Кислицын В.Д., Свистков А.Л., Мохирева К.А., Шадрин В.В. Описание эффекта размягчения эластомерных композитов, наблюдаемого в экспериментах с возрастающей амплитудой деформирования // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 2. С. 126–132. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.12

Kislitsyn V.D., Svistkov A.L., Mokhireva K.A., Shadrin V.V. Description of the effect of softening in elastomeric composites observed in tests with increasing strain amplitude. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 2, pp. 126-132. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.12

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 2, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.12
УДК 539.3

ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТА РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАБЛЮДАЕМОГО В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ВОЗРАСТАЮЩЕЙ АМПЛИТУДОЙ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

В.Д. Кислицын, А.Л. Свистков, К.А. Мохирева, В.В. Шадрин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 30 ноября 2022 г.
Одобрена: 20 марта 2023 г.
Принята к публикации:
30 апреля 2023 г.

Ключевые слова:

вязкоупругость, конечные деформации, графен, полиуретан, эффект размягчения Маллинза, возрастающая амплитуда деформирования.

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты сложных одноосных механических испытаний с образцами полимерных нанокомпозитов, связующим которых является полиуретан на основе форполимера СКУ-ППЛ-2102. Данный эластомер является структурно-неоднородным материалом: в нем имеются твердые доменные структуры, благодаря которым материал можно рассматривать как нанокомпозит со сложным механическим поведением. Испытания были проведены с образцами полиуретана без наполнителя и полиуретана, наполненного малослойным графеном в количестве 0,5 массовых частей (м.ч. на 100 м.ч. матрицы). Были осуществлены эксперименты с возрастающими циклами деформирования и продолжительными временными остановками перед сменой направления движения захватов. Такие испытания позволяют отслеживать степень размягчения материала в ходе нагружения и рост диссипативных потерь при разных кратностях удлинений. Согласно полученным данным было установлено, что даже при низком содержании наполнителя механические свойства материала существенно изменяются. Также отметим, что при повторных деформированиях образцов материалов вязкоупругие свойства проявляются несущественно (т.е. «тренированные» материалы с определенной степенью точности можно считать упругими).

Для описания упругих свойств материала с учетом эффекта размягчения Маллинза использовался потенциал, в основу которого положено представление об эффективном поведении нагруженных полимерных цепей. Для описания вязкоупругого поведения рассмотренного нанокомпозита была использована ранее описанная термодинамическая модель. Эффект размягчения Маллинза учитывался как в упругом, так и в диссипативном слагаемых тензора напряжений Коши. И, согласно полученным данным, учет данного эффекта в модели оказывает большее влияние на диссипативное слагаемое тензора напряжений.

© ПНИПУ

© **Кислицын Василий Дмитриевич** – вед. инж., e-mail: kislitsyn.v@icmm.ru.
Свистков Александр Львович – д.ф.-м.н., зав. лаб., e-mail: svistkov@icmm.ru.
Мохирева Ксения Александровна – м.н.с., e-mail: lyadovaka@icmm.ru.
Шадрин Владимир Васильевич – вед. инж., e-mail: shadrin@icmm.ru.

Vasilii D. Kislitsyn – Leading Engineer, e-mail: kislitsyn.v@icmm.ru.
Aleksander L. Svistkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: svistkov@icmm.ru.
Kseniia A. Mokhireva – Junior Researcher, e-mail: lyadovaka@icmm.ru.
Vladimir V. Shadrin – Leading Engineer, e-mail: shadrin@icmm.ru.

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)

DESCRIPTION OF THE EFFECT OF SOFTENING IN ELASTOMERIC COMPOSITES OBSERVED IN TESTS WITH INCREASING STRAIN AMPLITUDE

V.D. Kislitsyn, A.L. Svistkov, K.A. Mokhireva, V.V. Shadrin

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 30 November 2022
Approved: 20 March 2023
Accepted for publication:
30 April 2023

Keywords:

viscoelasticity, finite strains, graphene, polyurethane, Mullins softening effect, increasing amplitude of deformation.

