

УДК 539.3

PACS 46.00.00, 62.20.-x, 81.70.Bt

Исследование развития макроразрыва в эластомерных композитах

О. К. Гаришин^{1†}, В. В. Шадрин^{1,2‡}

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

[†]gar@icmm.ru, [‡]shadrin@icmm.ru

Проведены экспериментальные исследования процессов разрушения при растяжении эластомерных нанокомпозитов на основе силоксанового каучука с наполнителями различной формы: одно- и многостенные углеродные нанотрубки (1D наполнитель), малослойный графен (2D наполнитель), детонационные наноалмазы (3D наполнитель). Испытания проводились на стандартных лопаточных образцах с малым боковым разрезом на середине рабочей части. Процесс растяжения записывался на видео, что позволило зафиксировать траектории прорастания магистральной трещины в образце на разных стадиях деформирования и провести соответствующий анализ. Установлено, что в образцах из ненаполненного силоксанового каучука происходит значительное отклонение траектории магистральной трещины от направления инициирующего надреза. Аналогичная картина наблюдалась и при испытаниях композитов с 1D и 2D наполнителями. В случае же использования углеродных нанотрубок процесс разрушения развивался по-другому: прорастание трещины сопровождалось появлением мелких быстро затухающих боковых ответвлений. Использование двойного наполнителя (1D+2D частицы) значительно усиливало этот эффект.

Ключевые слова: эластомерные нанокомпозиты; развитие трещины; силоксановые каучуки; детонационные наноалмазы; малослойный графен; углеродные нанотрубки

Поступила в редакцию 06.06.2022; после рецензии 29.07.2022; принята к опубликованию 17.08.2022

Study of macrofracture propagation in elastomeric composites

O. K. Garishin^{1†}, V. V. Shadrin^{1,2‡}

¹ Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

² Perm State University, Perm, Russia

[†]gar@icmm.ru, [‡]shadrin@icmm.ru

We carried out experimental studies of fracture processes under tension in elastomeric nanocomposites based on siloxane rubber with fillers of various shapes: single- and multi-walled carbon nanotubes (1D filler), few-layer graphene (2D filler), detonation nanodiamonds (3D filler). The tests were performed on standard blade samples with a small side notch in the middle of the working part. The tensile process was recorded on video, which made it possible to capture propagation trajectories of the main crack in the sample at different stages of deformation and to perform an appropriate analysis. The samples of unfilled siloxane rubber demonstrated a significant deviation of the trajectory of the main crack from the direction of the initiating notch. A similar picture was observed when testing composites with 1D and 2D fillers. In the case of using carbon nanotubes, the fracture process developed differently: the crack growth was accompanied by the appearance of small, rapidly decaying side branches. The use of double filler (1D+2D particles) enhanced this effect considerably.

Keywords: elastomeric nanocomposites; crack propagation; siloxane rubbers; detonation nanodiamonds; few-layer graphene; carbon nanotubes

Received 06 June 2022; revised 29 July 2022; accepted 17 August 2022

doi: 10.17072/1994-3598-2022-3-21-30

1. Введение

На сегодняшний день основным и наиболее эффективным вариантом улучшения физико-механических свойств эластомерных материалов является использование различных видов наполнителей [1, 2]. С точки зрения механики эти композиты представляют собой сложные структурно неоднородные системы, состоящие из низкомолекулярной высокоэластичной матрицы, в которую внедрены значительно более жесткие и прочные включения самых разных размеров (от нано до микро) и формы (чаще всего зерна, пластинки или волокна).

Самым распространенным и изученным наполнителем является технический углерод (черная сажа) [3, 4]. Однако в настоящее время всё большее распространение при изготовлении эластомерных композитов получают и другие аллотропные формы углерода. В основном это детонационные наноалмазы (ДНА), графен (Г) и углеродные нанотрубки (УНТ).

Детонационные наноалмазы синтезируются взрывным разложением мощных смесевых взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. ДНА имеют, как правило, форму зерен с размерами в диапазоне от 4 до 10 нм, отличаются высокой прочностью и химической стойкостью [5–8].

Графен по своей структуре является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Графеновый наполнитель состоит из частиц в виде двумерных пластинок из одного или нескольких слоев графита, причем эти частицы могут находиться в матрице как отдельно, так и образовывать отдельные агломераты различного размера [5, 8–10].

Углеродные нанотрубки представляют собой очень длинные гибкие волокна из «свернутых в трубку» 2D монокристаллических пластинок графена [11–15]. В зависимости от технологии синтеза могут быть получены как одностенные (ОУНТ), так и многостенные (МУНТ) углеродные нанотрубки – несколько ОУНТ (обычно 15–20), вставленных одна в другую) [16–19]. На практике нанотрубки очень часто используют как второй наполнитель в сочетании 2D и 3D наполнителями [20–25]. В работе [26] описано совместное использование смеси ОУНТ и МУНТ в силиконовых эластомерах.

Прочность – это одно из важнейших свойств любого конструкционного материала, поэтому её

изучение (как на микро, так и на макроуровне) всегда являлась одной из самых приоритетных задач механики сплошных сред. В отличие от хрупкого разрушения большинство эластомеров и композитов на их основе при появлении первичных повреждений способны еще какое-то время сохранять свои эксплуатационные свойства. Поэтому проблема накопления поврежденности и ее влияния на несущую способность таких материалов является весьма актуальной как с чисто научной, так и прикладной точек зрения.

Наиболее распространённым механизмом разрушения, характерным для большинства эластомерных материалов и композитов на их основе, является появление и рост трещины под действием внешней нагрузки. Эта проблема является предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований еще с тридцатых годов прошлого века [27], однако и сегодня существует много вопросов, ответы на которые не имеют однозначного толкования [28].

