



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 2, 2019

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<http://vestnik.pstu.ru/mechanics/about/inf/>



DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.16

УДК 539.3:539.4: 539.422.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЯЖЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

А.К. Соколов, О.К. Гаришин, А.Л. Свистков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

### О СТАТЬЕ

Получена: 10 октября 2018 г.  
Принята: 22 марта 2019 г.  
Опубликована: 28 июня 2019 г.

#### Ключевые слова:

появление наноповреждений, нанокомпозит, конечные деформации, вычислительное моделирование, метод конечных элементов, критерий разрушения, эластомер, наполнитель, включения, нанотяжи.

### АННОТАЦИЯ

Наполнение каучуков активными наполнителями существенно улучшает их прочностные и деформационные свойства. Одно из возможных объяснений этого явления представлено в данной статье. В основе его лежит известный факт, что при больших деформациях наполненного эластомера связующее в зазорах между близко расположенными частицами наполнителя находится в напряженно-деформированном состоянии, близком к одноосному растяжению. При этом большая часть полимерных цепей оказывается ориентированной вдоль оси, связывающей центры включений. В работе высказано предположение, что прочность матрицы в таком состоянии (за счет ориентации) должна быть более высокой по сравнению с другими возможными состояниями с той же самой интенсивностью деформаций. Для учета этого эффекта был разработан соответствующий прочностной критерий.

В работе представлены результаты компьютерного моделирования особенностей разрушения эластомерного связующего около двух абсолютно твердых сферических включений. Для описания свойств эластомерной матрицы использована модель несжимаемого гиперупругого материала, свойства которого заданы неогуковым потенциалом. В рамках компьютерных экспериментов показано, что при деформировании такой системы разрывы связующего должны появляться не в зазоре между частицами наполнителя, а на некотором от него удалении. Упругая связь между включениями сохранится. Между частицами образуется полимерный тяж (полимерное волокно), способный выдерживать более высокие растягивающие нагрузки.

Известно, что около частиц наполнителя могут формироваться слои с другими физико-механическими свойствами. Для оценки возможного влияния таких слоев получены решения задач, в которых матрица в зазорах между частицами наполнителя имеет более высокий модуль. Установлено, что этот фактор практически не сказывается на процессе возникновения и формирования тяжей.

© ПНИПУ

© Соколов Александр Константинович – аспирант, e-mail: [aleksandr\\_sokol@mail.ru](mailto:aleksandr_sokol@mail.ru), ID: [0000-0001-7684-0557](https://orcid.org/0000-0001-7684-0557)  
Гаришин Олег Константинович – д.ф.-м.н., с.н.с., e-mail: [gar@icmm.ru](mailto:gar@icmm.ru), ID: [0000-0001-7384-7366](https://orcid.org/0000-0001-7384-7366)  
Свистков Александр Львович – д.ф.-м.н., с.н.с., e-mail: [svistkov@icmm.ru](mailto:svistkov@icmm.ru), ID: [0000-0002-4754-5214](https://orcid.org/0000-0002-4754-5214)

Alexander K. Sokolov – PhD Student, e-mail: [aleksandr\\_sokol@mail.ru](mailto:aleksandr_sokol@mail.ru), ID: [0000-0001-7684-0557](https://orcid.org/0000-0001-7684-0557)  
Oleg K. Garishin – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: [gar@icmm.ru](mailto:gar@icmm.ru), ID: [0000-0001-7384-7366](https://orcid.org/0000-0001-7384-7366)  
Alexander L. Svistkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, 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)

## MODELING OF STRANDS FORMATION IN ELASTOMERIC COMPOSITES

A.K. Sokolov, O.K. Garishin, A.L. Svistkov

Institute of Continuous Media Mechanics Ural Branch of Russian Academy of Science,  
Perm, Russian Federation

### ARTICLE INFO

Received: 10 October 2018

Accepted: 22 March 2019

Published: 28 June 2019

#### Keywords:

damage generation, nanocomposite, finite deformations, computational modeling, fracture criterion, elastomer, filler, nanoparticles.

### ABSTRACT

Filling of rubbers with active fillers significantly improves their strength and deformation properties. One of the possible explanations of this phenomenon is presented in this article. It is based on a well-known fact that for large deformations of the elastomer binder filled in the gaps between neighboring filler particles is in the stress-strain state close to uniaxial tension. In this case, most of the polymer chains are oriented along the axis connecting the centers of inclusions. The paper suggests that the strength of the matrix in such a state (due to orientation) should be higher in comparison with other possible states with the same strain intensity. An adequate strength criterion was developed to account for this effect.