ABSTRACT

This paper presents the results of complex uniaxial mechanical tests conducted to study polymer nanocomposites with SKU-PPL-2102 prepolymer as a matrix. The unfilled elastomer is a structurally heterogeneous material – it has solid domain structures and therefore can be considered as a nanocomposite exhibiting complex mechanical behavior. Tests were carried out on the samples prepared of polyurethane without filler and with 0.5 phr of few-layer graphene filler under conditions of increasing deformation cycles and long time-delays between changes in the direction of gripper motion. These tests made it possible to monitor the degree of softening in the material subjected to loading and the increase of dissipative losses at different elongation ratios. It was found that, even at low filler content, the mechanical properties of the material changed significantly. In addition, note that the viscoelastic properties of the materials' samples manifest themselves insignificantly (i.e., the "trained" materials can be considered elastic with a certain degree of accuracy) during repeated deformations.

An elastic potential that is based on the notion of the effective behavior of loaded polymer chains was used to describe the elastic properties of the material taking into account the Mullins softening effect. The viscoelastic behavior of the nanocomposite under study was described in the framework of the previously described thermodynamic model. The Mullins softening effect was taken into account in both elastic and dissipative terms of the Cauchy stress tensor. The obtained data demonstrate that the consideration of this effect has a considerable effect on the dissipative component of the stress tensor.

© PNRPU

Введение

Одним из свойств, присущих эластомерам, является падение жесткости материала при повторных циклах нагружения. Данный эффект известен как эффект размягчения Маллинза [1], и в большей степени он проявляется в экспериментах с высоконаполненными композитами. На данный момент существуют различные подходы для описания эффекта Маллинза. Как отмечается в статьях [2; 3], было высказано много гипотез относительно природы данного явления. Тем не менее до сих пор нет единой теории, в полной мере объясняющей физические процессы, происходящие в материале.

В работе [4] было предложено рассматривать эффект Маллинза как явление повреждения материала, которое описывается скалярным параметром поврежденности. Таким образом, размягчение материала характеризуется умножением классической гиперупругой энергии деформации на уменьшающий параметр, представляющий уровень поврежденности. Данный подход развивался и использовался в других работах [5–7]. Были предложены и другие вариации использования параметра поврежденности материала. Например, в статье [8] был представлен более наглядный и простой способ учитывать поврежденность материала в зависимости от истории нагружения. Такой метод также получил развитие и представлен в статьях [9; 10]. В современных публикациях активно используется скалярный параметр поврежденности [11–14] или вводятся при построении упругих потенциалов другие скалярные параметры [15; 16] для описания эффекта размягчения.

Во многих статьях [15–23] подробно анализируется на основе идей статистической механики влияние микроскопического строения материала (строение полимерных сеток) на его макроскопические свойства. В работе [15] непрерывное распределение направлений полимерных цепочек в эластомере предложено моделировать дискретным распределением. Такое упрощение хоть и позволяет с удовлетворительной степенью точности описывать механическое поведение эластомеров, однако такие расчеты все еще несут вычислительные и иные трудности.

В итоге можно отметить, что в подавляющем большинстве современных публикаций [11–14] эффект размягчения рассматривается лишь в равновесной части тензора напряжений. В работе [3] предлагается учитывать эффект размягчения также в диссипативной части тензора напряжений, что основано на идеях микромеханики материалов. В предложенной нами феноменологической модели эффект Маллинза также рекомендуется учитывать в диссипативном слагаемом тензора напряжений, и при этом полученные соотношения имеют достаточно простой вид.

Вместе с этим современные дифференциальные модели вязкоупругости имеют существенный недостаток при моделировании больших деформаций: компонента тензора скоростей деформации, рассматриваемая вдоль оси нагружения, быстро уменьшается при увеличении

кратности удлинения материала при неизменной скорости деформирования. В нашем исследовании также будет рассмотрено применение математической модели поведения материала, изложенной в работе [24], для описания механического поведения полимерных композитов. Эта модель позволяет получить достаточно простые дифференциальные соотношения для диссипативного слагаемого тензора напряжений, которое не чувствительно к факту уменьшения компонент тензора скоростей деформации при деформировании образца даже при очень больших значениях кратностей удлинения.