Обычно для экспериментальных исследований такого рода применяются стандартные лопаточные образцы с заранее нанесенным на боковую поверхность поперечным надрезом (для принудительной локализации зоны возникновения трещины). Хотя известны работы с использованием нестандартных образцов специальной формы – например, в виде эластомерных пластин, наклеенных на раздвигаемые металлические поверхности [29]; пластин со специально вставленным на пути роста трещины искусственным включением [30]; образцов со специально неравномерно распределенным по объему материала наполнителем (стеклянные микросферы) [31]. При этом чаще всего проводятся два вида испытаний:

1. циклические испытания на растяжение [28 31–34];
2. одноосное растяжение вплоть до полного разрушения образца – монотонное [35–39] или несколько циклов типа «нагрузка – разгрузка» [35, 40].

В первом случае исследуется процесс прорастания усталостной трещины, во втором – непосредственно процесс разрушения материала (в упругой или вязкоупругой постановке). Также имеется большое количество работ, в которых процесс разрушения исследуется комплексно, т.е. в них кроме экспериментов рассматривается еще и теоретическая часть [39–41]. Есть и чисто теоретические работы [42].

Основная цель данного исследования состояла в экспериментальном изучении процесса прорас-

тания трещины в эластомерных композитах с различными видами нанонаполнителя при одноосном монотонном растяжении стандартных лопаточных образцов с малым боковым разрезом.

2. Материалы и образцы

В работе исследовались эластомерные композиты на основе силоксанового каучука МСС-21 и различных углеродных наполнителей: одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) нанотрубки; малослойный графен (МГ); детонационные наноалмазы (ДНА).

Силоксановые (кремнийорганические) каучуки – это единственные из выпускаемых в настоящее время в промышленном масштабе эластомеров, не содержащие атомов углерода в главных цепях молекул. Их главное достоинство состоит в том, что они способны сохранять эластичность в наиболее широком по сравнению со всеми другими эластомерами интервале температур [43]. В качестве 1D наполнителя использовали два вида углеродных нанотрубок: одностенные марки TUBALL (производство фирмы OCSiAl) и многостенные (произведены в Институте катализа СО РАН). Оба производителя из Новосибирска, т.е. это отечественные разработки. Характерные размеры ОУНТ по данным производителя: диаметр $d=1.6\pm 0.4$ нм, длина $L > 5$ мкм. Для МУНТ d варьируется от 10 до 12 нм, L – от 30 до 40 мкм. Число вложенных слоев (стенок) для МУНТ составляло от 5 до 15. 2D наполнителем служил малослойный графен (МГ) Характерный размер МГ частиц составлял порядка 100–300 нм. В качестве 3D наполнителя использовали детонационные наноалмазы производства СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург (средний размер 5 нм).

Кроме того, были изготовлены и испытаны на разрыв образцы из бутадиен-стирольного (СМКС-30АРК) и силоксанового (МСС-21) каучуков, в которых отсутствовал наполнитель.

Все экспериментальные образцы имели лопаточную форму, соответствующую международному стандарту ISO 527-2 5A. Размеры рабочей части составляли $20\times 6\times 2$ мм. Для инициации

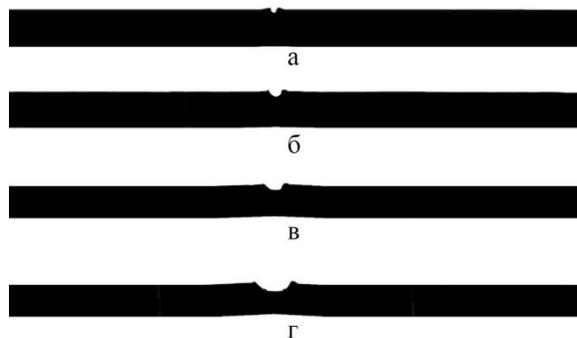


Рис. 1. Растяжение образцов с надрезом из ненаполненного эластомера СМКС-30АРК: а – $\varepsilon = 16\%$, б – 79% , в – 92% , г – 98%

макроразрыва на середине боковой поверхности образца делали перпендикулярный надрез размером 1 мм. Образцы растягивали с постоянной скоростью 25%/мин вплоть до полного их разрушения.

Исследуемые композиты имели следующий фракционный состав (на 100 м.ч. МСС-21): 1) 7 м.ч. МГ; 2) 7 м.ч. ДНА; 3) 7 м.ч. МУНТ; 4) 7 м.ч. ОУНТ; 5) 7 м.ч. ДНА + 7 м.ч. МУНТ.

3. Эксперимент и обсуждение результатов

Растяжение композитного материала производили на разрывной машине Zwick/Roell. При этом весь процесс снимался на видеокамеру. Приведенные на рисунках фотографии образцов на разных стадиях деформирования являются кадрами с видеозаписи. Снимки итоговых конфигураций областей разрыва сделаны с помощью оптического цифрового микроскопа Hirox KH-7700.

На рис. 1, 2 представлен процесс прохождения магистральной трещины в ненаполненных эластомерах на разных стадиях одноосного растяжения (монотонное деформирование с постоянной скоростью). Так как развитие макротрещины в образце неминуемо приводит к его неоднородному деформированию, то для оценки степени растяжения использовали такую характеристику, как относительная деформация по перемещению захватов ε (отношение перемещений захватов разрывной машины к начальному расстоянию между ними). Конкретные значения деформации в каждой точке неравномерно деформируемого образца не исследовались.