The results of simulating the elastomeric binder destruction around two absolutely solid spherical inclusions are presented. A model of an incompressible hyperelastic material whose properties are given by a neo-Hookean potential was used to describe the properties of an elastomeric matrix. In the framework of computer experiments it was shown that when the system is deformed, the binder breaks should appear not in the gap between the filler particles, but at some distance from it. The elastic bond between the inclusions remains. A polymeric fiber (nanstrand) is formed between the inclusions, capable of withstanding higher tensile loads.

It is known that layers with other physical-mechanical properties can be formed near the filler particles. Solutions are obtained for the problems in which the matrix in the gaps between the filler particles has a higher modulus to evaluate the possible influence of such layers. It is that this factor has virtually no effect on the emergence and formation of strands.

© PNRPU

### Введение

С начала XX века известно, что наполнение каучуков (эластомерных материалов) техническим углеродом (20–30 % по объему) существенно улучшает многие их эксплуатационные свойства: повышает жесткость, увеличивает разрывные усилия в 5–15 раз, а предельные деформации в 2–4 раза. В настоящее время продолжают интенсивно проводиться исследования механических свойств эластомерных нанокомпозитов в зависимости от вида наполнителя, его концентрации и технологии изготовления. Примером могут служить работы, связанные с изучением свойств эластомеров, заполненных такими наполнителями, как сажа, углеродные нанотрубки, наноалмазы, различные минеральные частицы (монтмориллонит, палыгорскит, шунгит и т.д.) [1–8]. Одновременно с экспериментальными ведутся и теоретические исследования по структурному моделированию физико-механических свойств материалов с учетом особенностей внутреннего строения и процессов на микро- и наномасштабе [9–15] и др.

Важной особенностью эластомерных композитов является изменение их свойств в результате предварительного деформирования (эффект Маллинза) [16–20]. Этот эффект может оказывать значительное влияние на поведение изделий из наполненного эластомера [21]. На сегодняшний день эффект Маллинза является объектом интенсивного теоретического и экспериментального

изучения. В литературе до сих пор нет единого устойчивого мнения о его природе. Чаще всего этот эффект связывают с развитием поврежденности материала.

Однако, несмотря на несомненный прогресс в анализе возможных механизмов формирования свойств нанонаполненных эластомеров, еще остается ряд до сих пор нерешенных вопросов. Объяснить повышение прочности и появление анизотропных свойств после первого деформирования можно существованием микро- и нановолокон (тяжей). Наличие таких образований подтверждается экспериментально [22–27]. В работе [28] на основе экспериментальных исследований структуры наполненных техническим углеродом резин (использовалась электронная микротомография) и компьютерного моделирования показано, что при макродеформациях до 15 % микродеформации матрицы в зонах между агломератами частиц сажи могут достигать 100 и более процентов. Исследования наноструктуры наполненных каучуков в растянутом (вплоть до предразрывного) состоянии методами атомно-силовой микроскопии [29, 30] подтвердили наличие таких образований. Томограммы микроструктуры резины (электронная микроскопия), полученные в работе [31], также показывают и тяжи, и соединяемые ими агрегаты из сажевых частиц.

В данной работе рассматривается одна из возможных гипотез, объясняющая эффект повышения прочности наполненного эластомера.

### 1. Критерий возникновения микрповреждений в наполненных эластомерах

Целью исследования является проведение вычислительного эксперимента, с помощью которого анализируется разумность гипотезы, что в зазорах между близко расположенными частицами наполнителя эластомерная матрица при деформировании материала способна выдерживать очень высокие нагрузки. Происходить это может по следующей причине. В ненагруженном состоянии полимерные цепи свернуты в клубки. При растяжении материала в одном направлении полимерные цепи разворачиваются и ориентируются вдоль оси действующей нагрузки. Возникает состояние эластомерного материала, в котором произошла ориентация большинства цепей в одном направлении. В случае частично кристаллизующегося полимера в таких областях будут возникать кристаллиты (зоны повышенной жесткости с упорядоченно уложенными молекулярными цепочками, в которых межмолекулярные силы связывают их в жесткое образование). Если же полимер рассматривается как некристаллизующийся эластомер, то жестких надмолекулярных образований в нем не возникает. Тем не менее есть все основания считать, что преимущественная ориентация полимерных цепей вдоль одной общей оси дает эластомерной матрице способность выдерживать более высокую нагрузку в направлении ориентации, чем в других нагруженных состояниях с той же самой интенсивностью деформаций.

Для того чтобы количественно определять момент появления повреждения в эластомерном композите с учетом этого фактора, необходим соответствующий прочностной критерий. Мы предлагаем использовать новый критерий прочности в виде следующего условия: в рассматриваемой точке материала не может произойти разрушение, если выполняется неравенство

$$f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \alpha \left( \sum_{i=1}^3 \lambda_i^{-2} - 3 \right) + \beta \left| \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \ln \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right| + \gamma p < 1, \quad (1)$$

где  $\lambda_i$  – кратность удлинений;  $p$  – среднее напряжение (первый инвариант тензора напряжений Коши, деленный на 3).