1. Описание математической модели вязкоупругого поведения полимерных нанокомпозитов

Вывод основных уравнений происходит из интегральной формулировки закона сохранения энергии (первого начала термодинамики) и второго начала термодинамики в форме неравенства Клаузиса – Дюгема [24]. Для вязкоупругого материала в изотермическом случае массовая плотность свободной энергии Гельмгольца f записывается следующем виде:

$$f = f_{eq}\left(\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\right) + f_{dis} + \text{const}, \tag{1}$$

где $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ – кратности удлинения материала. Диссипативное слагаемое массовой плотности свободной энергии записывается в виде:

$$\boldsymbol{f_{dis}} = \int_{t_0}^{t} \mathbf{RAR}^{\mathrm{T}} \cdot \left(\dot{\mathbf{R}}\mathbf{A}\mathbf{R}^{\mathrm{T}} - \boldsymbol{b}\mathbf{R}\dot{\mathbf{U}}\mathbf{R}^{\mathrm{T}} + \mathbf{D}\right) \boldsymbol{dt}, \tag{2}$$

где $\mathbf{U}$ – правый тензор растяжений; $\mathbf{R}$ – тензор поворота, участвующий в полярном разложении градиента деформации $\mathbf{F} = \mathbf{RU}$. При таком виде массовой плотности свободной энергии можно получить, что тензор напряжений Коши будет являться суммой равновесного и диссипативного слагаемых:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\boldsymbol{eq}} + \mathbf{T}_{\boldsymbol{dis}}, \tag{3}$$

где

$$\mathbf{T}_{\boldsymbol{eq}} = \boldsymbol{\rho}\sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{\lambda_i} \frac{\partial \boldsymbol{f_{eq}}}{\partial \boldsymbol{\lambda_i}} \mathbf{n}_i \otimes \mathbf{n}_i, \quad \mathbf{T}_{\boldsymbol{dis}} = \boldsymbol{\rho}\mathbf{RAR}^{\mathrm{T}}. \tag{4}$$

Для тензора $\mathbf{A}$ в [24] получено уравнение эволюции во времени:

$$\dot{\mathbf{A}} + \frac{1}{\tau}\mathbf{A} = b\dot{\mathbf{U}}, \tag{5}$$

где b и τ – неотрицательные функции параметров состояния среды. Для описания диссипативных свойств эластомерных композитов в данной работе считалось, что b и τ зависят лишь от максимальной кратности удлинения среды.

Для моделирования упругих свойств был использован потенциал упругой энергии, который задается следующей формулой:

$$\boldsymbol{\rho f_{eq}} = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{c}_1\boldsymbol{c}_2\left(2\xi_i - \frac{\xi_i^2}{2} - \ln\left(\boldsymbol{c}_2 - \boldsymbol{c}_2\xi_i\right)\right), \tag{6}$$

где c_1 и c_2 – константы материала, $\xi_i = \lambda_i c_2^{-1}$ $(i = 1,2,3)$. В данной статье мы не будем отдельно останавливаться на получении такого вида потенциала свободной энергии, построенного на представлении об особенностях растяжения полимерных клубков в эластомерном материале. Эффективность молекулярных подходов к моделированию макроскопического поведения эластомеров подтверждена многими работами, например [25].

При таком виде потенциала формула для собственных значений σ_i^e $(i = 1,2,3)$ равновесной части тензора напряжений Коши $\mathbf{T}_{eq}$ принимает вид

$$\boldsymbol{\sigma_i^e} = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{c}_1\boldsymbol{c}_2\left(3\xi_i + \frac{\xi_i^3}{1-\xi_i}\right), \tag{7}$$

то есть

$$\boldsymbol{\sigma_i^e} = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{c}_1\left(3\boldsymbol{\lambda_i} + \frac{\boldsymbol{\lambda_i^3}}{\boldsymbol{c}_2(\boldsymbol{c}_2 - \boldsymbol{\lambda_i})}\right), \tag{8}$$

где p – множитель Лагранжа, полученный при учете в определяющих уравнениях условия механической несжимаемости материала, которое имеет вид

$$\xi_1\xi_2\xi_3 = \boldsymbol{c}_2^{-3}. \tag{9}$$

Начальный упругий модуль E будет вычисляться по следующей формуле:

$$\boldsymbol{E} = \frac{9}{2}\boldsymbol{c}_1 + \frac{9}{2\boldsymbol{c}_2(\boldsymbol{c}_2 - 1)} + \frac{3}{2\boldsymbol{c}_2\left(\boldsymbol{c}_2 - 1\right)^2}. \tag{10}$$

В приведенных выше формулах c_1 – коэффициент, пропорциональный количеству активно работающих полимерных цепочек в нанокомпозите. Константу c_2 можно представить в виде

$$\boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{c}_2^1 + \boldsymbol{c}_2^2 \ln\left(\boldsymbol{\lambda}_{\max}\right), \tag{11}$$

где $\lambda_{\max}$ – текущая максимальная кратность удлинения материала, c_2^1 и c_2^2 – материальные константы. Данная формула для упругой константы c_2 означает, что с ростом максимальной кратности удлинения происходит размягчение материала, связанное с разрывом полимерных цепей, причем процесс размягчения становится менее интенсивным при росте $\lambda_{\max}$.