Испытания показали, что в образце из бутадиен-стирольного каучука разрыв развивался перпендикулярно боковой поверхности практически по прямой, в результате чего его длина была минимальной. В силоксановом же эластомере траектория макротрещины существенно отклонилась в сторону от начального разреза, что вызвало увеличение ее конечной длины. Следует отметить, что в случае СМКС-30АРК раскрытие трещины было заметно меньше, чем для МСС-21. Так, на послед-

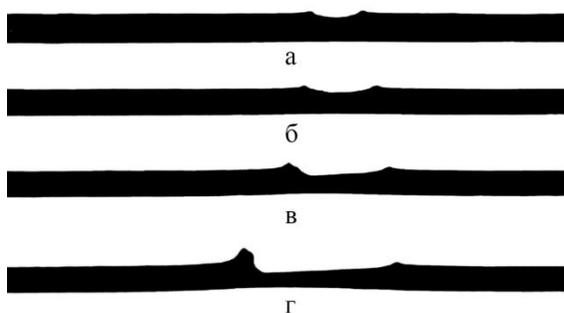


Рис. 2. Растяжение образцов с надрезом из ненаполненного эластомера МСС-21: а – $\varepsilon = 36\%$; б – 194% ; в – 200% ; г – 218%

нем фото слева (рис. 2, з), соответствующем предразрывному состоянию (за один процент до разрушения), расхождение берегов трещины было более чем в 4 раза меньше, чем на аналогичном фото справа.

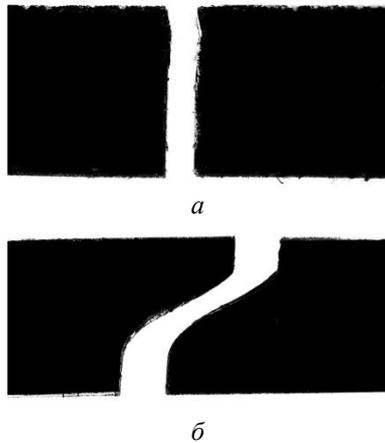


Рис. 3. Конфигурация трещины в момент разрыва для ненаполненных эластомеров: а – СМКС-30АРК; б – МСС-21

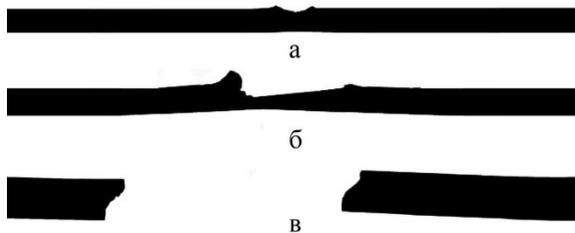


Рис. 4. Растяжение образца с надрезом из силоксанового каучука (100 м.ч.) с наполнителем МГ (7 м.ч.): а – раскрытие трещины $\epsilon = 198\%$; б – предразрывное состояние 237% ; в – разрыв 238%

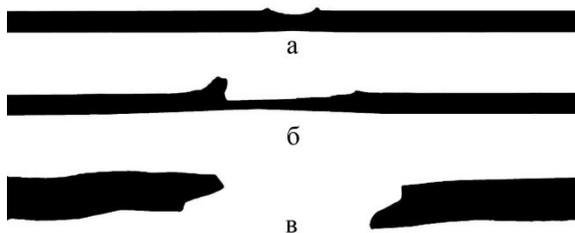


Рис. 5. Растяжение образца с надрезом из силоксанового каучука (100 м.ч.) с наполнителем ДНА (7 м.ч.): а – раскрытие трещины $\epsilon = 300\%$; б – предразрывное состояние 319% ; в – разрыв 320%

Окончательная конфигурация разрывов на момент полного разрушения образцов показана на рис. 3. Предельная разрывная деформация ϵ_b для бутадиен-стирольного образца составила 99%, а для силоксанового – 219%. Итоговая длина трещины для МСС-21 была примерно в 1.33 раз больше, чем для СМКС-30АРК.

Введение в силоксановый эластомер 2D (малослойный графен) и 3D (детонационные наноалмазы) наполнителей не произвело качественного изменения картины разрушения (рис. 4, 5). Как и в ненаполненном материале, трещина существенно отклонялась от направления исходного разреза и проходила довольно значительное расстояние, прежде чем происходил окончательный разрыв. На рис. 6, а показана итоговая конфигурация разрыва для образца с графеном, а на рис. 6, б – с наноалмазами. В случае графенового наполнителя итоговая длина трещины составляла примерно 120% от ширины образца, а для наноалмазов – 140%.

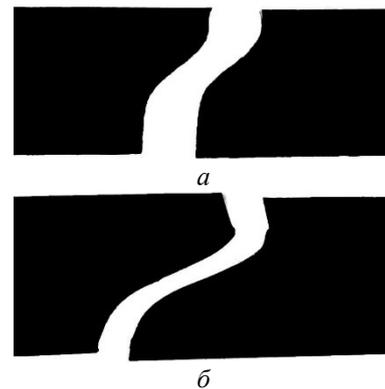


Рис. 6. Итоговая конфигурация разрыва в силоксановом эластомере: а – с графеновым наполнителем; б – с наноалмазами

На рис. 7, 8 показаны фотографии образцов из МСС-21, наполненного ОУНТ (слева) и МУНТ (справа) на разных стадиях нагружения. На рис. 9 даны соответствующие конфигурации областей разрыва. Процесс разрушения эластомерного композита при наличии в нем 1D наполнителя (одностенные или многостенные углеродные нанотрубки) развивался по-другому. Прорастание трещины также происходило по извилистому пути, но при этом сопровождалось появлением значительного количества мелких быстро останавливающихся боковых ответвлений, что конечно увеличивало общую площадь поверхности разрушения и, соответственно, требовало дополнительной энергии. Об этом свидетельствуют неровная «зубчатая» поверхность берегов трещины (в образцах с наполнителями из ДНА или МГ эти «зубцы» практически полностью отсутствовали).

