

УДК 539.3:539.6

## О НАВЕДЕННОЙ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2019 г. К. Б. Устинов

*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*e-mail: ustinov@ipmnet.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

После доработки 16.10.2018 г.

Принята к публикации 18.10.2018 г.

Представлена модель эластомеров, нацеленная на комплексное описание деформационных и прочностных свойств, характерных для данного типа материалов: снижение жесткости при повторном растяжении (эффект Маллинза), упругий гистерезис и его анизотропию, появление наведенной прочностной анизотропии – уменьшение прочности при повторном растяжении в направлении, перпендикулярном к первичному растяжению. Модель основана на рассмотрении классического механизма изменения конфигураций полимерных молекул при деформировании и модификации структуры (главным образом за счет скольжения молекул по частицам включения), приводящей к увеличению длин полимерных цепочек в направлении растяжения за счет их сокращения в других направлениях, и позволяет без привлечения понятия “поврежденности” описать указанные характерные черты.

*Ключевые слова:* полимерные цепи, перестроение структуры, скольжение молекул, баланс масс, континуальная модель

**DOI:** 10.1134/S0572329919050167

**1. Введение.** Эластомеры, характеризуются способностью испытывать большие (до сотен процентов) деформации и возвращаться к исходному размеру по снятии нагрузки. Среди других присущих данной группе материалов свойств отметим снижения упругого модуля, наличие упругого гистерезиса и его уменьшение при повторных циклах нагружения (эффект Маллинза) [1–3], анизотропию данного эффекта (снижение модуля и уменьшение упругого гистерезиса более выражено при нагружении по направлениям близким к направлению нагружения первого цикла) [3], а также появляющуюся после нагружения анизотропию прочностных свойств (в первую очередь, трещиностойкости), проявляющуюся в снижении энергии разрушения при растяжении по нормали к первичному растяжению [4]. Указанные свойства наблюдаются для широкого круга эластомеров (натуральный каучук – в большей степени, стирол-бутадиеновые и силоксановые резины и др. – в меньшей степени) и становятся более выраженными при наличии частиц наполнителя, в качестве которого используют частицы с высокой поверхностной энергией – обычно, технический углерод, реже – кремнезем, применяемые для увеличения прочности, жесткости и износостойкости эластомеров.

Для объяснения усиливающего действия наполнителя и остального круга указанных явлений было предложено множество моделей, основанных на том, что в процессе деформирования в эластомерах происходит перестроение структуры [2, 5–22], выражающееся в скольжении полимерных цепочек по частицам наполнителя [5, 7, 9–11,

19], вытягивании их из областей, непосредственно прилегающих к наполнителю [16, 21], разрушении связей между полимерными молекулами и частицами наполнителя и образовании новых [6]. Благодаря данным механизмам предполагается выравнивание длин полимерных цепочек, ориентированных в направлении растяжения, и, как следствие, более равномерное перераспределение напряжений, приводящее к увеличению прочности. При разгрузке обратное перестроение не происходит, или происходит в меньшей степени, что и вызывает гистерезис, остаточные деформации и снижение модуля при повторном нагружении.

Роль скольжения полимерных молекул по частицам технического углерода особенно подчеркивалась Александровым и Лазуркиным [5], Данненбергом [9, 10]. В основе модели Ригби [12] лежит представление о том, что перераспределение длин полимерных цепочек происходит путем дискретных перескоков устойчивых положений контакта макромолекул полимера с частицами технического углерода. Данную идеологию можно рассматривать как более детальное рассмотрение скольжения.

Сходные идеи были заложены в модели Маллинза и Тобина [8], согласно которой эластомер может быть представлен состоящим из жесткой и мягкой фаз, а полимерные цепочки могут переходить из твердой фазы в мягкую в процессе растяжения. Модель получила развитие в работе [13]. В развитие этой идеи Свистковым и соавторами был явно введен трансмиссионный элемент, соответствующий переходу части материала в более мягкую фазу [20, 22].

