandra, A.K., Thomas, S. Rubber), Berlin: Springer, pp. 69–107. DOI:10.1007/978-3-642-20928-4\_3

6. Bokobza, L. Natural rubber nanocomposites: A review, 2019, *Nanomaterials*, 9 (1): 12. DOI: 10.3390/nano9010012

7. Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J., Lee, W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21, pp. 11-25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022

8. Cardona, N., Campuzano, F., Betancur, M., Jaramillo, L., Martínez, J.D. Possibilities of carbon black recovery from waste tyre pyrolysis to be used as additive in rubber goods -a review, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 437: 012012. DOI: 10.1088/1757-899x/437/1/012012

9. Yu, J., Xu, J., Li, Z. He, W., Huang, J., Xu, J., Li, G. Upgrading pyrolytic carbon-blacks (CBp) from end-of-life tires: Characteristics and modification methodologies, *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2020, 14 (2): 19. DOI: 10.1007/s11783-019-1198-0

10. Dolmatov, V.Yu. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications, *Russian Chemical Reviews*, 2007, 76 (4), pp. 339-360. DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643

11. Dolmatov, V.Yu. Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis, *Nanotechnologies in Russia*, 2009, 14 (9–10), pp. 556-575. DOI: 10.1134/S199507800909002X

12. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V. Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications. Cham, Springer Nature Switzerland AG, 2019, 790 p. DOI: 10.1007/978-3-030-03505-1

13. Neverovskaya, A.Yu., Otvalko, Ja.A., Voznyakovskii, A.A., Rytukyanen, E.A., Voznyakovskii, A.P. Effect of 1D and 2D nanocarbons on the structure and properties of low-molecular bu-

tadiene-nitril elastomers, *Bulletin of St PbsIT(TU)*, 2019, 48 (74), pp. 3-8. DOI: 10.36807/1998-9849-2019-48-74-3-8

14. Voznyakovskiy A.P., Krutov S. M. Facile synthesis of graphene, as the first step toward new generation superhard materials obtaining. *19th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry*. Porto Seguro, 2017, pp. 329-331.

15. Alekseev, A.V., Esikov M.A., Mali, V.I., Khassin, A.A., Predtechenskiy, M.R. Influence of Additives of Carbon Nanotubes and Oxide Nanofibers on Mechanical Properties of Aluminum Composite, *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 2019, 12 (4), pp. 416-426. DOI: 10.17516/1999-494X-0146

16. Stepina, N.P., Galkov, M.S., Predtechenskiy, M.R., Bezrodny, A.E., Kirienko, V.V., Dvurechenskii, A.V. Preparation and transport properties of oriented buckypapers with single walled carbon nanotubes, *Modern Electronic Materials*, 2019, 5 (1), pp. 21-26. DOI: 10.3897/j.moem.5.1.39452

17. Oman, S., Nagode, M. Observation of the relation between uniaxial creep and stress relaxation of filled rubber, *Materials and Design*, 2014, 60, pp. 451-457. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.036

18. Wang, S., Chester, S.A. Experimental characterization and continuum modeling of inelasticity in filled rubber-like materials, *International Journal of Solids and Structures*, 2018, 136-137, pp. 125-136. DOI:10.1016/j.ijsolstr.2017.12.010

19. Guo, Q., Zaïri, F., Guo, X. A thermo-viscoelastic-damage constitutive model for cyclically loaded rubbers. Part II: Experimental studies and parameter identification, *International Journal of Plasticity*, 2018, 101, pp. 58-73. DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.10.009

20. Netzker, C., Hüsnü, D., Kaliske, M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber, *International Journal of Solids and Structures*, 2010, 47, pp. 2371-2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026

21. Marckmann, G., Chagnon, G., Le Saux, M., Charrier, P. Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber, *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 97–98, pp. 554–565. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028

22. Nakaramontri, Y., Nakason, C., Kummerlöwe, C., Venne-mann, N. Influence of modified natural rubber on properties of natural rubber-carbon nanotube composites, *Rubber Chemistry and Technology*, 2015, 88 (2), pp. 199-218. DOI: 10.5254/rct.14.85949

23. Mokhireva, K.A., Svistkov, A.L., Solodko, V.N., Komar, L.A., Stöckelhuber, K.W. Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites, *Polymer Testing*, 2017, 59, pp. 46-54. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.007

24. De Tommasi, D., Puglisi, G., Toma, E., Trentadue, F. A predictive model for the hysteretic and damage behavior of rubber-like materials, *Journal of Rheology*, 2019, 63 (1), pp. 1-10. DOI:10.1122/1.5049798

25. Tauheed, F., Sarangi, S. Damage-induced stress-softening and viscoelasticity of limited elastic materials, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2014, 18 (3), pp. 493-525. DOI: 10.1007/s11043-014-9239-3
26. Itskov, M., Ehret, A., Kazakevičiūtė-Makovska, R., Weinhold, G. A thermodynamically consistent phenomenological model of the anisotropic Mullins effect, *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 2010, 90 (5), pp. 370-386. DOI: 10.1002/zamm.200900279
27. Muliana, A., Rajagopal, K.R., Tscharnuter, D. A nonlinear integral model for describing responses of viscoelastic solid, *International Journal of Solids and Structures*, 2015, 58, pp. 146-156. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2014.12.026
28. Reese, S., Govindjee, S. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects, *International Journal of Solids and Structures*, 1998, 35 (26-27), pp. 3455–3482. DOI: 10.1016/S0020-7683(97)00217-5
29. Petiteau, J.-C., Verron, E., Othman, R., Sourne, H., Sigrüst, J.-F., Barras, G. Large strain rate-dependent response of elastomers at different strain rates: convolution integral vs. internal variable formulations, *Mechanics of Time-Dependent Material*, 2012, 17 (3), pp. 349-367. DOI: 10.1007/s11043-012-9188-7
30. Lee E.H. Elastic–plastic deformation at finite strain, *Journal of Applied Mechanics*, 1969, 35 (1), pp. 1-6. DOI: 10.1115/1.3564580