Как уже отмечалось [20–25], на практике нанотрубки чаще используются в качестве второго наполнителя (в сочетании с техническим углеродом или другими 2D и 3D частицами). Поэтому в наших экспериментах исследовались как композиты, содержащие только нанотрубки, так и с «двойным» наполнением (т.е. в них добавляли еще и ДНА). На рис. 10, 11 даны фотографии растягиваемого образца из композита с двойным наполнением (многостенные углеродные нанотрубки и детонационные наноалмазы).

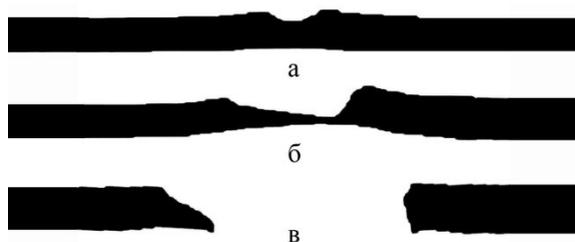


Рис. 7. Растяжение образцов с надрезом из силоксанового каучука (100 м.ч.), наполненных только углеродными нанотрубками ОУНТ (7 м.ч.): а – раскрытие трещины $\epsilon=95\%$, б – предразрывное состояние $\epsilon=102\%$, в – разрыв, $\epsilon=103\%$

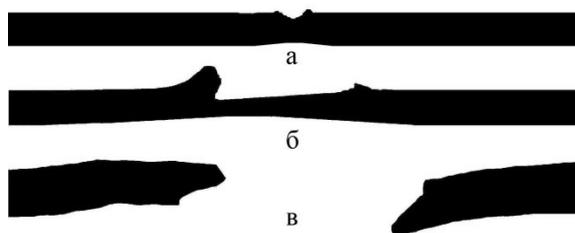


Рис. 8. Растяжение образцов с надрезом из силоксанового каучука (100 м.ч.), наполненных только углеродными нанотрубками МУНТ (7 м.ч.): а – раскрытие трещины $\epsilon=120\%$, б – предразрывное состояние $\epsilon=135\%$, в – разрыв, $\epsilon=137\%$

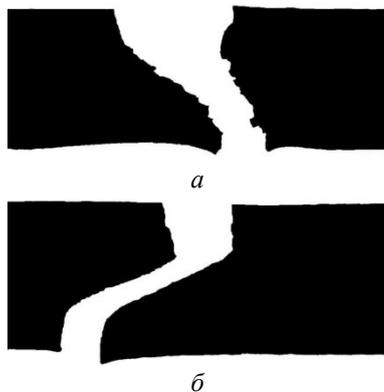


Рис. 9. Итоговая конфигурация разрыва в силоксановом эластомере: а – ОУНТ; б – МУНТ

Испытания показали, что в этом случае процесс образования боковых ответвлений значительно усугубляется. Более того, наблюдалась смена точки прорастания основной трещины, когда одно из боковых ответвлений становилось основным и процесс дальнейшего разрушения перемещался в эту зону. Этот эффект демонстрируется на рис. 10, в, г, когда разрушение материала в правой области разрыва останавливается, а затем продолжается уже совсем в другом месте слева (вершины магистральной трещины показаны стрелками). Также следует отметить, что общая итоговая длина траектории разрыва составляла больше 150% ширины

образца (это даже без учета мелких боковых ответвлений). Последний вариант развития трещины является более предпочтительным с точки зрения сохранения несущей способности материала, так как появления дополнительных поверхностей при разрыве требует соответствующих дополнительных энергетических затрат, что должно замедлять прорастание разрыва.

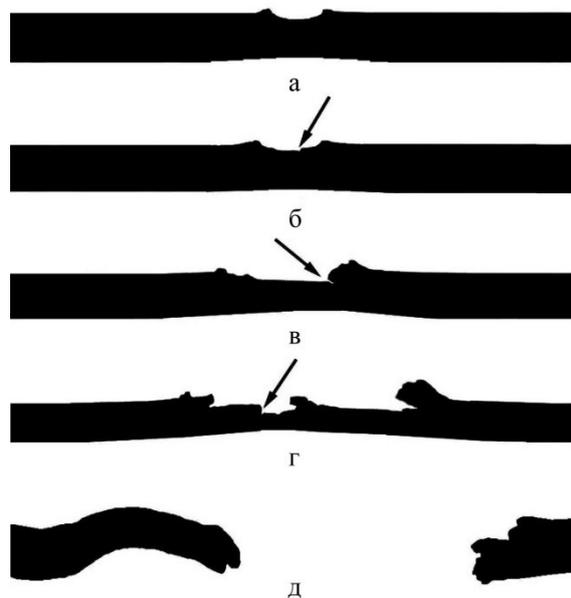


Рис. 10. Растяжение образцов с надрезом из силоксанового каучука (100 м.ч.), наполненных МУНТ (7 м.ч.) и ДНА (7 м.ч.): а – $\epsilon=103\%$; б – 124%; в – 136%; г – 140%; д – 141% разрыв. Стрелкой указана текущая точка прорастания трещины (по фильму)



Рис. 11. Итоговая конфигурация разрыва в силоксановом эластомере с МУНТ и ДНА

4. Заключение

Экспериментальные исследования процессов разрушения эластомерных нанокомпозитов на основе силоксанового каучука с 1D, 2D и 3D наполнителями показали следующее:

Во всех случаях траектория прорастания макротрещины отклонялась от первоначального направления (задаваемого инициирующим надрезом перпендикулярно боковой поверхности образца). Следует отметить, что при аналогичных испытаниях на растяжение ненаполненного бутадиен-стирольного каучука трещина практически не отклонялась от изначально заданного

направления и проходила перпендикулярно боковой поверхности образца.