Согласно модели Маркманна и соавторов [14] при растяжении перестроение структуры выражается в увеличении числа звеньев полимерных цепочек за счет сокращения количества (концентрации) цепочек при сохранении суммарного количества звеньев (баланс масс). В качестве механизмов, реализующих такое перераспределение, предполагался отрыв цепочек от частиц включения. Диани и соавторами [18] изотропная модель [14] была обобщена для учета анизотропии эффекта Маллинза введением предположения о независимости баланса масс по каждому из направлений. Маркманном и соавторами в последующей работе [23] была высказана идея о сохранении интегрального баланса масс по всем направлениям при индивидуальном, зависящем от деформированного состояния, перераспределении числа звеньев и количества цепочек по каждому направлению; однако при математической формулировке идея не была реализована.

Кроме моделей, основанных на концепции перестроения структуры, вероятно начиная с работы [24], большое распространение получили модели в духе теории накопления поврежденности, в основе которых лежит предположение о разрыве цепей (или их отрыве от частиц наполнителя), как причины упругого гистерезиса. Данные модели, обзор которых не входит в цели данной работы, позволяют достаточно хорошо описывать упругий гистерезис и даже его анизотропию, однако вступают в противоречие с рядом других наблюдаемых явлений:

– добавление наполнителя вызывает существенное увеличение не только упругого гистерезиса, но и прочности (для стирол-бутадиеновых резин предельные удлинения возрастают на 30%, а предельные усилия в 16 раз [4]); обрыв большего числа связей, если им обусловлены размягчение и гистерезис, должен был бы приводить к обратному эффекту;

– в эластомерах с наполнителем, проявляющих при первичном растяжении существенно большую жесткость, чем аналогичные ненаполненные эластомеры, при последующих циклах растяжения жесткость снижается до величин, характерных для ненаполненных эластомеров [2], при этом прочность эластомеров с наполнителем остается существенно больше, чем без них [4]; обрыв связей должен был бы приводить к аналогичному снижению прочности;

– отсутствие снижения прочности при повторном растяжении [2];

– снижение трещиностойкости при повторном растяжении в направлении, перпендикулярном первичному, а не в направлении, совпадающим с первичным; накопление повреждений должно было бы приводить к снижению прочности в направлении первичного растяжения;

– при внесении частиц бронзы, образующей с макромолекулами эластомеров весьма прочные контакты, явлений, подобных вызываемым частицами технического углерода, не происходит [12]; в то же время, уменьшение энергии связи полимерных молекул с частицами технического углерода путем предварительного нагрева последних приводит к увеличению прочности (максимального удлинения при разрыве) [9]; данные явления можно объяснить механизмом скольжения, но никак не обрывами связей;

– при набухании эластомеров под воздействием растворителей в случае, если образцы были предварительно подвержены одноосному растяжению наблюдается увеличение величины набухания в направлении предварительного растяжения и уменьшение в других направлениях при некотором уменьшении суммарного увеличения объема [2]; это свидетельствует о том, что изменение структуры в одном направлении происходит за счет противоположного изменения в других направлениях.

Следует однако заметить, что в ряде работ (например, [18]) для описания механизма структурного перестроения используется термин “поврежденность” (“damage”), что приводит к искажению смысла.

В настоящей работе будет рассмотрена модель достаточно общего вида, основанная на концепции деформирования полимерных цепочек, перестроения их структуры в процессе нагружения и не содержащая параметра “поврежденности”. Далее будет осуществлена конкретизация модели, содержащая минимальное количество функций, подлежащих определению. Простейший вариант модели с минимальным количеством параметров будет реализован для случая конечного числа цепочек различной ориентации.

**2. Модель.** В основе модели лежит традиционное представление о деформировании эластомера как совокупности изменения конфигураций полимерных цепочек, приводящей при отклонении от равновесной конфигурации уменьшению энтропии и, следовательно, к увеличению свободной энергии. Благодаря процессам изменения структуры молекулярных цепочек в процессе деформирования: скольжению их друг относительно друга, распутыванию и – что наиболее существенно – скольжению относительно частиц наполнителя, происходит перераспределение числа звеньев и относительной концентрации полимерных цепочек, ориентированных в различных направлениях, при общем сохранении суммарного числа звеньев (баланс масс).