Деформационный критерий прочности содержит две безразмерные  $\alpha$ ,  $\beta$  и одну размерную  $\gamma$  константы, определяющие прочностные свойства материала. Их значения можно подобрать из экспериментов. Первое слагаемое дает ненулевой вклад в критерий (1) при любом деформированном состоянии материала. Второе слагаемое при одноосном растяжении материала равно нулю. При других видах напряженно-деформированного состояния оно дает дополнительный положительный вклад в функцию  $f$ . При этом добавка может быть весьма значительной, если значение параметра  $\beta$  достаточно велико. Третье слагаемое учитывает тот факт, что при всестороннем сжатии материала повреждениям появиться значительно труднее.

На рис. 1 представлена карта распределения значений  $f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$  для несжимаемой среды (то есть случай, когда  $\lambda_3 = (\lambda_1 \lambda_2)^{-1}$  однозначно определяется через  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Область, где выполняется условие  $f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) < 1$  (разрушение невозможно), показана серым цветом. Зоны, где  $f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) > 1$  (разрушение должно произойти), заштрихованы (рис. 1, а). Три сплошные линии на рисунке соответствуют одноосному растяжению по каждой из главных осей. Карта построена для следующих значений констант:  $\alpha = 0,25$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\gamma = 0$ , которые были использованы в дальнейшем для вычислительного моделирования. Из анализа этой карты видно, что при одноосном растяжении материала можно его деформировать до очень больших значений. В других видах напряженно-деформированного состояния разрушение начнется при существенно меньших деформациях.

Главная особенность предлагаемого критерия состоит в том, что при одноосном растяжении значение функции  $f$  минимально по сравнению с другими видами напряженно-деформированного состояния (рис. 1, б) при одних и тех же значениях инварианта тензора деформации  $I = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2}$  и величине среднего напряжения  $p$ .

Наиболее важным в механике композиционных материалов является анализ парного взаимодействия близкорасположенных включений (рис. 2) [32, 33]. Целью вычислительного эксперимента является определение условия появления повреждений около пары включений, нагруженных силами, приложенными к центрам частиц и действующими в противоположных направлениях вдоль оси, соединяющей центры частиц.

В рассматриваемой задаче использованы следующие геометрические соотношения. Вычисления осуществлены для цилиндрической ячейки, в которой размещалась пара жестких сфер радиусом  $R$ . Включения располагались на оси симметрии на расстоянии  $\delta_0$  друг от друга. Высота цилиндра и диаметр цилиндрической ячейки задавались равными  $15R$ . Таким образом, обеспечивалось условие отсутствия влияния удаленных границ на напряженно-деформированное состояние вокруг данной пары. Внешние границы структурной ячейки считались свободными от напряжений. Нагружение системы производили за счет раздвигания сфер вдоль межцентровой оси на заданное расстояние  $\delta$ . В качестве меры, характеризующей макроскопические деформации при парном взаимодействии включений, использована величина  $\lambda = (\delta + 2R) / (\delta_0 + 2R)$ .

Все приводимые в данной работе расчеты показаны для случая, когда начальный зазор между частицами  $\delta_0$  равнялся  $0,4R$ . Выбор этого значения был сделан из тех соображений, что на данном расстоянии градиенты напряжений в зазоре еще не столь велики, чтобы создавать технические сложности при решении задачи, и в то же время «взаимное влияние» между частицами уже вполне достаточно для наших целей (моделирование

процесса возникновения микротяжей) [34]. При уменьшении величины зазора, при одинаковом растяжении

центров включений, значительно увеличиваются деформации в зазоре. Это означает, что в таком материале тяжи начнут формироваться раньше.

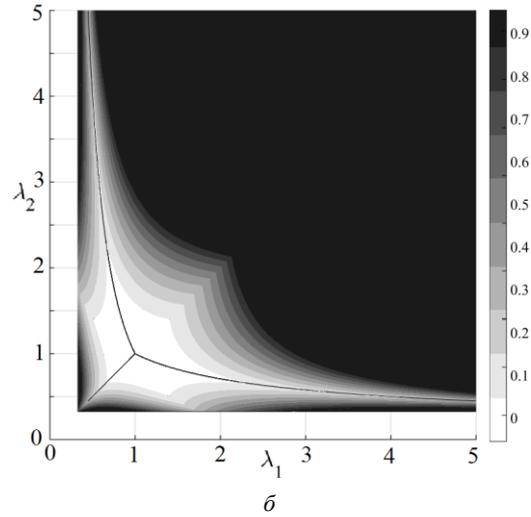
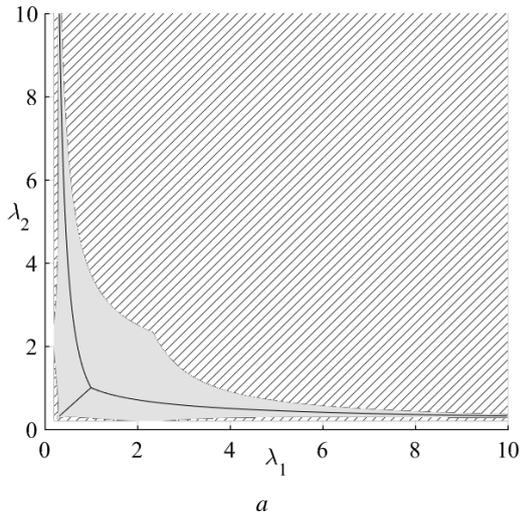