2. Описание экспериментов с возрастающей амплитудой деформирования

Одним из видов экспериментов, дающих большее количество информации о материале, чем стандартные эксперименты на одноосное растяжение до разрыва образца, является циклическое деформирование материала с остановками при смене направления движения захватов. При данном виде механических испытаний образец сначала растягивают до заданной деформации, выдерживают при этой деформации заданное время, разгружают до исходного ненагруженного состояния, выдерживают заданное время. И затем аналогично циклически деформируют материал с выдержками по времени на каждом участке нагрузки и разгрузки. При этом деформация на каждом цикле растяжения задается большей на фиксированный шаг, чем на предыдущем цикле, а деформация на каждом цикле разгрузки задается прежней (табл. 1).

Таблица 1

Алгоритм деформирования образца в одноосном испытании с возрастающей амплитудой

Table 1

Algorithm of deformation of a specimen in a uniaxial test with increasing amplitude

Процесс деформирования	Предельное значение кратности удлинения	Скорость деформирования $\dot{\lambda}$, мин$^{-1}$	Продолжительность остановки захватов в конце цикла, мин
1. Нагрузка	$\max\lambda=1{,}5$	0,25	10
Разгрузка	$\min\lambda=1{,}0$	–0,25	10
2. Нагрузка	$\max\lambda=2{,}0$	0,25	10
Разгрузка	$\min\lambda=1{,}0$	–0,25	10
3. Нагрузка	$\max\lambda=2{,}5$	0,25	10
Разгрузка	$\min\lambda=1{,}0$	–0,25	10
4. Нагрузка	$\max\lambda=3{,}0$	0,25	10
Разгрузка	$\min\lambda=1{,}0$	–0,25	10
5. Нагрузка	$\max\lambda=3{,}5$	0,25	10
Разгрузка	$\min\lambda=1{,}0$	–0,25	10
6. Нагрузка	$\max\lambda=4{,}0$	0,25	Завершение эксперимента

Исследования проводилось с материалами, связующими которых выступал форполимер СКУ-ППЛ-2102. Он обладает высокой стойкостью к износу и используется в качестве матрицы литьевых композитов. Данный полиуретан интересен тем, что в нем имеются твердые доменные структуры, благодаря которым его можно рассматривать как нанокомпозит со сложным механическим поведением. В качестве наполнителя был использован малослойный графен, полученный из биополимера по СВС-технологии (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), разработанной в ФГУП НИИСК [26–28]. Согласно результатам исследований частица графена может включать в свое строение до пяти графеновых слоев, а ее линейные размеры варьируются в пределах от 10 до 30 мкм. Также отметим, что частицы малослойного графена не являются плоскими, а имеют объемную «чешуйчатую» структуру [27].

3. Построение теоретических кривых и сравнение с экспериментальными данными

При вычислительном моделировании считалось, что диссипативная часть тензора напряжений является ненулевой на каждом цикле деформирования, но только на этапе нагрузки и при таких кратностях удлинения, которые превышают максимальную кратность удлинения на предыдущем цикле. При нагрузке для кратностей удлинения меньших, чем максимальная кратность удлинения на предыдущем цикле, деформирование считалось полностью упругим. Это необходимо для того, чтобы эффект размягчения в диссипативной составляющей тензора напряжений Коши проявился наиболее ярко. На первом цикле деформирования диссипативная часть тензора напряжений Коши рассчитывалась на всем этапе нагрузки.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в несколько шагов. При вычислительном моделировании первоначально определялись константы упругого деформирования материалов. В табл. 2 приведены полученные значения констант c_1, c_2^1 и c_2^2.