Выражение для свободной энергии  $W_j$  индивидуальной полимерной  $j$ -той цепочки [25, 26] можно записать следующим образом

$$W_j = -TS_j \quad (2.1)$$

$$S_j = c - kN_j \left[ \frac{r_j}{lN_j} L^{-1} \left( \frac{r_j}{lN_j} \right) + \ln \left( L^{-1} \left( \frac{r_j}{lN_j} \right) / \sinh L^{-1} \left( \frac{r_j}{lN_j} \right) \right) \right] \quad (2.2)$$

Здесь  $T$  – абсолютная температура;  $S_j$  – энтропия  $j$ -той цепочки;  $k$  – постоянная Больцмана;  $r_j$  – расстояние между концами полимерной цепочки;  $N_j$  – число звеньев полимерной цепочки;  $l$  – длина звена;  $c$  – постоянная;  $L^{-1}$  – обратная функция Ланжевена,  $L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$ . Приблизительно обратную функцию Ланжевена можно представить как  $L^{-1}(x) \approx 3x + x^3/(1-x)$ . Выражение для силы, возникающей при из-

менении длины полимерной цепочки получается дифференцированием выражения для свободной энергии по величине  $r_j$

$$f_j = kT\sqrt{N_j}L^{-1}\left(\frac{r_j}{lN_j}\right) \quad (2.3)$$

Ненапряженное состояние соответствует среднестатистическому расстоянию между концами полимерной цепочки [25, 26]

$$r_{0j} = l\sqrt{N_j} \quad (2.4)$$

Подставляя (2.4) в (2.3) получаем

$$f_j = kT\sqrt{N_j}L^{-1}\left(\frac{\lambda_j}{\sqrt{N_j}}\right) \quad (2.5)$$

где  $\lambda_j = r_j/r_{0j}$  – относительное удлинение цепочки.

Свободная энергия элемента объема и истинные напряжения Коши в системе координат, связанной с главными осями, могут быть представлены как [27]

$$W = \frac{1}{4\pi} \int C_j(\theta) W_j(\theta) d\theta \quad (2.6)$$

$$\sigma_i = \Lambda_i \frac{\partial W}{\partial \Lambda_i} - p \quad (2.7)$$

где интегрирование осуществляется по всем возможным ориентациям;  $C_j(\theta)$  – плотность распределения полимерных цепей по объемному углу  $\theta$ ;  $\Lambda_i$  – удлинения в системе координат, связанной с главными осями;  $p$  – давление; неопределенность которого следует из условия несжимаемости

$$\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3 = 1 \quad (2.8)$$

Величина  $p$  для одноосного и двухосного растяжений находится из условия равенства нулю напряжения вдоль оси, вдоль которой нагрузка отсутствует.

Основу предлагаемого подхода составляет предположение, что в процессе деформирования числа звеньев в цепочках  $N_j(\theta)$  и концентрации цепочек  $C_j(\theta)$  не остаются постоянными, а являются функциями текущих состояний и всей истории деформирования с сохранением общего баланса масс

$$\int C_j(\theta) N_j(\theta) d\theta = \text{const} \quad (2.9)$$

при этом увеличение длины какой-либо цепочки может происходить как за счет сокращения концентрации цепочек данной пространственной ориентации, так и за счет сокращения концентраций и длин цепочек других пространственных ориентаций. Схематически процесс перераспределения длин полимерных цепочек представлен на рис. 1. Отметим, что возможность уменьшения длин полимерных цепочек, ориентированных в направлениях, отличных от направления растяжения, была заложена в модель [23], являющуюся обобщением модели [14] для анизотропного случая. Так же была высказана идея о сохранении общего баланса масс (2.9) [23], однако в окончательно сформулированной в указанной работе математической модели изменение длин цепочек рассматривалось по отдельности для каждого направления, и вместо условия баланса масс типа  $C_j N_j = \text{const}$  даже в пределах выделенного направления, была введена функция поврежденности.