Рис. 1. Значение критерия  $f$ :  $a$  – иллюстрация карты состояний, в которых не появляются повреждения (область, закрашенная серым цветом), и состояний, где должны возникнуть микроразрывы (заштрихованные области);  $b$  – поле распределения значений параметра  $f$ . Сплошные линии соответствуют условию одноосного растяжения материала

Fig. 1. The value of the criterion  $f$ ;  $a$  – a map illustrating the states where no damages (shown in grey) occur and the states where microdamages should happen (shaded areas);  $b$  – Fields of distribution of parameter  $f$  values. Solid curves correspond to uniaxial tensile loading conditions

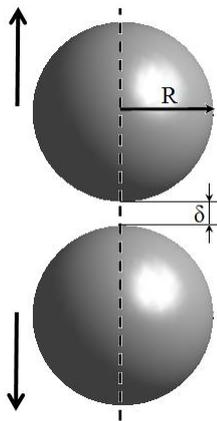


Рис. 2. Расчетная схема задачи о двух жестких сферических включениях в нелинейно-упругой матрице

Fig. 2. Calculation scheme of the problem of two rigid spherical inclusions in a nonlinear elastic matrix

Предполагалось, что адгезионная прочность контакта между дисперсной фазой и континуумом намного превышает прочность матрицы (отслоения исключены), то есть на границах «матрица – включение» задавалось условие полной адгезии. Жесткость частиц наполнителя в упрочняемых эластомерных композитах, как правило, намного выше, чем у матрицы. Поэтому упругий модуль сферических включений  $E_p$  задавали равным  $10^4 E_m$ , то есть включения при расчетах были практически недеформируемыми и неразрушаемыми. Повреждения могли возникать только в эластомере. Матрицу считали несжимаемой нелинейно-упругой средой. Ее механические свойства описывали с помощью потенциала Неогука:

$$w = \frac{E_m}{6} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (2)$$

Краевую нелинейно-упругую задачу решали методом конечных элементов в осесимметричной постановке.

## 2. Результаты вычислительного моделирования

Решение вышеописанной краевой задачи с применением часто употребляемых прочностных критериев (разрушение при превышении предельных значений таких инвариантов напряженно-деформированного состояния, как максимальные интенсивности напряжений или деформаций, главные напряжения или деформации, гидростатические напряжения) показало, что во всех этих случаях разрыв связующего должен происходить в зазоре между включениями, то есть никаких тяжей там появиться не может.

Иная картина наблюдается при использовании нового критерия. Компьютерное моделирование процесса развития локального повреждения производилось следующим образом. В процессе пошагового нагружения цилиндрической ячейки для каждого конечного элемента рассчитывалось значение  $f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ , и в случае  $f > 1$  его модуль уменьшался до близкого к нулю значения. Тем самым имитировалось «разрушение» этого элемента. Расчеты показали, что первоначальные разрывы матрицы происходят не в зазоре, а на некотором удалении от него. При этом дальнейший рост возникших повреждений при увеличении растягивающей внешней

нагрузки также не затрагивает центральную часть зазора. Вокруг него образуется «полая» кольцевая область.

На рис. 3 приведены изолинии значений параметра  $f$ , соответствующие следующим моментам формирования нанотяжа в материале: при  $\lambda = 2$  пара включений растянута, но повреждений в эластомере еще нет (рис. 3, а); при  $\lambda = 2,17$  возникают первичные повреждения в матрице (рис. 3, б); при  $\lambda = 2,34$  идет процесс формирования области разрушения в направлении, параллельном линии, соединяющей центры включений (рис. 3, в). Если продолжить моделирование процесса нагружения, то в итоге сформируется одноосно растянутый «тяж», соединяющий поверхности частиц наполнителя. Вокруг него находится область разрушенного связующего. Разрушенные области показаны на рис. 3 белым цветом.