При испытаниях как чистого силикоанового каучука, так и композитов с 1D и 2D наполнителями трещина прорастала по одной хотя и извилистой траектории без появления боковых ответвлений.

В случае же использования углеродных нанотрубок (как одно-, так и многостенных) процесс разрушения развивался по-другому: прорастание трещины сопровождалось множественным появлением мелких быстро затухающих боковых ответвлений, в результате чего поверхность берегов трещины приобретала неровный «зубчатый» характер. Использование двойного наполнителя (1D+2D частицы) значительно усиливало эффект. Всё это должно положительно сказываться на сохранении определенной части несущей способности материала в процессе развития поврежденности.

В итоге можно сделать вывод, что исследования такого рода позволяют лучше понять особенности развития разрушения таких материалов и учесть эти эффекты при разработке новых изделий и их эксплуатации.

5. Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ УрО РАН. Регистрационный номер: АААА-А20-120022590044-7 (2020).

Список литературы

1. *Caldona E. B., De Leon A. C. C., Pajarito B. B., Advincula R. C.* A review on rubber-enhanced polymeric materials // *Polymer Reviews*. 2016. V. 57 (2). P. 311–338. DOI: 10.1080/15583724.2016.1247102
2. *Roy K., Debnath S. C., Potiyaraj P.* A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2019. V. 52(2). P. 167–193. DOI: 10.1177/0095244319835869
3. *Kraus G.* Reinforcement of elastomers by carbon black // *Rubber Chemistry and Technology*. 1978. Vol. 51. N. 1. P. 297–321.
4. *Jovanovich V., Smarzija-Jovanovich S., Budinski-Simendich J., Markovich G., Marinović-Cincovich M.* Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends // *Composites Part B: Engineering*. 2013. V. 45(1). P. 333–340. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.020
5. *Mokhireva K. A., Svistkov A. L., Solod'ko V. N., Komar L. A., Stöckelhuber K. W.* Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites // *Polymer Testing*. 2017. V. 59. P. 46–54. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.007
6. *Karami P., Khasraghi S., Hashemi M., Rabiei S., Shojaei A.* Polymer/nanodiamond composites – a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. V. 269. P. 122–151. DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.006
7. *Liu C., Zang J., Yan S., Yuan Y., Xu H., Yang G., Wang Y.* Synthesis of novel nanocomposites reinforced with 3D graphene/highly-dispersible nanodiamonds nano-hybrids // *Ceramics International*. 2019. V. 45 (10). P. 13158–13163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.251
8. *Bisht A., Samant S. S., Jaiswal S., Dasgupta K., Lahiri D.* Quantifying nanodiamonds assisted exfoliation of graphene and its effect on toughening behaviour of composite structure // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. V. 132, 105840. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105840
9. *Mittal G., Dhand V., Rhee K. Y., Park S.-J., Lee W. R.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 21. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022
10. *Mensah B., Gupta K. C., Kim H., Wang W., Jeong K.-U., Nah C.* Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review // *Polymer Testing*. 2018. V. 68. P. 160–184. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
11. *Lu Y., Liu J., Hou G., Ma J., Wang W., Wei F., Zhang L.* From nano to giant? Designing carbon nanotubes for rubber reinforcement and their applications for high performance tires // *Composites Science and Technology*. 2016. V. 137. P. 94–101.
12. *Mitrofanov V. V., Slepchenkov M. M., Zhang G., Glukhova O. E.* Hybrid carbon nanotube-graphene monolayer films: Regularities of structure, electronic and optical properties // *Carbon*. 2017. V. 115. P. 803–810. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.040
13. *Krestinin A. V., Dremov N. N., Knerel'man E. I., Blinova L. N., Zhigalina V. G., Kiselev N. A.* Characterization of SWCNT products manufactured in Russia and the prospects for their industrial application // *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10. N. 7–8. P. 537–548. DOI: 10.1134/S1995078015040096
14. *Возняковский А. П., Неверовская А. Ю., Мелневская Е. Ю., Чубарова Е. В., Кутин А. А., Суханова Т. Е.* Особенности распределения одностенных углеродных нанотрубок в матрице полистирола // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2018. № 4. С. 64–72.
15. *Gumede J. I., Carson J., Hlangothi S. P., Bolo L. L.* Effect of single-walled carbon nanotubes on the cure and mechanical properties of reclaimed rubber/natural rubber blends // *Materials Today Communications*. 2020. V. 23, 100852. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100852