Для квазистационарных процессов можно предположить сохранение вида свободной энергии полимерной цепочки и усилия в ней в форме (2.1)–(2.3). Тогда, с учетом того, что ненапряженное состояние соответствует среднестатистическому расстоянию

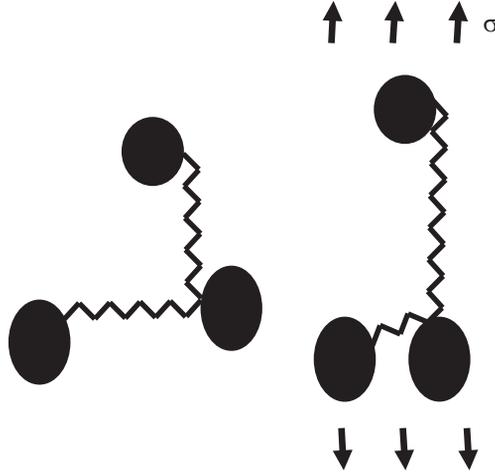


Рис. 1

между концами полимерной цепочки (2.4) определяется текущим числом звеньев цепочки, а относительное удлинение должно отсчитываться от начальной равновесной длины цепочки, определяемой начальным числом звеньев, выражение для усилия (2.5) модифицируется следующим образом

$$f_j = kT\sqrt{N_j}L^{-1}\left(\frac{r_j}{lN_j}\right) = kT\sqrt{N_j}L^{-1}\left(\lambda'_j\frac{\sqrt{N_0}}{N_j}\right) \quad (2.10)$$

$$\lambda'_j = r_j/r'_{0j} \quad (2.11)$$

где  $\lambda'_j$  — относительное удлинение цепочки относительно исходного состояния, определяемого начальной длиной полимерных цепочек

$$r'_{0j} = l\sqrt{N_0} \quad (2.12)$$

Учет различия между  $r_{0j}$  и  $r'_{0j}$  в рассматриваемой модели приводит к естественному появлению в ней остаточных деформаций, не рассматриваемых в модели [14].

Для конкретизации модели необходимо задать законы изменения соответствующих величин от истории деформирования, которые в самом общем случае могут рассматриваться как функционалы от удлинений цепочек (или действующих в них усилиях) по всем направлениям

$$C_j(\theta_0, t_0) = F_1(\lambda(\theta, t)), \quad N_j(\theta_0, t_0) = F_2(\lambda(\theta, t)) \quad (2.13)$$

либо

$$C_j(\theta_0, t_0) = F_1(f(\theta, t)), \quad N_j(\theta_0, t_0) = F_2(f(\theta, t)) \quad (2.14)$$

Выбор данных соотношений должен обеспечить описание упругого гистерезиса (эффекта Маллинза) и его анизотропию. Отметим, что наличие остаточных деформаций уже заложено в уравнении (2.10).

**3. Конкретизация модели.** В целях упрощения вычислений непрерывное распределение направлений полимерных цепочек часто моделируют дискретным. Далее будет использована 7-цепочечная модель [28], представляющая собой суперпозицию

3-цепочечной модели [29], и 4-цепочечной модели [30], направления цепочек в недеформированном состоянии для которой следующие

$$\begin{aligned} v_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & v_2 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & v_3 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & v_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ v_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & v_6 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, & v_7 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Интегрирование в (2.6) заменяется суммированием

$$W = \sum_{j=1}^7 \omega_j C_j W_j(\lambda'_j) \quad (3.2)$$

Здесь  $\omega_j = 1/7$  – относительные веса, принятые для простоты равными; относительные удлинения цепочек вычисляются через тензор градиента смещения

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

как

$$\lambda'_j = \sqrt{(\Lambda v_j)(\Lambda v_j)^T} \quad (3.4)$$

где  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$  – величины главных удлинений.