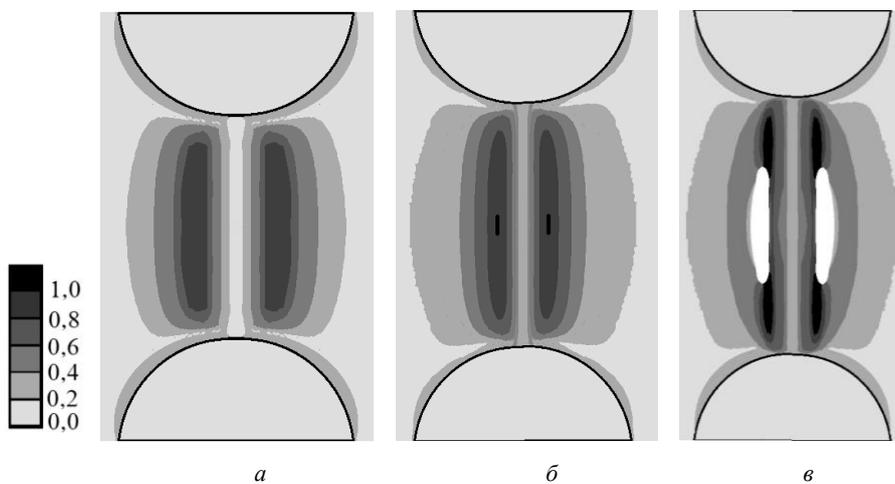


Рис. 3. Поля распределения значений параметра  $f$  в зазоре между частицами (однородная эластомерная матрица): (а)  $\lambda = 2$ ; (б)  $\lambda = 2,2$ ; (в)  $\lambda = 2,4$

Fig. 3. Fields of distribution of parameter  $f$  values in the gap between the particles (homogeneous elastomeric matrix): (a)  $\lambda = 2$ ; (b)  $\lambda = 2.2$ ; (c)  $\lambda = 2.4$

Для качественной оценки влияния этого фактора на процесс локального разрушения были проведены аналогичные модельные исследования для случая, когда полимер в зазоре неоднороден по механическим свойствам. Неогуковая матрица в зазоре состоит из кольцевых областей с увеличивающимися по мере приближения к центру жесткостями. Начальный модуль матрицы на оси симметрии в зазоре  $E_g$  послойно повышается от  $E_m$  до  $1,4E_m$ . Расчетная схема представлена на рис. 4.

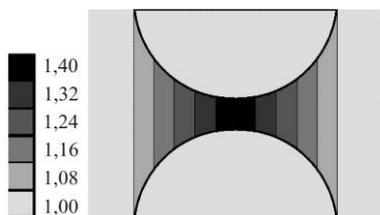


Рис. 4. Карты распределения начального модуля Юнга матрицы в зазоре  $E_g$  ( $E_g$  увеличивается до  $1,4 E_m$ )

Fig. 4. Maps of distribution of the initial Young's modulus of the matrix in the gap  $E_g$  ( $E_g$  increases to  $1.4 E_m$ )

Представленный выше вариант компьютерного исследования не учитывает ряд факторов, которые могут играть важную роль при формировании тяжей. На протяжении второй половины XX века было много высказываний и косвенных подтверждений особых свойств связующего около частиц наполнителя. В частности, высказана гипотеза, что свободные радикалы на сколах частиц технического углерода вызывают химическую реакцию, которая приводит к появлению на поверхности частиц слоя «связанного» полимера с повышенной жесткостью [35]. В результате химической реакции, идущей от поверхности частиц наполнителя, в таких слоях повышается количество сшивок между полимерными цепями. Все это способствует повышению жесткости материала матрицы вблизи частиц.

На рис. 5 приведены изолинии значений параметра  $f$  для этого случая. Для удобства сравнения результатов с вариантом для однородной матрицы (см. рис. 3) представлены ситуации для  $\lambda = 2,0$ ;  $2,2$  и  $2,4$ . Расчеты показали, что в этом случае процесс возникновения и роста локальной поврежденности протекает практически так же, как и для гомогенной матрицы. Толщины образовавшихся тяжей также оказались близки, то есть увеличение жесткости матрицы в зазоре частиц слабо сказывается на формировании тяжей.

Компьютерные эксперименты показали разумность гипотезы об особом характере развития внутренней поврежденности в дисперсно наполненных эластомерах. Наличие жестких и прочных частиц наполнителя способствует появлению и формированию нанотяжей в местах локальной концентрации микронапряжений (в зазорах между включениями). Эти микротяжи принимают на себя значительную часть несущей нагрузки материала, что препятствует быстрому «прорастанию» макроразрывов, как это происходит в чистом эластомере. Именно

это обстоятельство может служить одним из самых правдоподобных объяснений хорошо известного экспери-

ментального факта, что прочность и предельная деформативность эластомерных композитов может быть существенно выше, чем чистой матрицы.

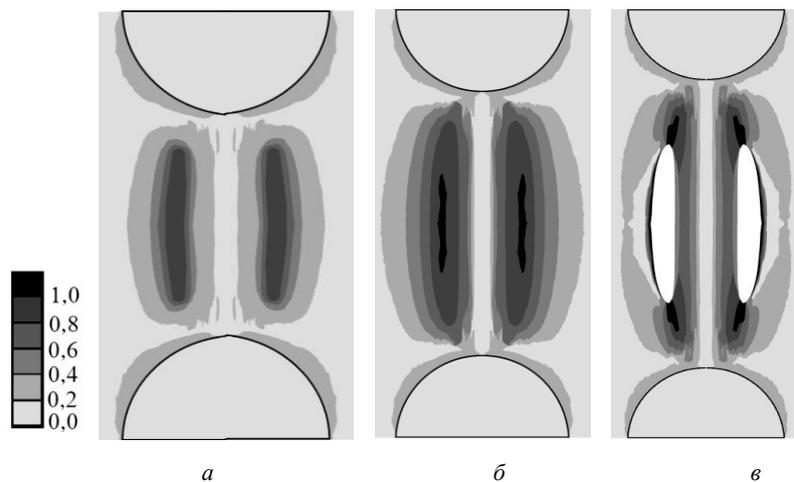


Рис. 5. Поля распределения значений параметра  $f$  в зазоре между частицами ( $E_g$  увеличивается до  $1,4 E_m$ ): (а)  $\lambda = 2$ ; (б)  $\lambda = 2,2$ ; (в)  $\lambda = 2,4$

Fig. 5. Fields of distribution of parameter  $f$  values in the gap between the particles ( $E_g$  is increased to  $1.4 E_m$ ): (a)  $\lambda = 2$ ; (b)  $\lambda = 2,2$ ; (c)  $\lambda = 2,4$

## Выводы

Предложен новый деформационный прочностной критерий, который позволяет описать механизм возникновения и развития структурной поврежденности в эластомерных нанокомпозитах. В основе его лежит известный факт, что при больших деформациях дисперсно наполненного эластомера связующее в зазорах между близко расположенными частицами наполнителя находится в напряженно-деформированном состоянии, близком к одноосному растяжению. При разработке критерия использована гипотеза, что при этом происходит переориентация полимерных молекул, и матрица в зазоре переходит в одноосно ориентированное состояние. В результате материал получает способность выдерживать более высокую нагрузку в направлении ориентации, чем в других нагруженных состояниях с той же самой интенсивностью деформаций.

Модельные расчеты показали, что такой подход позволяет теоретически описать процесс образования

локальных микрповреждений структуры в виде тяжей, соединяющих соседние близкорасположенные частицы наполнителя, и окружающих их микроразрывов.

Также была проверена гипотеза о влиянии повышенной жесткости материала матрицы в зазорах между включениями на образование микротяжей. Как показали расчеты, этот фактор практически не сказывается на процессе их возникновения и формирования.

## Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-08-00914).

## Acknowledgment

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 16-08-00914).

## Библиографический список

1. Rodgers B., Waddell W. Chapter 9: The science of rubber compounding // The Science and Technology of Rubber. – 2013. – P. 417–471.
2. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends / V. Jovanovich [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2013. – Vol. 45. – No. 1. – P.333–340.
3. Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components / H.H. Le [et al.] // Polymer. – 2015. – Vol. 73. – P. 111–121.
4. Hallousite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds / Y. Lvov [et al.] // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28. – No. 6. – P. 1227–1250.

5. 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 [et al.] // Polymer Testing. – 2017. – Vol. 59. – P. 46–54.
6. Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction / Q. He [et al.] // Polymer. – 2015. – Vol. 79. – P. 1–11.
7. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization / L. Huili [et al.] // Polymer. – 2017. – Vol. 108. – P. 38–49.

8. Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites / K.W. Stöckelhuber [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – No. 11. – P. 4366–4381. DOI: 10.1021/ma1026077
9. Garishin O.K., Moshev V.V. Structural rearrangement in dispersion-filled composites: influence on mechanical properties // *Polymer Science*. – 2005. – Vol. 47. – No. 4. – P. 403–408.
10. Reese S. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behavior of rubber-like polymers // *International Journal of Plasticity*. – 2003. – Vol. 19. – No. 7. – P. 909–940.
11. Österlöf R., Wentzel H., Kari L. An efficient method for obtaining the hyperelastic properties of filled elastomers in finite strain applications // *Polymer Testing*. – 2015. – Vol. 41. – P. 4454.
12. Modeling of dynamic-mechanical behavior of reinforced elastomers using a multiscale approach / I. Ivaneiko [et al.] // *Polymer*. – 2016. – Vol. 82. – P. 356–365.
13. Raghunath R., Juhre D., Klüppel M. A physically motivated model for filled elastomers including strain rate and amplitude dependency in finite viscoelasticity // *International Journal of Plasticity*. – 2016. – Vol. 78. – P. 223–241.
14. Plagge J., Klüppel M. A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency // *International Journal of Plasticity*. – 2017. – Vol. 89. – P. 173–196.
15. Svistkov A.L. A continuum-molecular model of oriented polymer region formation in elastomer nanocomposite // *Mechanics of Solids*. – 2010. – Vol. 45. – No. 4 – P. 562–574.
16. Патрикеев Г.А. Глава в книге // *Общая химическая технология* / под ред. Волковича. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1946. – С. 407.
17. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber // *J. of Rubber Research*. – 1947. – Vol. 16 – No. 12 – P. 245–289.
18. Mullins L., Tobin N.R. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to prescribe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // *Appl. Polym. Sci.* – 1965. – Vol. 9. – P. 2993–3005.
19. Mullins L. Engineering with rubber // *Rubber Chem. Technol.* – 1986. – Vol. 59. – No. 3. – P. G69–G83.
20. Diani J., Fayolle B, Gilormini P. A review on the Mullins effect // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45. – P. 601–612.
21. Проявление эффекта размягчения материала в изменении напряженно-деформированного состояния шины / А.К. Соколов [и др.] // *Вычислительная механика сплошных сред*. – 2016. – Т. 9, № 3. – С. 358–365.
22. Reichert W.F., Dietmar G., Duschl E.J. The double network, a model describing filled elastomers // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1216–1221.
23. Mechanism of Fatigue Crack Growth in Carbon Black Filled Natural Rubber / J.B. Le [et al.] // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – P. 5011–5017.
24. Atomic Force Microscopy of Mechanical Property of Natural Rubber / H. Watabe [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 44. – No. 7B. – P. 5393–5396.
25. 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. – P. 1260–1269.
26. X-ray computed  $\mu$ -tomography: a tool for the characterization fatigue defect population in a polychloroprene / Y. Marco [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2010. – Vol. 2. – P. 2131–2140.
27. Matos C.F., Galembeck F. Zarbin A.J.C. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes / natural rubber composites // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 4685–4695.
28. Mesoscopical mechanical analysis of filled elastomer with 3D-finite element analysis and transmission electron microtomography / K. Akutagava [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2008. – Vol. 81. – P. 182–189.
29. Morozov I.A., Lauke B., Heinrich G. Quantitative microstructural investigation of carbon-black-filled rubbers by AFM // *Rubber chemistry and technology*. – 2012. – Vol. 85. – P. 244–263.
30. Morozov I.A. Structural-Mechanical AFM Study of Surface Defects in Natural Rubber Vulcanizates // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – No. 16. – P. 5985–5992.
31. Three-dimensional imaging in polymer science: Its application to block copolymer morphologies and rubber composites / H. Dohi [et al.] // *Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 39. – No. 8. – P. 749–758.
32. Garishin O.C., Moshev V.V. Computer modeling of mechanical behavior of damageable particulate composites // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. – 1999. – Vol. 31. – P. 61–66.
33. Garishin O.C. Mathematical simulation of degradation processes in topologically disordered rubbery polymer networks // *Polymer Science*. – Ser. A. – 2001. – Vol. 43. – No. 8. – P. 892–898.
34. Гаришин О.К. Механические свойства и разрушение дисперсно наполненных эластомеров. Структурное моделирование. – Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing (LAP), 2012. – С. 286.
35. Гипотеза о роли свободных радикалов на поверхности наночастиц технического углерода в формировании механических свойств наполненного каучука / А.Л. Свистков [и др.] // *Физическая мезомеханика*. – 2016. – Т. 19, №. 5. – С. 84–93.

## References

1. Rodgers B., Waddel W. Chapter 9: The Science of Rubber Compounding. *The Science and Technology of Rubber*, 2013, pp. 417-471.
2. Jovanovich V. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Composites Part B: Engineering*, 2013, vol.45, no. 1, pp. 333-340.
3. Le H.H. Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. *Polymer*, 2015, vol.73, pp.111-121.
4. Lvov Y. Hallowite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. *Advanced Materials*, 2016, vol.28, no. 6, pp.1227-1250.
5. Mokhireva K.A. 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, vol.59, pp. 46-54.
6. He Q. Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction. *Polymer*, 2015, vol.79, pp. 1-11.
7. Huili L. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization. *Polymer*, 2017, vol.108, pp. 38-49.

8. Stöckelhuber K.W. Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 11, pp. 4366-4381. DOI: 10.1021/ma1026077.
9. Garishin O.K., Moshev V.V. Structural rearrangement in dispersion-filled composites: influence on mechanical properties. *Polymer Science*, 2005, vol. 47, no. 4, pp.403-408.
10. Reese S. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behavior of rubber-like polymers. *International Journal of Plasticity*, 2003, vol. 19, no.7, pp. 909-940.
11. Österlöf R., Wentzel H., Kari L. An efficient method for obtaining the hyperelastic properties of filled elastomers in finite strain applications. *Polymer Testing*, 2015, vol. 41, pp. 4454.
12. Ivaneiko I. Modeling of dynamic-mechanical behavior of reinforced elastomers using a multiscale approach. *Polymer*, 2016, vol.82, pp.356-365.
13. Raghunath R., Juhre D., Klüppel M. A physically motivated model for filled elastomers including strain rate and amplitude dependency in finite viscoelasticity. *International Journal of Plasticity*, 2016, vol. 78, pp. 223-241.
14. Plagge J., Klüppel M. A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency. *International Journal of Plasticity*, 2017, vol. 89, pp. 173-196.
15. Svistkov A. L. A continuum-molecular model of oriented polymer region formation in elastomer nanocomposite. *Mechanics of solids*, 2010, vol. 45, no. 4, pp. 562-574.
16. Patrikeev G.A. Glava v kn. Obshhaja himicheskaja tehnologija [General Chemical Engineer-ing]. *Moscow-Leningrad, Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe iz-datel'stvo himicheskoy literatury*, 1946, 407 p.
17. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber. *J. of Rubber Research*, 1947, vol. 16, no.12, pp. 245-289.
18. Mullins L., Tobin N.R. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to prescribe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber. *Appl. Polym. Sci*, 1965, vol. 9, pp. 2993-3005.
19. Mullins L. Engineering with rubber. *Rubber Chem. Technol*, 1986, vol. 59, no. 3, pp. G69-G83.
20. Diani J., Fayolle B, Gilormini P. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 2009, vol. 45, pp. 601-612.
21. Sokolov A.K. Proyavlenie ehffekta razmyagcheniya materiala v izmenenii napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya shiny [Stress softening effect on changes in the stress-strain state of a tyre]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnyh sred*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 358-365.
22. Reichert W.F., Dietmar G., Duschl E.J. The double network, a model describing filled elastomers. *Polymer*, 1993, vol. 34, no. 6, pp.1216-1221.
23. Le J.B. Mechanism of Fatigue Crack Growth in Carbon Black Filled Natural. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 5011-5017.
24. Watabe H. Atomic Force Microscopy of Mechanical Property of Natural. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 44, no. 7B, pp. 5393-5396.
25. 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.
26. X-ray computed  $\mu$ -tomography: a tool for the characterization fatigue defect population in a polychloroprene /Y. Marco [and etc.]// *Procedia Engineering*. – 2010. – Vol. 2. – pp. 2131-2140.
27. Matos C.F., Galembeck F., Zarbin A.J.C. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes natural rubber composites. *Carbon*, 2012, vol. 50, pp. 4685-4695.
28. Akutagava K. Mesoscopical mechanical analysis of filled elastomer with 3D-finite element analysis and transmission electron microtomography. *Rubber Chemistry and Technology*, 2008, vol. 81, pp. 182-189.
29. 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.
30. Morozov I.A. Structural-Mechanical AFM Study of Surface Defects in Natural Rubber Vulcanizates. *Macromolecules*, 2016, vol. 49. no. 16, pp. 5985-5992.
31. Dohi H. Three-dimensional imaging in polymer science: Its application to block copolymer morphologies and rubber composites. *Polymer Journal*, 2007, vol. 39, no. 8, pp. 749-758.
32. Garishin O.C., Moshev V.V. Computer modeling of mechanical behavior of damageable particulate composites. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1999, vol. 31, pp. 61-66.
33. Garishin O.C. Mathematical simulation of degradation processes in topologically disordered rubbery polymer networks. *Polymer Science, Ser. A*, 2001, vol. 43, no. 8, pp. 892-898.
34. Garishin O.K. Mekhanicheskie svoystva i razrushenie dispersno napolnennyh ehlastomerov. Strukturnoe modelirovanie [Mechanical properties and destruction of dispersely filled elastomers. Structural modeling]. *Germany, Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing (LAP)*, 2012, 286 p.
35. Svistkov A.L. Gipoteza o roli svobodnyh radikalov na poverhnosti nanochastic tekhnicheskogo ugleroda v formirovanii mekhanicheskikh svoystv napolnennogo kauchuka [Hypothesis on the freedom of radicals on the validity of nanotechnological technological carbon in the formation of mechanical qualities of a filled rubber]. *Fizicheskaya mezomekhanika (Physical mesomechanics)*, 2016, vol. 19, no. 5, pp. 84-93.