Таблица 2

Значения констант c_1, c_2^1, c_2^2 для исследованных материалов

Table 2

Values of constants c_1, c_2^1, c_2^2 for studied materials

Материал	c_1	c_2^1	c_2^2
Полиуретан без наполнителя	0,85	1,25	2,30
Полиуретан, наполненный графеном (0,5 м.ч.)	0,75	1,33	2,49

После определения констант равновесной части тензора напряжений для каждого цикла деформирования определялись константы b и τ диссипативной части тензора напряжений. Для их определения для каждого цикла нагружения использовались следующие аппроксимирующие формулы:

$$b(\lambda_{\max})=b_1\lambda_{\max}^{-\varphi}+b_2\lambda_{\max}\left(\ln\left(\lambda_{\max}\right)-1\right)+b_3\left(\lambda_{\max}-1\right), \quad (12)$$

$$\tau\left(\lambda_{\max}\right)=\tau_1\left(\lambda_{\max}\left(\ln\left(\lambda_{\max}\right)+1\right)\right)^{\varphi}-\tau_2\left(\ln\left(\lambda_{\max}\right)\right)^{\tau_3}, \quad (13)$$

где φ – параметр, характеризующий степень наполнения материала, $\lambda_{\max}$ – максимальная кратность удлинения на предыдущем цикле деформирования; b_1, b_2, b_3 и τ_1, τ_2, τ_3 – материальные константы. В табл. 3 и табл. 4 приведены полученные значения этих материальных констант.

Таблица 3

Значения констант b_1, b_2, b_3
для исследованных материалов

Table 3

Values of constants b_1, b_2, b_3 for studied materials

Материал	b_1	b_2	b_3
Полиуретан без наполнителя	18,28	17,30	4,31
Полиуретан, наполненный графеном (0,5 м.ч.)	8,07	5,72	3,99

Таблица 4

Значения констант τ_1, τ_2, τ_3
для исследованных материалов

Table 4

Values of constants τ_1, τ_2, τ_3 for studied materials

Материал	τ_1	τ_2	τ_3
Полиуретан без наполнителя	1,99	1,55	0,50
Полиуретан, наполненный графеном (0,5 м.ч.)	0,76	1,57	1,41

Также полагалось, что после продолжительной остановки захватов после каждого этапа деформирования все диссипативные процессы в материале полностью прекращались. Таким образом, на этапе разгрузки деформирование также считалось полностью упругим. При этом пластические деформации не учитывались при вычислительном моделировании.

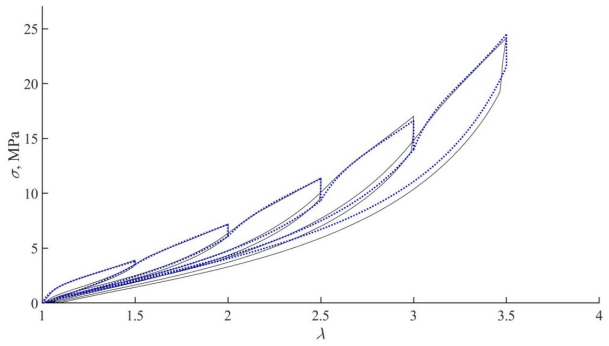


Рис. 1. Кривые нагружения ненаполненного полиуретана и теоретические кривые

Fig. 1. Loading curves of unfilled polyurethane and theoretical curves

Изложенные предположения позволили с удовлетворительной степенью точности описать механический эксперимент на сложное одноосное нагружение образца. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные и теоретические кривые нагружения для ненаполненного полиуретана и полиуретана, наполненного графеном в количестве 0,5 м.ч., соответственно.

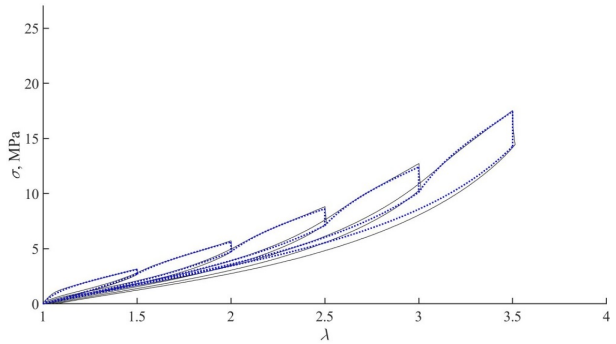


Рис. 2. Кривые нагружения полиуретана, наполненного графеном (0,5 м.ч.), и теоретические кривые

Fig. 2. Loading curves of polyurethane filled with graphene (0,5 phr) and theoretical curves

Сплошной черной линией обозначены кривые нагружения, полученные из эксперимента, а синей пунктирной линией – теоретические кривые.