16. Natarajan E., Gupta N. S., Yu L.-J., Golshahr A. The effect of high loaded multiwall carbon nanotubes in natural rubber and their nonlinear material constants // *Journal of Nanomaterials*. 2017. V. 2017, 6193961. DOI: 10.1155/2017/6193961
17. Kong L., Li F., Wang F., Miao Y., Huang X., Zhu H., Lu Y. High-performing multi-walled carbon nanotubes/silica nanocomposites for elastomer application // *Composites Science and Technology*. 2018. V. 162 (7). P. 23–32. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.04.008
18. Zhan Y., Yan N., Fei G., Xia H., Meng Y. Crack growth resistance of natural rubber reinforced with carbon nanotubes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137, 48447. DOI: 10.1002/app.48447
19. Sementsov Yu., Yang W., Ivanenko K., Makhno S., Kartel M. Modification of rubber compositions by carbon nanotubes // *Applied Nanoscience*. 2022. V. 12. P. 621–628. DOI: 10.1007/s13204-021-01730-w
20. Zhang H., Wei Y. T., Kang Z. R., Zhao G. Z., Liu Y. Q. Influence of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2017. V. 50 (5). P. 403–418. DOI: 10.1177/0095244317729557
21. Li P., Duan H. Y., Liu Y. F., Chi W. D., Huang Q. G. Multi-walled carbon nanotubes as secondary fibre fillers for property improvement of short carbon fibre-reinforced silicone rubber // *Bull. Mater. Sci.* 2019. V. 42, 177. DOI: 10.1007/s12034-019-1884-3
22. Krainoi A., Kummerlöwe C., Nakaramontri Y., Wisunthorn S., Vennemann N., Pichaiyut S., Kiatkamjornwong S., Nakason C. Novel natural rubber composites based on silver nanoparticles and carbon nanotubes hybrid filler // *Polymer Composites*. 2020. V. 41. P. 443–458. DOI: 10.1002/pc.25378
23. Xu Z., Jerrams S., Guo H., Zhou Y., Jiang L., Gao Y., Zhang L., Liu L., Wen S. Influence of graphene oxide and carbon nanotubes on the fatigue properties of silica/styrene-butadiene rubber composites under uniaxial and multiaxial cyclic loading // *International Journal of Fatigue*. 2020. V. 131, 105388. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.105388
24. Negri R. B. P., da Silva A. H. M. F. T., de Sousa A. M. F., da Silva A. L. N., da Rocha E. B. D. Improved mechanical and rheological behavior of nitrile rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes and carbon black dual-filler system // *Materials Today Communications*. 2021. V. 26, 101884. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101884
25. Kitisavetjit W., Nakaramontri Y., Pichaiyut S., Wisunthorn S., Nakason C. Kiatkamjornwong S. Influences of carbon nanotubes and graphite hybrid filler on properties of natural rubber nanocomposites // *Polymer Testing*. 2021. V. 93, 106981.
26. Kumar V., Lee D.-J. Rubber nanocomposites reinforced with single-wall and multiwall carbon nanotubes for industrial applications // *Rubber Chem. Technol.* 2020. V. 93 (1). P. 157–171. DOI: 10.5254/rct.19.81497
27. Busse W. F. Tear resistance and structure of rubber // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1934. V. 26 (11). P. 1194–1199. DOI: 10.1021/ie50299a015
28. Xiang F., Schneider K., Heinrich G. New observations regarding fatigue crack paths and their fracture surfaces in natural rubber: Influences of R-ratio and pre-load // *International Journal of Fatigue*. 2020. V. 13, 105508. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.105508
29. Ameli A., Papini M., Spelt J. K. Evolution of crack path and fracture surface with degradation in rubber-toughened epoxy adhesive joints: Application to open-faced specimens // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2011. V. 31. P. 530–540. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.04.007
30. Papadopoulos G. A., Papanicolaou G. C. The effect of eccentricity on dynamic crack propagation behavior of rubber-modified PMMA models // *Journal of Materials Science*. 1990. V. 25. P. 4066–4074. DOI: 10.1007/BF00582483
31. Robertson C. G., Tunnicliffe L. B., Maciag L., Bauman M. A., Miller K., Herd C. R., Mars W. V. Characterizing distributions of tensile strength and crack precursor size to evaluate filler dispersion effects and reliability of rubber // *Polymers*. 2020. V. 12 (1), 203. DOI: 10.3390/polym12010203
32. Andrews E. H. Crack propagation in a strain-crystallizing elastomer // *J. Appl. Physics*. 1961. V. 32(3). P. 542–548. DOI: 10.1063/1.1736037
33. Brüning K., Schneider K., Roth S. V., Heinrich G. Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 6200–6205. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.08.045
34. Kubo A., Sakumichi N., Morishita Y., Okumura K., Tsunoda K., Urayama K., Umeno Y. Dynamic glass transition dramatically accelerates crack propagation in rubberlike solids // *Physical Review Materials*. 2021. V. 5, 073608. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.073608
35. Hamed G. R., Kim H. J., Gent A. N. Cut growth in vulcanizates of natural rubber, cis-polybutadiene, and a 50/50 blend during single and repeated extension // *Rubber Chem. Technol.* 1996. V. 69(5). P. 807–818. DOI: 10.5254/1.3538404
36. Hamed G. R., Kim H. J. Cut growth in vulcanizates of natural rubber, cis-polybutadiene, and a 50/50 blend: Part II. Cracking patterns in the strained state // *Rubber Chem. Technol.* 1999. V. 72. P. 895–909. DOI: 10.5254/1.3538840
37. Hamed G. R., Park B. H. The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates // *Rubber Chem. Technol.* 1999. V. 72 (5). P. 946–959. DOI: 10.5254/1.3538844

38. Hamed G. R., Al-Sheneper A. A. Effect of carbon black concentration on cut growth in NR vulcanizates // *Rubber Chem. Technol.* 2003. V. 76. P. 436–460. DOI: 10.5254/1.3547753
39. Gent A. N., Razzaghi-Kashani M., Hamed G. R. Why do cracks turn sideways? // *Rubber Chem. Technol.* 2003. V. 76(1). P. 122–131. DOI: 10.5254/1.3547727
40. Netzer C., Horst T., Reincke K., Behnke R., Kalliske M., Heinrich G., Grellmann W. Analysis of stable crack propagation in filled rubber based on a global energy balance // *Int. J. Fract.* 2013. V. 181. P. 13–23. DOI: 10.1007/s10704-013-9816-5
41. Persson B. N. J., Albohr O., Heinrich G., Ueba H. Crack propagation in rubber-like materials // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2005. V. 17 (44). P. R1071–R1142. DOI: 10.1088/0953-8984/17/44/R01
42. Horst T., Heinrich G. Crack propagation behavior in rubber materials // *Polymer Science.* 2008. V. 50(5). P. 583–590. DOI: 10.1134/S0965545X08050131
43. Алифанов Е. В., Чайкун А. М., Наумов И. С., Елисеев О. А. Эластомерные материалы повышенной теплостойкости (обзор) // *Труды ВИ-АМ.* 2017. Т. 50, № 2. С. 41–47. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6