Выражения для напряжений Коши в системе координат, связанной с главными осями, преобразуются к виду

$$\sigma_i = \Lambda_i \sum_{j=1}^7 \omega_j C_j \frac{\partial W_j(\lambda'_j)}{\partial \lambda'_j} \frac{\partial \lambda'_j}{\partial \Lambda_i} - p = \Lambda_i \sum_{j=1}^7 \omega_j C_j f_j \frac{\partial \lambda'_j}{\partial \Lambda_i} - p \quad (3.5)$$

Для замыкания системы необходимо конкретизировать вид зависимости (2.13) либо (2.14). В данной работе сознательно выбран достаточно простой вид зависимостей с минимальным числом параметров с целью продемонстрировать возможность скорее качественного, чем количественного непротиворечивого описания достаточно широкого круга явлений.

$$C_j = \frac{C_0}{1 + k_C(\lambda_j^{\max} - 1)} \quad (3.6)$$

$$d(C_j N_j) = \begin{cases} k_{CN}(f_j - \bar{f})d\lambda, & d\lambda > 0 \\ 0, & d\lambda \leq 0 \end{cases}, \quad \bar{f} = \frac{\sum_{j=1}^7 \omega_j C_j f_j}{\sum_{j=1}^7 \omega_j C_j}, \quad N_j(0) = N_0 \quad (3.7)$$

Параметры  $C_0$  – начальная концентрация цепочек, равная для всех направлений, и  $N_0$  – начальное число звеньев в цепочках, являются традиционными для моделей подобного рода и характеризуют упругий модуль на начальном участке деформирования и предельное удлинение. Дополнительные параметры  $k_C, k_{CN}$ , характеризующие изменение концентрации цепочек и суммарного числа звеньев во всех цепочках по направлению, служат для описания упругого гистерезиса и его анизотропии;  $d\lambda$  – величина, характеризующая приращение удлинения;  $\lambda_j^{\max}$  – максимальное удлинение, достигнутое в  $j$ -том направлении. Вид уравнения (3.6) выбран таким образом, что при

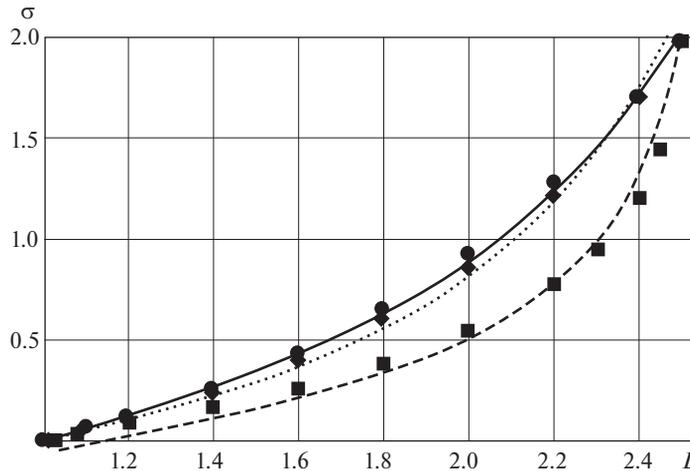


Рис. 2

отсутствии зависимости (3.7) соответствует линейному росту  $N_j(\lambda'_j)$ , т.е. является для этого случая упрощенным аналогом модели [18], в которой баланс масс предполагался сохраняющимся по каждому направлению. Вид уравнения (3.7) выбран для обеспечения возможности “перетекания” звеньев из одной системы ориентации в другую, кроме того, выбранный вид автоматически обеспечивает условие интегрального баланса масс (2.9). Подобно теории пластического течения изменение структурных параметров происходит только при активном нагружении.

**4. Пример расчета.** Для проверки работоспособности модели было проведено сравнение с экспериментальными результатами [31], где образцы силикатной резины подвергались одному циклу одноосного растяжения, а затем из них вырезались образцы меньших размеров под различными углами к оси первичного растяжения. Эти образцы затем подвергались растяжению до той же величины номинальных напряжений, что и в первом цикле. На рис. 2 представлены результаты опытов [31] (снятые с графиков и пересчитанные в напряжения Коши) и результаты вычислений согласно используемой модели, со следующими параметрами:  $C_0 = 0.152$ ,  $N_0 = 2.5$ ,  $k_C = 0.42$ ,  $k_{CN} = 5.6 \times 10^{-4}$ ; в качестве величины, характеризующей приращение удлинения  $d\lambda$  взята величина приращения удлинения по активному направлению. Круглыми маркерами отмечены экспериментальные точки первичного растяжения, квадратными – разгрузки, ромбами – повторного растяжения в перпендикулярном направлении. Соответствующие расчетные зависимости представлены сплошной, пунктирной и точечной линиями.

Из графика видно, что задание зависимостей (2.13), (2.14) в виде функций, зависящих всего от двух скалярных параметров позволило качественно описать наблюдаемые явления: упругий гистерезис, его анизотропию, наличие остаточных деформаций (параметры  $C_0$  и  $N_0$  служат для описания начального наклона ниспадающей ветви, или ветви повторного нагружения в направлении первичного, и степени отклонения этой ветви от линейного закона с ростом деформаций). Безусловно, введением более сложных зависимостей вместо (3.6), (3.7) можно добиться существенно лучшего согласования с экспериментом, в частности лучшего совпадения величины остаточных деформаций. Отдельно обращает на себя внимание несильный, но выраженный опе-

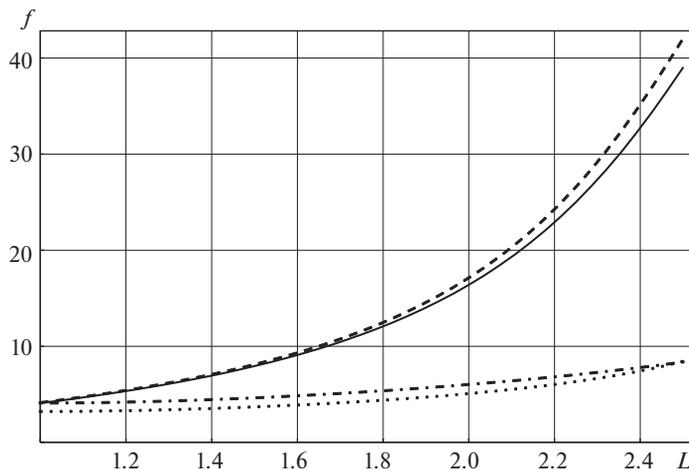


Рис. 3

режающий рост напряжений, даваемых моделью, для повторного цикла образца, растягиваемого по нормали к первичному нагружению. Для данного расчета это может являться артефактом реализации модели, вызванным малым числом выделенных направлений (3.1). Однако подобный опережающий, хотя и не сильно выраженный, рост наблюдался для подобных материалов в других экспериментах [32, 33]. На повышение жесткости, до величин больших, чем соответствующих первичному циклу растяжения, для вторичного растяжения под углами, близкими к  $90^\circ$  к первичному растяжению, при больших деформациях прямо указывалось в [23].

Интересно отметить возможность в рамках рассматриваемого подхода оценить эффект, вызываемый предполагаемыми изменениями структуры не только на упругие, но и на прочностные свойства. Известно, что для большинства эластомеров снижение прочности вдоль направления растяжения наблюдается в наполненных эластомерах и по снятию нагрузки [2, 4, 8]. Естественно предположить, что разрушение начинается с разрыва наиболее напряженных цепей. На рис. 3 представлены зависимости усилия в некоторых цепочках от удлинения: усилия в цепочках, направленных вдоль  $v_1$  и  $v_{4-7}$  от удлинения  $\Lambda_1$  в первом цикле (сплошная и штрих-пунктирная линии) и усилия в цепочках, направленных вдоль  $v_2$  и  $v_{4-7}$  от удлинения  $\Lambda_2$  во втором цикле (пунктирная и точечная линии). Из представленного графика видно, что, максимальные натяжения в цепочках выше для второго цикла. Противоположная тенденция для наклонных цепочек ( $v_{4-7}$ ) компенсирует вклад в суммарные макроскопические напряжения, и приводит к их снижению (по крайней мере, для начальных стадий деформирования) на втором цикле (рис. 2). Увеличение усилий в наиболее напряженных цепочках во втором цикле, согласно модели происходит за счет сокращения их длины в первом.

**5. Заключение.** Представлена модель эластомеров, основанная на классическом механизме изменения конфигураций полимерных молекул и модификации структуры (скольжения молекул по частицам включения), позволяющая без привлечения понятия “поврежденности” описать характерные черты деформирования: снижение жесткости при повторном растяжении (эффект Маллинза), упругий гистерезис и его анизотропию. Из модели также естественным образом следует появление наведенной прочностной анизотропии – уменьшение прочности при повторном растяжении в направлении, перпендикулярном первичному растяжению.

Основные положения модели следующие:

– упругие модули по каждому направлению пропорциональны количеству молекулярных цепей, ориентированных по данному и близким к нему направлению и уменьшаются с увеличением длин данных цепей (в соответствии с классической теорией упругости эластомеров);

– перераспределение длин полимерных цепей, в первую очередь за счет их скольжения по поверхностям частиц активного наполнителя (технического углерода) приводит к удлинению цепей, расположенных вдоль растяжения;

– количество сегментов всех молекулярных цепей остается постоянным в процессе нагружения (согласно закону сохранения массы); увеличение длин молекулярных цепочек, вытянутых вдоль растяжения, происходит за счет уменьшения количества звеньев в цепочках, расположенных по другим направлениям. Именно это предположение является принципиальным и отличающим рассматриваемую модель от предложенных ранее.

Простейший вариант модели с минимальным количеством параметров реализован для случая конечного числа цепочек различной ориентации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 27.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bouasse H., Carrière Z.* Courbes de traction du caoutchouc vulcanisé // Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse. 1903. V. 5. P. 257–283.
2. *Mullins L.* Effect of Strengthening on the Properties of Rubber // J. Rubber Research. 1947. V. 16. № 12. P. 275–289.
3. *Патрикеев Г.А.* Общая химическая технология. Вольфович С.И. (ред.) М., Л.: ГНТИХЛ, 1946. Т. 2. С. 407–409.
4. *Gent A.N., Kim H.J.* Tear strength of stretched rubber // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 51. P. 35–44.
5. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* Прочность аморфных и кристаллизующихся каучукоподобных эластомеров // ДАН СССР. 1944. Т. 45. № 7. С. 308–312.
6. *Green, M.S., Tobolsky A.V.* A new approach for the theory of relaxing polymeric media // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 87–112.
7. *Houwink R.* Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber // Rubber Chem. Technol. 1956. V. 29. P. 888–893.
8. *Mullins L., Tobin N.R.* Theoretical model for the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubbers // Rubber Chem. Technol. 1957. V. 30. P. 551–571.
9. *Dannenberg E.M.* Molecular Slippage mechanism of reinforcement // Trans. Institute of Rubber Industry. 1966. V. 42. P. 26–42.
10. *Dannenberg E.M.* The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers // Rubber Chem. Technol. 1975. V. 48. P. 410–444.
11. *Папков В.С., Годовский Ю.К., Булкин А.Ф., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Андрианов К.А.* Энергетическое исследование размягчения силоксановых резин при деформации // Механика полимеров. 1975. № 3. С. 387–392.
12. *Rigbi Z.* Reinforcement of rubber by carbon black // Adv. Polymer Sci. 1980. V. 36. P. 21–68.
13. *Johnson M.A., Beatty M.F.* The Mullins effect in uniaxial extension and its influence on the transverse vibration of a rubber string // Continuum Mech. Thermodyn. 1995. V. 5. P. 83–115.
14. *Marckmann G., Verron E., Gornet L., Chagnon G., Charrier P., Fort P.* A theory of network alternation for the Mullins effect // J. Mech. Phys. Solids. 2002. V. 50. P. 2011–2028.
15. *Moshev V.V., Evlampieva S.E.* Filler-reinforcement of elastomers viewed as a triboelastic phenomenon // Int. J. Sol. Struct. 2003. V. 40. P. 4549–4562.
16. *Fukahori Y.* The mechanics and Mechanism of the Carbon Black Reinforcement of elastomers // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. P. 548–565.

17. *Hanson D., Hawley M., Houlton R., Chitanvis K., Rae P., Orlor E.B., Wroblewski D.* Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 10989–10995.
18. *Diani J., Brieu M., Vacherand J.M.* A damage directional constitutive model for Mullins effect with permanent set and induced anisotropy // *European J. Mech. A: Solids*. 2006. V. 25. P. 483–496.
19. *Cantournet S., Desmorat R., Besson J.* Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model // *Int. J. Sol. Struct.* 2009. V. 46. P. 2255–2264.
20. *Свистков А.Л., Лауке Б.* Дифференциальные определяющие уравнения несжимаемых сред при конечных деформациях // *Прикладная механика и техническая физика*. 2009. Т. 50. № 3 (295). С. 158–170.
21. *Свистков А.Л.* Континуально-молекулярная модель формирования областей ориентированного полимера в эластомерном нанокompозите // *Известия РАН. МТТ*. 2010. № 4. С. 82–96.
22. *Svistkov A.L., Pelevin A.G., Shadrin V.V., Stöckelhuber K.W.* Modelling of the mechanical properties of rubber compounds using a two-level structural-phenomenological model. *Constitutive Models for Rubber VIII*. Ed. by *N. Gil-Negrete, A. Alonzo*. Taylor & Francis Group, 2013. P. 101–106.
23. *Marckmann G., Chagnon G., Le Saux M., Charrier P.* Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber // *Int. J. Sol. Struct.* 2016. V. 97–98. P. 554–565.
24. *Bueche F.* Molecular basis for the Mullins effect // *J. Appl. Polym. Sci.* 1960. V. 4. P. 107–114.
25. *Kuhn W., Grin F.* Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe // *Kolloid-Z.* 1942. V. 101. P. 248–271.
26. *Treloar L.R.G.* *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford: Oxford Univ. Press., 1949.
27. *Treloar L.R.G., Riding G.* A non-gaussian theory for rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties // *Proc. R. Soc. London A*. 1979. V. 369. P. 261–280.
28. *Diani J., Brieu M., Vacherand J.M., Rezgui A.* Directional model for isotropic and anisotropic hyperelastic rubberlike materials // *Mech. Mater.* 2004. V. 36. P. 313–321.
29. *James H.M., Guth E.* Theory of the elastic properties of rubber // *J. Chem. Phys.* 1943. V. 11. P. 455–481.
30. *Arruda E., Boyce M.C.* A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials // *J. Mech. Phys. Solids*. 1993. V. 41. № 2. P. 389–412.
31. *Machado G., Chagnon G., Favier D.* Experimental observation of induced anisotropy of the Mullins effect in particle-reinforced silicone rubber. *G. Heinrich, et al. (eds.). Constitutive Models for Rubber VI. Sixth European Conference on Constitutive Models for Rubber, Sept. 2009, Dresden, Germany*. P. 511–515.
32. *Machado G., Chagnon G., Favier D.* Induced anisotropy by the Mullins effect in filled silicone rubber // *Mech. Mater.* 2012. V. 50. P. 70–80.
33. *Fernandes V.A.* Manifestations of the Mullins effect in filled elastomers. PhD Thesis. University Nottingham, 2016. 244 p.