Заключение

В определяющих уравнениях вязкоупругого поведения наполненных эластомерных материалов обычно не учитывают явление размягчения (эффект Маллинза) в диссипативной составляющей тензора напряжений Коши. В рамках данной работы было показано, что эффект размягчения Маллинза целесообразно учитывать не только в равновесной, но и в диссипативной частях тензора напряжений. Для того, чтобы эффект размягчения в диссипативной составляющей тензора напряжений Коши проявился наиболее ярко, полагалось отсутствие вязкоупругих процессов в уже размягченном материале при вычислительном моделировании. Даже при таком упрощении было получено совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными с удовлетворительной точностью.

Библиографический список

1. Mullins L. Effect of stretching on the properties of rubber // Rubber Chemistry and Technology. – 1948. – Vol. 21, no. 1. – P. 281–300. DOI: 10.5254/1.3546914

2. 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

3. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructurization / J. Plagge, A. Ricker, N.H. Kröger, P. Wriggers, M. Klüppel // International Journal of Engineering Science. – 2020. – Vol. 151. – P. 103291. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291

4. Simo, J.C. On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 1987. – Vol. 60, no. 2. – P. 153–173. DOI: 10.1016/0045-7825(87)90107-1

5. Miehe C. Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials // European journal of mechanics. A. Solids. – 1995. – Vol. 14, no. 5. – P. 697–720.

6. Miehe C., Keck J. Superimposed finite elastic–viscoelastic–plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation // Journal of

the Mechanics and Physics of Solids. – 2000. – Vol. 48, no. 2. – P. 323–365. DOI: 10.1016/S0022-5096(99)00017-4

7. On the relevance of Continuum Damage Mechanics as applied to the Mullins effect in elastomers / G. Chagnon, E. Verron, L. Gornet, G. Marckmann, P. Charrier // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2004. – Vol. 52, no. 7. – P. 1627–1650. DOI: 10.1016/j.jmps.2003.12.006

8. Ogden R.W., Roxburgh D.G. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1999. – Vol. 455, no. 1988. – P. 2861–2877. DOI: 10.1098/rspa.1999.0431

9. Dorfmann A., Ogden R.W. A pseudo-elastic model for loading, partial unloading and reloading of particle reinforced rubber // International Journal of Solids and Structures. – 2003. – Vol. 40, no. 11. – P. 2699–2714. DOI: 10.1016/S0020-7683(03)00089-1

10. Wrubleskiand E.G.M., Marczak R.J. A study on the inclusion of softening behavior in hyperelastic incompressible constitutive models // Constitutive Models for Rubbers IX. – 2015. – P. 81–85.

11. Modeling the Mullins effect in elastomers swollen by palm biodiesel / A. Andriyana, M.S. Loo, G. Chagnon, E. Verron, S.Y. Ch'ng // International Journal of Engineering Science. – 2015. – Vol. 95, no. 1. – P. 1–22. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2015.06.005

12. Fazekas B., Goda T.J. Constitutive modelling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // International Journal of Mechanical Sciences. – 2021. – Vol. 210, no. 1. – P. 1–17. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

13. Investigation on Mullins effect of rubber materials by spherical indentation method / M. Zhang, W. Xu, T. Wu, X. Zhang, H. Zhang, Z. Li, C. Zhang, H. Jiang, M. Chen // Forces in Mechanics. – 2021. – Vol. 4, no. 1. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.finmec.2021.100037

14. A physically-based damage model for soft elastomeric materials with anisotropic / Z.Y.X. Danming, Y. Tenghao, Y. Honghui, Q. Shaoxing, Y. Wei // International Journal of Solids and Structures. – 2019. – Vol. 176-177, no. 1. – P. 121–134. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2019.05.018

15. Устинов К.Б. О наведенной анизотропии механических свойств эластомеров // Известия Российской Академии Наук. Механика твердого тела. – 2019. – № 5. – С. 27–36. DOI: 10.1134/S0572329919050167

16. Cantournet S., Desmorat R., Besson J. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model // International Journal of Solids and Structures – 2019. – Vol. 46, no. 11–12. – P. 2255–2264. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025

17. Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect / D. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis, P. Rae, E.B. Orler, D. Wrobleski // Polymer. – 2005. – Vol. 46, no. 24. – P. 10989–10995. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.09.039

18. Diani J., Brieu M., Vacherand J.M. A damage directional constitutive model for Mullins effect with permanent set and induced anisotropy // European Journal of Mechanics. A/Solids. – 2006. – Vol. 25, no. 3. – P. 483–496. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2005.09.011

19. Pebdani M.H. Study Mullins effect of polyurethane reinforcement with halloysite nanotube by molecular dynamics simulation // Journal of Elastomers and Plastics. – 2022. – Vol. 54, no. 5. – P. 659–675. DOI: 10.1177/00952443211060407

20. Control of Mullins stress softening in silicone elastomer composites by rational design of fumed silica fillers / V. Allen, L. Chen, M. Englert, A. Moussaoui, W. Pisula // Composites Science and Technology. – 2021. – Vol. 214, no. 1. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108955

21. Qian D., Meng F. Modelling Mullins effect induced by chain delamination and reattachment // Polymer. – 2021. – Vol. 222, no. 1. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123608

22. Mechanical properties and Mullins effect in natural rubber reinforced by grafted carbon black / F. Wen, W. Li, H. Jianning, L. Cuiwen, P. Wenlong, X. Haotuo, L. Shenglin // Advances in Polymer Technology. – 2019. – Vol. 2019, no. 1. – P. 1–12. DOI: 10.1155/2019/4523696

23. Machado G., Chagnon G., Favier D. Theory and identification of a constitutive model of induced anisotropy by the Mullins effect // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2014. – Vol. 63, no. 1. – P. 29–39. DOI: 10.1016/j.jmps.2013.10.008

24. Determination of the inelastic behavior of viscoelastic materials using the new thermodynamic model / V.D. Kislitsyn, A.L. Svistkov, K.A. Mokhireva, V.V. Shadrin // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2627, – P. 030002. DOI: 10.1063/5.0119254

25. Verron E., Gros A. An equal force theory for network models of soft materials with arbitrary molecular weight distribution // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2017. – Vol. 106, no. 1. – P. 176–190. DOI: 10.1016/j.jmps.2017.05.018

26. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Osipov V.Yu. Structure and Paramagnetic Properties of Graphene Nanoplatelets Prepared from Biopolymers Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 61, no. 1. – P. 869–878. DOI: 10.1134/S0022476620050200

27. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, no. 4. – P. 657–671. DOI: 10.3390/nano12040657

28. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V. Phenomenological model of synthesis of fewlayer graphene (FLG) by the selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) method from biopolymers // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Vol. 30, no. 1. – P. 59–65. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1993831

References

1. Mullins, L. Effect of stretching on the properties of rubber, 1948, *Rubber Chemistry and Technology,* 21(1), pp. 281-300. doi: 10.5254/1.3546914

2. 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

3. Plagge J., Ricker A., Kröger N.H., Wriggers P., Klüppel M. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructurization, 2020, *International Journal of Engineering Science*, 151, p. 103291. doi: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291

4. Simo, J.C. On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects, 1987, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering,* 60(2), pp. 153-173. doi: 10.1016/0045-7825(87)90107-1

5. Miehe, C. Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials, 1995, *European journal of mechanics. A. Solids,* 14(5), pp. 697-720.

6. Miehe, C., Keck, J. Superimposed finite elastic–viscoelastic–plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation, 2000, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* 48(2), pp. 323-365. doi: 10.1016/S0022-5096(99)00017-4

7. Chagnon, G., Verron, E., Gornet, L., Marckmann, G., Charrier, P. On the relevance of Continuum Damage Mechanics as applied to the Mullins effect in elastomers, 2004, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* 52(7), pp. 1627-1650. doi: 10.1016/j.jmps.2003.12.006

8. Ogden, R.W., Roxburgh, D.G. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber, 1999, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences,* 455(1988), pp. 2861-2877. doi: 10.1098/rspa.1999.0431

9. Dorfmann, A., Ogden, R.W. A pseudo-elastic model for loading, partial unloading and reloading of particle reinforced rubber, 2003, *International Journal of Solids and Structures,* 40(11), pp. 2699-2714. doi: 10.1016/S0020-7683(03)00089-1

10. Wrubleskiand, E.G.M., Marczak, R.J. A study on the inclusion of softening behavior in hyperelastic incompressible constitutive models, 2015, *Constitutive Models for Rubbers IX,* pp. 81-85.

11. Andriyana, A., Loo, M.S., Chagnon, G., Verron, E., Ch'ng, S.Y., Modeling the Mullins effect in elastomers swollen by palm biodiesel, 2015, *International Journal of Engineering Science,* 95(1), pp. 1-22. doi: 10.1016/j.ijengsci.2015.06.005

12. Fazekas, B., Goda, T.J. Constitutive modelling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence, 2021, *International Journal of Mechanical Sciences,* 210(1), pp. 1-17. doi: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

13. Zhang, M., Xu, W., Wu, T., Zhang, X., Zhang, H., Li, Z., Zhang, C., Jiang, H., Chen, M. Investigation on Mullins effect of rubber materials by spherical indentation method, 2021, *Forces in Mechanics,* 4(1), pp. 1-7. doi: 10.1016/j.finmec.2021.100037

14. Danming, Z.,Y,X., Tenghao, Y., Honghui, Y., Shaoxing, Q., Wei, Y. A physically-based damage model for soft elastomeric materials with anisotropic, 2019, *International Journal of Solids and Structures,* 176-177(1), pp. 121-134. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2019.05.018

15. Ustinov K.B. O navedennoj anizotropii mehanicheskih svojstv jelastomerov [On the induced anisotropy of mechanical properties of elastomers]. *Mechanics of Solids*, 2019, No.5, pp.27-36. doi: 10.1134/S0572329919050167

16. Cantournet, S., Desmorat, R., Besson, J. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model, 2009, *International Journal of Solids and Structures,* 46(11-12), pp. 2255-2264. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025

17. Hanson, D., Hawley, M., Houlton, R., Chitanvis, K., Rae, P., Orler, E.B., Wrobleski, D. Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect, 2005, *Polymer,* 46(24), pp. 10989-10995. doi: 10.1016/j.polymer.2005.09.039

18. Diani, J., Brieu, M., Vacherand, J.M. A damage directional constitutive model for Mullins effect with permanent set and induced anisotropy, 2006, *European Journal of Mechanics. A/Solids,* 25(3), pp. 483-496. doi: 10.1016/j.euromechsol.2005.09.011

19. Pebdani, M.H. Study Mullins effect of polyurethane reinforcement with halloysite nanotube by molecular dynamics simulation, 2022, *Journal of Elastomers and Plastics,* 54(5), pp. 659-675. doi: 10.1177/00952443211060407

20. Allen, V., Chen, L., Englert, M., Moussaoui, A., Pisula, W. Control of Mullins stress softening in silicone elastomer composites by rational design of fumed silica fillers, 2021, *Composites Science and Technology,* 214(1), pp. 1-9. doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108955

21. Qian, D., Meng, F. Modelling Mullins effect induced by chain delamination and reattachment, 2021, *Polymer,* 222(1), pp. 1-8. doi: 10.1016/j.polymer.2021.123608

22. Wen, F., Li, W., Jianning, H., Cuiwen, L., Wenlong, P., Haotuo, X., Shenglin, L. Mechanical properties and Mullins effect in natural rubber reinforced by grafted carbon black, 2019, *Advances in Polymer Technology,* 2019(1), pp. 1-12. doi: 10.1155/2019/4523696

23. Machado, G., Chagnon, G., Favier, D. Theory and identification of a constitutive model of induced anisotropy by the Mullins effect**,** 2014, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 63 (1), pp. 29-39. doi: 10.1016/j.jmps.2013.10.008

24. Kislitsyn V.D., Svistkov A.L., Mokhireva K.A., Shadrin V.V. Determination of the inelastic be-havior of viscoelastic materials using the new thermodynamic model, 2019, *AIP Conference Proceedings*, 2627(1), p. 030002. DOI: 10.1063/5.0119254

25. Verron, E., Gros, A. An equal force theory for network models of soft materials with arbitrary molecular weight distribution**,** 2017, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 106 (1), pp. 176-190. doi: 10.1016/j.jmps.2017.05.018

26. Vozniakovskii, A.A., Vozniakovskii, A.P., Kidalov, S.V., Osipov, V.Yu. Structure and Paramagnetic Properties of Graphene Nanoplatelets Prepared from Biopolymers Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2020, *Journal of Structural Chemistry,* 61(5), pp. 869-878. doi: 10.1134/S0022476620050200

27. Vozniakovskii, A.A., Vozniakovskii, A.P., Kidalov, S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers, 2022, *Nanomaterials*, 12(4), pp. 657-671. doi: 10.3390/nano12040657

28. Vozniakovskii, A.A., Vozniakovskii, A.P., Kidalov, S.V. Phenomenological model of synthesis of fewlayer graphene (FLG) by the selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) method from biopolymers, 2022, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 30(1), pp. 59-65. doi: 10.1080/1536383X.2021.1993831

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы (рег. номер АААА-А20-120022590044-7).
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Financing. This study was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. AAAA-A20-120022590044-7).
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The contribution of the authors is equivalent.