References

1. Caldon E. B., De Leon A. C. C., Pajarito B. B., Advincula R. C. A review on rubber-enhanced polymeric materials. *Polymer Reviews*, 2016, vol. 57(2), pp. 311–338. DOI: 10.1080/15583724.2016.1247102
2. Roy K., Debnath S. C., Potiyaraj P. A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2019, vol. 52 (2), pp. 167–193. DOI: 10.1177/0095244319835869
3. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black. *Rubber Chemistry and Technology*, 1978, vol. 51, no. 1, pp. 297–321.
4. Jovanovich V., Smarzija-Jovanovich S., Budinski-Simendich J., Markovich G., Marinović-Cincovich M. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Composites Part B: Engineering*, 2013, vol. 45 (1), pp. 333–340. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.020
5. Mokhireva K. A., Svistkov A. L., Solod'ko V. N., Komar L. A., Stöckelhuber K. W. Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites. *Polymer Testing*, 2017, vol. 59, pp. 46–54. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.007
6. Karami P., Khasraghi S., Hashemi M., Rabiei S., Shojaei A. Polymer/nanodiamond composites – a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 269, pp. 122–151. DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.006
7. Liu C., Zang J., Yan S., Yuan Y., Xu H., Yang G., Wang Y. Synthesis of novel nanocomposites reinforced with 3D graphene/highly-dispersible nanodiamonds nano-hybrids. *Ceramics International*, 2019, vol. 45 (10), pp. 13158–13163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.251
8. Bisht A., Samant S. S., Jaiswal S., Dasgupta K., Lahiri D. Quantifying nanodiamonds assisted exfoliation of graphene and its effect on toughening behaviour of composite structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, vol. 132, 105840. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105840
9. Mittal G., Dhand V., Rhee K. Y., Park S.-J., Lee W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 21, pp. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022
10. Mensah B., Gupta K. C., Kim H., Wang W., Jeong K.-U., Nah C. Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review. *Polymer Testing*, 2018, vol. 68 P. 160–184. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
11. Lu Y., Liu J., Hou G., Ma J., Wang W., Wei F., Zhang L. From nano to giant? Designing carbon nanotubes for rubber reinforcement and their applications for high performance tires. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 137, pp. 94–101.
12. Mitrofanov V. V., Slepchenkov M. M., Zhang G., Glukhova O. E. Hybrid carbon nanotube-graphene monolayer films: Regularities of structure, electronic and optical properties. *Carbon*, 2017, vol. 115, pp. 803–810. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.040
13. Krestinin A. V., Dremov N. N., Knerel'man E. I. et al. Characterization of SWCNT products manufactured in Russia and the prospects for their industrial application. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, pp. 537–548. DOI: 10.1134/S1995078015040096
14. Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Yu., Melenevskaya E. Y. et al. Peculiarities of single-walled carbon nanotubes distribution in polystyrene matrix. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo* [Nanotechnology: Science and Production], 2018, no. 4, pp. 64–72 (In Russian).
15. Gumede J. I., Carson J., Hlangothi S. P., Bolo L. L. Effect of single-walled carbon nanotubes on the cure and mechanical properties of reclaimed rubber/natural rubber blends. *Materials Today Communications*, 2020, vol. 23, 100852. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100852
16. Natarajan E., Gupta N. S., Yu L.-J., Golshahr A. The effect of high loaded multiwall carbon nanotubes in natural rubber and their nonlinear material constants. *Journal of Nanomaterials*, 2017,

- vol. 2017, 6193961. DOI: 10.1155/2017/6193961
17. Kong L., Li F., Wang F., Miao Y., Huang X., Zhu H., Lu Y. High-performing multi-walled carbon nanotubes/silica nanocomposites for elastomer application. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 162 (7), pp. 23–32. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.04.008
18. Zhan Y., Yan N., Fei G., Xia H., Meng Y. Crack growth resistance of natural rubber reinforced with carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, vol. 137, 48447. DOI: 10.1002/app.48447
19. Sementsov Yu., Yang W., Ivanenko K., Makhno S., Kartel M. Modification of rubber compositions by carbon nanotubes. *Applied Nanoscience*, 2022, vol. 12, pp. 621–628. DOI: 10.1007/s13204-021-01730-w
20. Zhang H., Wei Y. T., Kang Z. R., Zhao G. Z., Liu Y. Q. Influence of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2017, vol. 50 (5), pp. 403–418. DOI: 10.1177/0095244317729557
21. Li P., Duan H. Y., Liu Y. F., Chi W. D., Huang Q. G. Multi-walled carbon nanotubes as secondary fibre fillers for property improvement of short carbon fibre-reinforced silicone rubber. *Bull. Mater. Sci.*, 2019, vol. 42, 177. DOI: 10.1007/s12034-019-1884-3
22. Krainoi A., Kummerlöwe C., Nakaramontri Y., Wisunthorn S., Vennemann N., Pichaiyut S., Kiatkamjornwong S., Nakason C. Novel natural rubber composites based on silver nanoparticles and carbon nanotubes hybrid filler. *Polymer Composites*, 2020, vol. 41, pp. 443–458. DOI: 10.1002/pc.25378
23. Xu Z., Jerrams S., Guo H., Zhou Y., Jiang L., Gao Y., Zhang L., Liu L., Wen S. Influence of graphene oxide and carbon nanotubes on the fatigue properties of silica/styrene-butadiene rubber composites under uniaxial and multiaxial cyclic loading. *International Journal of Fatigue*, 2020, vol. 131, 105388. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.105388
24. Negri R. B. P., da Silva A. H. M. F. T., de Sousa A. M. F., da Silva A. L. N., da Rocha E. B. D. Improved mechanical and rheological behavior of nitrile rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes and carbon black dual-filler system. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 26, 101884. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101884
25. Kitisavetjit W., Nakaramontri Y., Pichaiyut S., Wisunthorn S., Nakason C., Kiatkamjornwong S. Influences of carbon nanotubes and graphite hybrid filler on properties of natural rubber nanocomposites. *Polymer Testing*, 2021, vol. 93, 106981.
26. Kumar V., Lee D.-J. Rubber nanocomposites reinforced with single-wall and multiwall carbon nanotubes for industrial applications. *Rubber Chem. Technol.*, 2020, vol. 93 (1), pp. 157–171. DOI: 10.5254/rect.19.81497
27. Busse W. F. Tear resistance and structure of rubber. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1934, vol. 26 (11), pp. 1194–1199. DOI: 10.1021/ie50299a015
28. Xiang F., Schneider K., Heinrich G. New observations regarding fatigue crack paths and their fracture surfaces in natural rubber: Influences of R-ratio and pre-load. *International Journal of Fatigue*, 2020, vol. 135, 105508. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.105508
29. Ameli A., Papini M., Spelt J. K. Evolution of crack path and fracture surface with degradation in rubber-toughened epoxy adhesive joints: Application to open-faced specimens. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2011, vol. 31, pp. 530–540. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.04.007
30. Papadopoulos G. A., Papanicolaou G. C. The effect of eccentricity on dynamic crack propagation behavior of rubber-modified PMMA models. *Journal of Materials Science*, 1990, vol. 25, pp. 4066–4074. DOI: 10.1007/BF00582483
31. Robertson C. G.; Tunnicliffe L. B., Maciag L., Bauman M. A., Miller K., Herd C. R., Mars W, vol. Characterizing distributions of tensile strength and crack precursor size to evaluate filler dispersion effects and reliability of rubber. *Polymers*, 2020, vol. 12 (1), 203. DOI: 10.3390/polym12010203
32. Andrews E. H. Crack propagation in a strain-crystallizing elastomer. *J. Appl. Physics*, 1961, vol. 32(3), pp. 542–548. DOI: 10.1063/1.1736037
33. Brüning K., Schneider K., Roth S. V., Heinrich G. Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load. *Polymer*, 2013, vol. 54, pp. 6200–6205. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.08.045
34. Kubo A., Sakumichi N., Morishita Y., Okumura K., Tsunoda K., Urayama K., Umeno Y. Dynamic glass transition dramatically accelerates crack propagation in rubberlike solids. *Physical Review Materials*, 2021, vol. 5, 073608. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.073608
35. Hamed G. R., Kim H. J., Gent A. N. Cut growth in vulcanizates of natural rubber, cis-polybutadiene, and a 50/50 blend during single and repeated extension. *Rubber Chem. Technol.*, 1996, vol. 69 (5), pp. 807–818. DOI: 10.5254/1.3538404
36. Hamed G. R., Kim H. J. Cut growth in vulcanizates of natural rubber, cis-polybutadiene, and a 50/50 blend: Part II. Cracking patterns in the strained state. *Rubber Chem. Technol.*, 1999, vol. 72, pp. 895–909. DOI: 10.5254/1.3538840
37. Hamed G. R., Park B. H. The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 1999, vol. 72 (5), pp. 946–959. DOI: 10.5254/1.3538844

38. Hamed G. R., Al-Sheneper A. A. Effect of carbon black concentration on cut growth in NR vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.*, 2003, vol. 76, pp. 436–460. DOI: 10.5254/1.3547753
39. Gent A. N., Razzaghi-Kashani M., Hamed G. R. Why do cracks turn sideways? *Rubber Chem. Technol.*, 2003, vol. 76(1), pp. 122–131. DOI: 10.5254/1.3547727
40. Netzker C., Horst T., Reincke K., Behnke R., Kaliske M., Heinrich G., Grellmann W. Analysis of stable crack propagation in filled rubber based on a global energy balance. *Int. J. Fract.*, 2013, vol. 181, pp. 13–23. DOI: 10.1007/s10704-013-9816-5
41. Persson B. N. J., Albohr O., Heinrich G., Ueba H. Crack propagation in rubber-like materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.*, 2005, vol. 17(44), pp. R1071–R1142. DOI: 10.1088/0953-8984/17/44/R01
42. Horst T., Heinrich G. Crack propagation behavior in rubber materials. *Polymer Science*, 2008, vol. 50(5), pp. 583–590. DOI: 10.1134/S0965545X08050131
43. Alifanov E. V., Chaikun A. M., Naumov I. S., Eliseev O. A. Elastomeric materials with high heat resistance (review). *Proceedings of VIAM*, 2017, vol. 50, no 2, pp. 41–47. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6 (In Russian)

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Гаришин О. К., Шадрин В. В. Исследование развития макроразрыва в эластмерных композитах // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 3. С. 21–30. doi: 10.17072/1994-3598-2022-3-21-30

Please cite this article in English as:

Garishin O. K., Shadrin V. V. Study of macrofracture propagation in elastomeric composites. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 3, pp. 21–30. doi: 10.17072/1994-3598-2022-3-21-30

Сведения об авторах

1. *Олег Константинович Гаришин*, д. физ.-мат. наук, с.н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.
2. *Владимир Васильевич Шадрин*, ведущий инженер, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013; инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990.

Author information

1. *Oleg K. Garishin*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia
2. *Vladimir V. Shadrin*, Leading Engineer, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia; Engineer, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia