

УДК 539.37:620.17:531.7
PACS 46.35+z, 46.80+j, 81.05Lg

Исследование механического поведения эластомерных нанокомпозитов при больших циклических сдвиговых деформациях

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

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королёва, 1

² Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15

* e-mail: gar@icmm.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований вязкоупругих свойств эластомерных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука и различных нанонаполнителей: технического углерода, детонационных наноалмазов, графеновых нанопластинок и графеновых нанотрубок. Также были проведены соответствующие испытания для чистого ненаполненного каучука (как базы для сравнения и анализа результатов). При этом использовались нестандартные образцы и оснастка, специально разработанные для испытаний при больших сдвиговых нагрузках (деформирование на сотни процентов). Для того чтобы выявить особенности именно вязкоупругого поведения рассматриваемых материалов, применялись программы испытаний со сложными траекториями нагружения – симметричное циклическое сдвиговое деформирование с нарастающей амплитудой и остановками на релаксацию при смене направления движения захватов разрывной машины. Кроме того, для оценки прочностных свойств этих нанокомпозитов, все они были подвергнуты стандартным испытаниям на одноосное растяжение до разрыва с постоянной скоростью деформирования. Проведен анализ полученных экспериментальных данных. Установлено, что наибольший эффект усиления дает ввод углеродных нанотрубок – в разы по сравнению с другими образцами. В этом случае также наблюдается самое значительное увеличение петли гистерезиса (т. е. диссипативных потерь). Данное обстоятельство очень важно при использовании таких материалов в качестве демпфирующих элементов. По мнению авторов, эффект механического усиления при больших сдвиговых деформациях во многом зависит от формы частиц нанонаполнителя. Нанотрубки, благодаря своей огромной (по сравнению с поперечными размерами) длине и гибкости, гораздо сильнее влияют на перестройку микроструктуры композита по сравнению с другими типами наполнителей, увеличивая тем самым диссипативные потери.

Ключевые слова: эластомерные нанокомпозиты; графен; наноалмазы; нанотрубки; вязкоупругость; простой сдвиг; механические испытания

Поступила в редакцию 27.07.2021; после рецензии 06.09.2021; принята к опубликованию 08.09.2021

Study of mechanical behavior of elastomeric nanocomposites under large cyclic shear deformations

O. K. Garishin¹, V. V. Shadrin^{1,2}

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

² Perm State University, Perm, Russia

* e-mail: gar@icmm.ru

The paper presents the results of experimental studies of viscoelastic properties of elastomeric nanocomposites based on styrene-butadiene rubber and various nanofillers: carbon black, detonation nanodiamonds, graphene nanoplates and single-walled graphene nanotubes. Corresponding tests were also carried out for pure unfilled rubber (as a basis for comparison and analysis of results). Non-standard samples and equipment specially designed for testing at finite shear strains (deformation by hundreds of percent) were used. In order to reveal the specific features of the viscoelastic behavior of the materials under consideration, test programs with complex loading trajectories were carried out — symmetric cyclic shear deformation with increasing amplitude and stops for relaxation when the direction of the tensile machine grips movement is changed. In addition, to evaluate the strength properties of these nanocomposites, they were all subjected to standard uniaxial tensile to rupture tests at a constant strain rate. The analysis of the obtained experimental data is carried out. It was found that the greatest enhancement effect is provided by the input of carbon nanotubes — several times in comparison with other samples. In this case, the largest increase in the hysteresis loop (i.e. dissipative loss) is also observed. This circumstance is very important when using such materials as damping elements. According to the authors, the effect of mechanical enhancement at large shear strains depends on the shape of the nanofiller particles. Nanotubes, due to their huge (compared to the transverse dimensions) length and flexibility, have a much stronger effect on the rearrangement of the composite microstructure compared to other types of fillers, thereby increasing dissipative losses.

Keywords: elastomeric nanocomposites; graphene; nanodiamonds; nanotubes; viscoelasticity; simple shear mechanical tests

Received 27.07.2021; revised 06.09.2021; accepted 08.09.2021

doi: 10.17072/1994-3598-2021-3-63-72

1. Введение

В настоящее время использование нанонаполнителей находит всё более широкое применение при изготовлении эластомерных композитов. Основопологающее отличие наноструктурированных материалов от конвенционных композитов с наполнителями микронных размеров состоит в том, что для них характерна чрезвычайно высокая суммарная площадь поверхности наполнителя. Поэтому наноструктура материала (межфазные слои, наличие надмолекулярных образований, адгезия между матрицей и наполнителем и т.д.) становится определяющим фактором в формировании его макросвойств. Это позволяет получить значительный выигрыш в улучшении тех или иных физических характеристик нанокомпозита при значительно меньших концентрациях наполнителя. Обычная для нанокомпозитов объёмная степень наполнения составляет всего несколько процентов, тогда как в микрокомпозитах она на порядок выше [1, 2].

Исторически одним из первых и до сих пор наиболее популярных нанонаполнителей является технический углерод. Введение в эластомер этих веществ позволяет существенно улучшить его механические характеристики (особенно прочность и деформативность) [3–8]. На сегодняшний день эти эффекты хорошо изучены и для дальнейшего прогресса необходим поиск новых нетрадиционных видов наполнителей. Одним из перспективных направлений является использование углерода в других аллотропных состояниях. Наиболее популярными на сегодня являются наполнители из графена [9–14]; наноалмазов [12, 14, 15–19] и углеродных нанотрубок [10, 19, 20–24].

Наиболее распространённым способом определения механических свойств эластомеров и композитов на их основе в условиях больших деформаций являются испытания на одноосное деформирование. Такие эксперименты достаточно просты с точки зрения подготовки образцов и не требуют какой-то специальной дополнительной оснастки для разрывной машины. Их проведение, даже при сложных траекториях нагружения (нагрузка, разгрузка, остановки на релаксацию и ползучесть и т.д.), также достаточно просто осуществимо [25–31].

Испытания на сдвиг также являются одним из важных и востребованных видов экспериментальных исследований, так как позволяют напрямую определять сдвиговые характеристики материала и более полно изучать его механическое поведение. Для эластомеров они не столь распространены, особенно когда образцы испытывают значительные искажения формы. Эти эксперименты существенно сложнее в исполнении и требуют образцов специальной формы и соответствующего оборудования для разрывной машины. Один из таких подходов представлен в данной работе.

2. Материалы

Образцы для экспериментов изготавливали из резины СКМС-30 АРК (вулканизат бутадиен-

стирольного каучука), в которую добавляли следующие нанонаполнители: технический углерод (ТУ), детонационные наноалмазы (ДНА), графеновые нанопластинки (ГНП) и одностенные графеновые нанотрубки (ОГНТ). Для удобства сравнения результатов композиты имели одинаковую массовую концентрацию наночастиц равную 7 phg (phg — общепринятая международная характеристика, соответствующая количеству массовых частей наполнителя на 100 массовых частей связующего). Кроме того, были подготовлены образцы из СКМС-30 АРК без наполнителя (как база для сравнения и анализа полученных результатов). Все материалы для образцов были произведены и предоставлены в наше пользование А.Н. Возняковским и его коллегами из Санкт-Петербургского научно-исследовательского института синтетического каучука (НИИСК) в рамках совместной работы по Гранту РФФИ № 19-08-00725.

В качестве нанонаполнителя из технического углерода (3D наполнитель) использовали ТУ Омского завода технического углерода (аналог марки N330 со средним размером частиц 30 нм).

Детонационные алмазы (3D наполнитель) брали марки ТАН производства СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург (средний размер 5 нм). Технология их синтеза основана на взрывном разложении мощных смесей взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. ДНА сочетают в себе наноразмерность, химическую стойкость ядра и химическую активность периферической оболочки [32, 33].

Графеновые нанопластинки (2D наполнитель) получали с помощью карбонизации биополимеров (крахмал) в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по оригинальной методике, разработанной в НИИСК [34]. В отдельной частице ГНП содержится от 2 до 8 атомарных графеновых слоев (в основном 2–3), а характерный размер пластинок может достигать нескольких микрон.

В качестве 1D наполнителя использовали одностенные графеновые нанотрубки Tuball (фирма OCSiAl, Люксембург), которые подвергались дополнительной очистке методом СВС [35]. Диаметр отдельной одностенной нанотрубки – порядка 2 нм, а длина – не менее 5 мкм. В реальности 1D наполнитель представляет собой длинные волокна диаметром от 10 до 40 нм из скрученных между собой ОГНТ [36].

3. Оборудование для испытаний на простой сдвиг

Для исследования механического поведения эластомерных материалов в условиях конечных сдвиговых деформациях была разработана новая методика испытаний при реализации которой ис-

пользовались образцы нестандартной формы и соответствующая специальная оснастка.

Основная проблема, возникающая при такого рода экспериментах, состоит в том, что в отличие от металлических образцов полимер невозможно достаточно сильно зажать в тисках захватов (т.е. обеспечить надежный контакт только за счет трения). При чрезмерном усилии образец разрушается, а при недостаточном начинает «выползть» из захватов. Обычно эту проблему решают за счет того, что испытываемый полимер приклеивают к захватам разрывной машины, причем для осуществления сдвиговой нагрузки приходится использовать оснастку, в которой используется несколько образцов, что требует увеличения площадей склеиваемых поверхностей и, соответственно, повышает вероятность отрыва. Так, в работе [37] конструкция зажимов требует четыре отдельных прямоугольных резиновых образца. В [38] описана конструкция в виде двух круглых резиновых цилиндров, приклеенных между тремя цилиндрическими стальными держателями (тоже цилиндрической формы). Внешние держатели закрепляются неподвижно, а сдвиговая нагрузка осуществляется за счет перемещения внутреннего держателя. Зависимость реализации эксперимента от прочности склейки делает весьма проблематичным возможность приложения к образцу больших сдвиговых деформаций (хотя при малых деформациях данный подход вполне работоспособен).

Основное отличие предложенной нами методики состоит в использовании захватов в виде жестких прижимных пластинок, соединенных винтами, и оригинальной формы образцов со специальными «захватными» частями. Такое решение позволило значительно улучшить контакт между захватами и мягким эластомерным материалом и довести надежное деформирование материала в условиях простого сдвига до сотен процентов.

Форма эластомерного образца показана на рис. 1. Лопатки (зажимные части) заштрихованы и имеют большие размеры, чем рабочая часть (нет штриховки), что предохраняет от «выползания» образца из захватов во время испытания. $L=25$ мм, $l=5$ мм $h=2$ мм (толщина образца). Отношение L к l равно 5, что соответствует стандартам ISO на испытания резины на простой сдвиг [38, 39] (оно должно быть больше 4). Полные габаритные размеры составляли 65 мм в направлении перпендикулярном сдвиговому усилию и 50 мм — в параллельном. На рис. 2 показан эластомерный образец (1), закреплённый в захватах (2, 3) с помощью прижимных пластин (4) на винтах. Захваты могут двигаться только вдоль направляющих как в одну, так и в другую сторону под действием сдвигового усилия F . Их движение в поперечном направлении ограничивается прижимными планками (5).

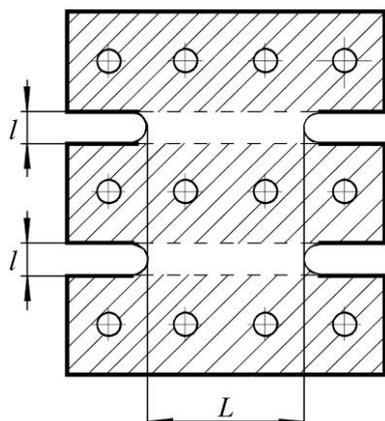


Рис. 1. Форма образца для испытаний на простой сдвиг

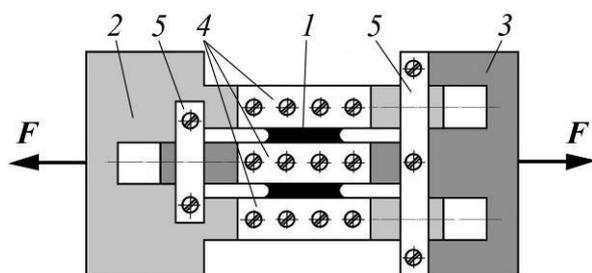


Рис. 2. Образец для испытаний на простой сдвиг, закрепленный в захватах

4. Эксперимент и результаты

Все эксперименты делались на универсальной испытательной машине Zwick-Z250 в Пермском государственном национальном исследовательском университете (ПГНИУ).

Сначала для предварительной оценки механических свойств исследуемых композитов, были проведены механические испытания на одноосное растяжение до разрыва с постоянной скоростью деформирования 25%/мин. При этом использовались стандартные лопаточные образцы с размерами рабочей части $2 \times 4 \times 20$ мм (международный стандарт ISO 527-2-5A). Полученные результаты показаны на рис. 3. Наибольшая прочность и деформативность получалась при вводе ОГНТ и ДНА, а наименьшая – для ГНП (хотя предельные деформации увеличивались для всех композитных систем). Для эластомеров, наполненных нанотрубками, кривая нагружения на начальном и среднем участках деформирования лежала значительно выше других зависимостей и не имела характерного «прогиба». Такое необычное деформационное поведение при вытяжке связано, скорее всего, с тем, что перестройка структуры (переориентация нанотрубок) требует намного больших затрат энергии, чем в случае более «компактных» наполнителей (ТУ, ГНП и ДНА). Более детальное исследование этого вопроса требует изучения морфоло-

гии структуры на нано- и микроуровне. Это тема для отдельной статьи, и в данной работе она не рассматривалась.

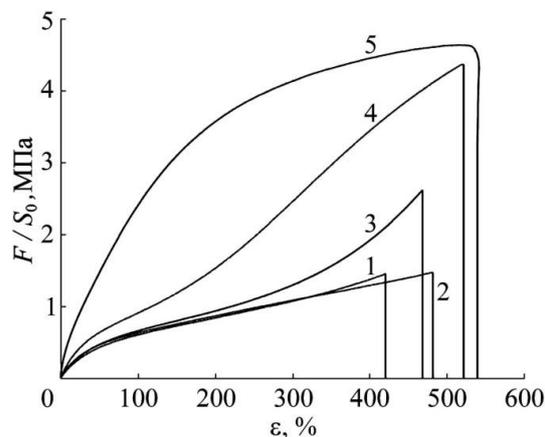


Рис. 3. Одноосное растяжение эластомерных композитов с одинаковой массовой концентрацией наполнителя 7 phr: 1 — ненаполненный СКС-30АРК, 2 — ГНП, 3 — ТУ, 4 — ДНА, 5 — ОГНТ. F/S_0 — инженерные напряжения (отношение усилия растяжения к начальной площади образца в плоскости, перпендикулярной растяжению)

Данные по вязкоупругому поведению данных материалов получали из симметричных циклических испытаний на простой сдвиг с нарастающей амплитудой по деформациям и остановками на релаксацию при смене направления приложения нагрузки. Деформацию сдвига γ вычисляли как отношение смещения захватов относительно друг друга Δl к высоте образца l , а сдвиговое напряжение τ — как $\tau = F/S_0$ (где $S_0 = 2L \times h$ — суммарная площадь горизонтальных сечений образца). Скорость изменения γ всегда равнялась 25%/мин, продолжительность остановки на релаксацию — 10 мин. Для композитных систем производилось по 6 симметричных циклов с приращением амплитуды по γ , равного $\pm 50\%$ (т.е. от 0 до 300%). Для ненаполненного эластомера эксперимент состоял из 4 аналогичных циклов. Результаты циклических испытаний для чистого эластомера и композитов на его основе представлены на рис. 4 и 5, соответственно.

Эластомеры, наполненные графеновыми нанопластинами и техническим углеродом (рис. 5а, 5б) демонстрировали схожее механическое поведение — примерно одинаковый гистерезис и близкое к линейному возрастание сдвиговых напряжений. Сдвиговые напряжения при 200% деформации возросли на величину около 30% по сравнению чистым эластомером. Кривые нагружения для композитов с детонационными наноалмазами качественно имели аналогичный вид, но значения сдвиговых напряжений и площадь

гистерезиса в этом случае были выше (при 200%-м сдвиге напряжения увеличились в 1.7 раза).

Совсем по-другому вели себя образцы с одностенными графеновыми нанотрубками. Для них наблюдалось нелинейное возрастание сдвиговых напряжений на начальных циклах ($\gamma < 200\%$) и их последующее падение при дальнейшем увеличении амплитуды сдвиговых деформаций. При этом максимальный упрочняющий эффект (при $\gamma = 200\%$) составил 4.7 раза относительно ненаполненного материала. Итак, можно сделать вывод, что графеновые нанотрубки значительно сильнее сопротивляются сдвигу, чем более компактные зернистые или пластинчатые наночастицы. На переориентацию нанотрубок при сдвиге требуется значительно больше усилий. Относительное падение напряжений при больших амплитудах γ связано, скорее всего, с тем, что перестройка внутренней структуры материала на этой стадии нагружения в основном завершилась (большая часть ОГНТ сориентировалась в направлении приложения усилия), и требуемые для дальнейшего деформирования усилия стали меньше.

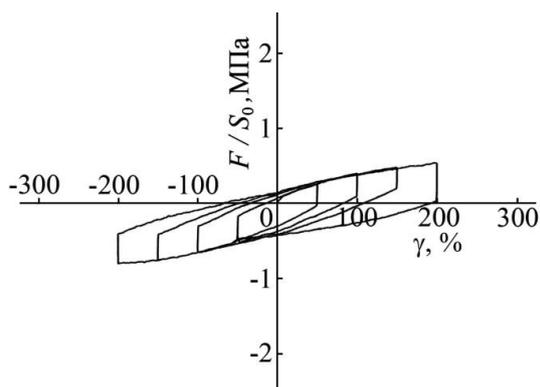


Рис. 4. Циклические испытания ненаполненного эластомера SKMC-30 APK: F/S_0 — инженерные напряжения (отношение усилия сдвига к начальной площади сечения образца в плоскости сдвига)

Следует также отметить, что в композитах с наполнителем из ОГНТ наблюдается самое значительное увеличение петли гистерезиса (т.е., энергии диссипации). Нанотрубки, благодаря своей огромной (по сравнению с поперечными размерами) длине и гибкости, гораздо сильнее влияют на перестройку микроструктуры композита по сравнению с другими типами наполнителей, увеличивая тем самым диссипативные потери. Это обстоятельство является важным плюсом в случае использования данных материалов в качестве демпфирующих элементов.

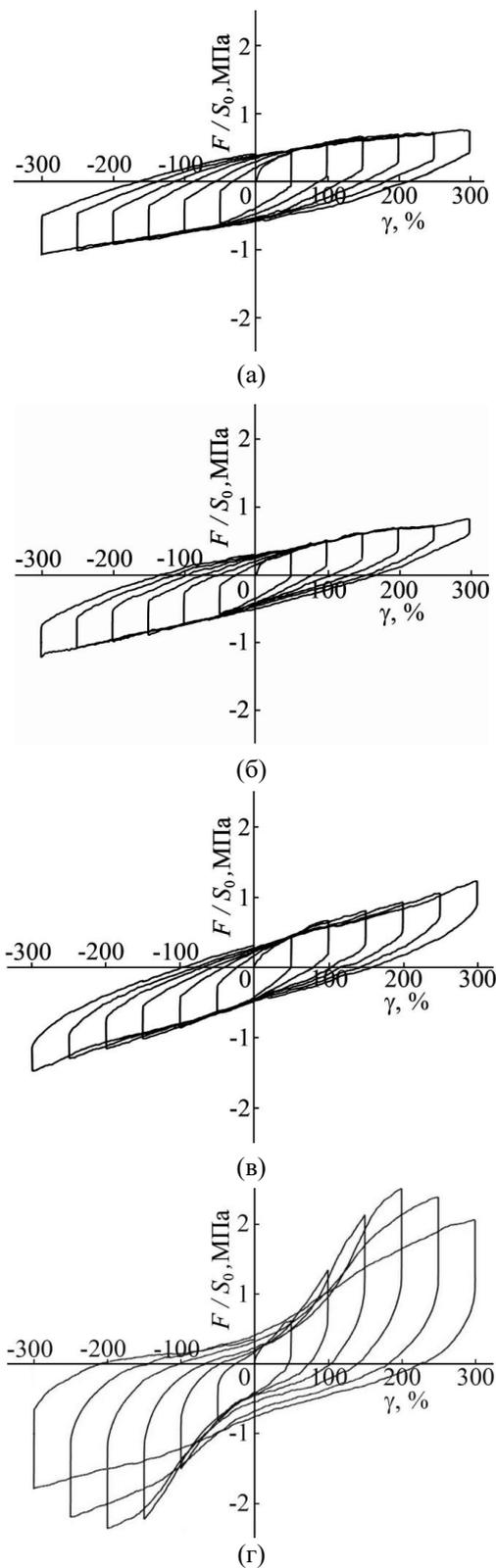


Рис. 5. Циклические испытания эластомерных композитов с одинаковой массовой концентрацией наполнителя 7 phr: а — ГНП; б — ТУ; в — ДНА; г — ОГНТ

5. Заключение

Результаты экспериментальных исследований вязкоупругих свойств эластомерных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука и нанонаполнителей из технического углерода, детонационных наноалмазов, графеновых нанопластинок и одностенных графеновых нанотрубок показали, что наилучшим вариантом для использования этих материалов в качестве демпферов являются композиты, наполненные графеновыми нанотрубками. Для них характерны повышенный упрочняющий эффект и хорошо выраженные вязкоупругие свойства. Гистерезис диссипативных потерь (т.е. способность к поглощению и рассеиванию приложенной извне энергии) для ОГНТ-композитов был в разы больше, чем у других исследованных систем.

Используемые в циклических экспериментах на простой сдвиг образцы и соответствующая оснастка (захваты) показали свою надежность и эффективность при больших сдвиговых деформациях. Ее максимальная амплитуда доходила до 300%, причем, судя по состоянию испытываемого материала в захватах и вблизи от них, это был далеко не предел. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности представленного в данной работе подхода к изучению механических свойств наполненных эластомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-08-00725.

Список литературы

1. Чвалун С. Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7. С. 22–30. http://vivovoco.ibmh.msk.su/vv/journal/nature/07_00/nano/nano.htm
2. Мошев В. В., Гаришин О. К. Структурная механика дисперсно-наполненных эластомерных композитов // Успехи механики. 2005. Т. 4. № 2. С. 3–36.
3. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black // Rubber Chemistry and Technology. 1978. Vol. 51. N 1. P. 297–321.
4. Kluppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales // Advanced Polymer Science. 2003. Vol. 164. P. 1–86. DOI: 10.1007/b11054
5. Salaeh S., Nakason C. Influence of modified natural rubber and structure of carbon black on properties of natural rubber compounds // Polymer composites. 2012. Vol. 33. N 4. P. 489–500. DOI: 10.1002/pc.22169
6. Mark J. E., Erman B., Roland M. (Eds.) The science and technology of rubber. Elsevier, 2013. 786 p.
7. Ulfah I. M., Fidyarningsih M., Rahayu S., Fitriani D. A., Saputra D. A., Winarto D. A., Wisojodharmo L. A. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound // Procedia Chemistry. 2015. Vol. 16. P. 258–264. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.053
8. Gabriel D., Karbach A., Drechsler D., Gutmann J., Graf K., Kheirandish S. Bound rubber morphology and loss tangent properties of carbon-black-filled rubber compounds // Colloid and Polymer Science. 2016. Vol. 294. P. 501–511. DOI: 10.1007/s00396-015-3802-6
9. Xing W., Tang M., Wu J., Huang G., Li H., Lei Z., Fu X., Li H. Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method // Composites Science and Technology. 2014. Vol. 99. P. 67–74. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.05.011
10. 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. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022.
11. Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J. Graphene/elastomer nanocomposites // Carbon. 2015. Vol. 95. P. 460–484. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.055
12. 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. P. 46–54. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.007
13. 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
14. Li Y., Wang S., Wang Q., Xing M. A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet // Composites: Part B. 2018. Vol. 133. P. 35–41. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.024
15. Mochalin V. N., Gogotsi Y. Nanodiamond-polymer composites // Diamond and Related Materials. 2015. Vol. 58. P. 161–171. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.07.003
16. Gannoruwa A., Kawahara S. Distribution of nanodiamond inside the nanomatrix in natural rubber // Langmuir. 2018. Vol. 34. N 23. P. 6861–6868. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00761
17. 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. P. 122–151. DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.006
18. *Shakun A., Sarlin E., Vuorinen J.* Material-related losses of natural rubber composites with surface-modified nanodiamonds // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. 48629. P. 1–10. DOI: 10.1002/APP.48629
 19. *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. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105840
 20. *Bokobza L., Rahmani M., Belin C., Brunell J-L., El Bouni N-E.* Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2008. Vol. 46. P. 1939–1951. DOI: 10.1002/polb.21529
 21. *Le H. H., Pham T., Henning S., Klehm J., Wießner S., Stöckelhuber S., Das A., Hoang X. T., Do Q. K., Wu M., Vennemann N., Heinrich G., Radosch G.* Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components // *Polymer*. 2015. Vol. 73. P. 111–121. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.044
 22. *Gao J., He Y., Gong X., Xu J.* The role of carbon nanotubes in promoting the properties of carbon black-filled natural rubber/butadiene rubber composites // *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 4352–4358. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.09.044
 23. *Krzyżak A., Kosicka E., Szczepaniak R., Szymczak T. D.* Evaluation of the properties of polymer composites with carbon nanotubes in the aspect of their abrasive wear // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2019. Vol. 95. N 1. P. 5–12. DOI: 10.5604/01.3001.0013.7619
 24. *Basheer B. V., George J. J., Siengchin S., Parameswaranpillai J.* Polymer grafted carbon nanotubes – Synthesis, properties, and applications: A review // *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2020. Vol. 22, 100429. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.nanoso.2020.100429
 25. *Meyer R. W. Pruitt L. A.* The effect of cyclic true strain on the morphology, structure, and relaxation behavior of ultra high molecular weight polyethylene // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 5293–5306. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00626-1
 26. *Bergstrom J. S., Rimnac C. M., Kurtz S. M.* An augmented hybrid constitutive model for simulation of unloading and cyclic loading behavior of conventional and highly crosslinked UHMWPE // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. P. 2171–2178. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.08.065
 27. *Ayoub G., Zairi F., Nait-Abdelaziz M., Gloaguen J. M.* Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: application to a high density polyethylene // *International Journal of Plasticity*. 2010. Vol. 6. P. 329–347. DOI: 10.1016/j.ijplas.2009.07.005
 28. *Drozdzov A. D., Klitkou R., Christiansen J. C.* Cyclic viscoplasticity of semicrystalline polymers with finite deformations // *Mechanics of Materials*. 2013. Vol. 56. P. 53–64. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.09.005
 29. *Гарышин О. К., Корляков А. С., Шадрин В. В.* Моделирование упруго-вязко-пластических свойств термопластических полимеров. Комплексный экспериментально-теоретический подход // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2014. Т. 7. № 2. С. 208–218. DOI: DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.2.21
 30. *Свистков А. Л., Шадрин В. В.* Способ одноосного циклического испытания материала / Патент № 2549841, зарегистрирован в ГРИПФ 2015.04.02.
 31. *Garishin O. K., Shadrin V. V., Svistkov A. L., Sokolov A. K., Stockelhuber W. K.* Visco-elastic-plastic properties of natural rubber filled with carbon black and layered clay nano-particles. Experiment and simulation // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 63. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.002
 32. *Даниленко В. В.* Особенности синтеза детонационных алмазов // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 4. № 5. С. 104–116. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/994/994bb7a2586b21893cf4e5c9faa4ddba.pdf>
 33. *Долматов В. Ю.* Детонационные наноалмазы. С: НПО «Профессионал», 2011. 534 с.
 34. *Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Yu., Otvalko Ja. A., Gorelova E. V., Zabelina A. N.* Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. Vol. 9. N 1. P. 125–128. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-1-125-128
 35. *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. 62–77.
 36. *Krestinin A. V., Dremova 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. Vol. 10, N 7–8. P. 537–548. DOI: 10.1134/S1995078015040096

37. Робертс А. (ред.) Натуральный каучук: ч. 2. М.: Мир, 1990. 720 с.
38. Ragni L., Tubaldi E., Dall'Asta A., Ahmadi H., Muhr A. Biaxial shear behaviour of HDNR with Mullins effect and deformation-induced anisotropy // *Engineering Structures*. 2018. Vol. 154. P. 78–92. DOI: 10.1016/j.engstruct.2017.10.060
39. International Organization for Standardization (ISO). ISO 4664-1:2011 rubber, vulcanized or thermoplastic – determination of dynamic properties. Part 1. General guidance. Geneva 2011. <https://www.iso.org/standard/53027.html>
- ### References
- Chvalun S. N. Polimernye nanokompozity (Polymeric nanocomposites). *Nature*, 2000, no. 7, pp. 22–30 (In Russian).
 - Moshev V. V., Garishin O. K. Strukturnaia mekhanika dispersno-napolnennykh elastomernykh kompozitov (Structural mechanics of dispersed-filled elastomeric composites). *Uspekhi mekhaniki*, 2005, vol. 4, no. 2, pp. 3–36 (In Russian).
 - Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black. *Rubber Chemistry and Technology*, 1978, vol. 51, no. 1, pp. 297–321.
 - Kluppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales. *Advanced Polymer Science*, 2003, vol. 164, pp. 1–86. DOI: 10.1007/b11054
 - Salaeh S., Nakason C. Influence of modified natural rubber and structure of carbon black on properties of natural rubber compounds. *Polymer composites*, 2012, vol. 33, no. 4, pp. 489–500. DOI: 10.1002/pc.22169
 - Mark J. E., Erman B., Roland M. (Eds.) *The science and technology of rubber*. Elsevier, 2013. 786 p.
 - Ulfah I. M., Fidyarningsih M., Rahayu S., Fitriani D. A., Saputra D. A., Winarto D. A., Wisojodharmo L. A. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 16, pp. 258–264. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.053
 - Gabriel D., Karbach A., Drechsler D., Gutmann J., Graf K., Kheirandish S. Bound rubber morphology and loss tangent properties of carbon-black-filled rubber compounds. *Colloid and Polymer Science*, 2016, vol. 294, pp. 501–511. DOI: 10.1007/s00396-015-3802-6
 - Xing W., Tang M., Wu J., Huang G., Li H., Lei Z., Fu X., Li H. Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 99, pp. 67–74. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.05.011
 - 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.
 - Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. *Carbon*, 2015, vol. 95, pp. 460–484. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.055
 - 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
 - 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, pp. 160–184. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
 - Li Y., Wang S., Wang Q., Xing M. A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet. *Composites: Part B*, 2018, vol. 133, pp. 35–41. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.024
 - Mochalin V. N., Gogotsi Y. Nanodiamond-polymer composites. *Diamond and Related Materials*, 2015, vol. 58, pp. 161–171. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.07.003
 - Gannoruwa A., Kawahara S. Distribution of nanodiamond inside the nanomatrix in natural rubber. *Langmuir*, 2018, vol. 34, no. 23, pp. 6861–6868. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00761
 - 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
 - Shakun A., Sarlin E., Vuorinen J. Material-related losses of natural rubber composites with surface-modified nanodiamonds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 48629, pp. 1–10. DOI: 10.1002/APP.48629
 - 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, P. 1–14. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105840
 - Bokobza L., Rahmani M., Belin C., Brunell J.-L., El Bouni N.-E. Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers. *Journal of Polymer*

- Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, vol. 46, pp. 1939–1951. DOI: 10.1002/polb.21529
21. Le H. H., Pham T., Henning S., Klehm J., Wießner S., Stöckelhuber S., Das A., Hoang X. T., Do Q. K., Wu M., Vennemann N., Heinrich G., Radosch G. Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. *Polymer*, 2015, vol. 73, pp. 111–121. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.044
 22. Gao J., He Y., Gong X., Xu J. The role of carbon nanotubes in promoting the properties of carbon black-filled natural rubber/butadiene rubber composites. *Results in Physics*, 2017, vol. 7, pp. 4352–4358. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.09.044
 23. Krzyżak A., Kosicka E., Szczepaniak R., Szymczak T. D. Evaluation of the properties of polymer composites with carbon nanotubes in the aspect of their abrasive wear. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2019, vol. 95, no. 1, pp. 5–12. DOI: 10.5604/01.3001.0013.7619
 24. Basheer B. V., George J. J., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Polymer grafted carbon nanotubes – Synthesis, properties, and applications: A review. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 2020, vol. 22, 100429, pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.nanoso.2020.100429
 25. Meyer R. W. Pruitt L. A. The effect of cyclic true strain on the morphology, structure, and relaxation behavior of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 5293–5306. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00626-1
 26. Bergstrom J. S., Rimnac C. M., Kurtz S. M. An augmented hybrid constitutive model for simulation of unloading and cyclic loading behavior of conventional and highly crosslinked UHMWPE. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, pp. 2171–2178. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.08.065
 27. Ayoub G., Zairi F., Nait-Abdelaziz M., Gloaguen J. M. Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: application to a high density polyethylene. *International Journal of Plasticity*, 2010, vol. 6, pp. 329–347. DOI: 10.1016/j.ijplas.2009.07.005
 28. Drozdov A. D., Klitkou R., Christiansen J. C. Cyclic viscoplasticity of semicrystalline polymers with finite deformations. *Mechanics of Materials*, 2013, vol. 56, pp. 53–64. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.09.005
 29. Garishin O. K., Korliakov A. S., Shadrin V. V. Modelirovanie uprugoviazko-plasticheskikh svoystv termoplasticheskikh polimerov. Kompleksnyi eksperimental'no-teoreticheskii podkhod (Modeling of elastic-visco-plastic properties of thermoplastic polymers. Comprehensive experimental and theoretical approach). *Computational Continuum Mechanics*, 2014, vol. 7, no. 2, pp. 208–218 (In Russian). DOI: DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.2.21
 30. Svistkov A.L., Shadrin V.V. *Method for uniaxial cyclic testing of the material*. Patent no. 2549841, registered in the GIRF 2015.04.02. (in Russian)
 31. Garishin O. K., Shadrin V. V., Svistkov A. L., Sokolov A. K., Stockelhuber W. K. Visco-elastic-plastic properties of natural rubber filled with carbon black and layered clay nano-particles. Experiment and simulation. *Polymer Testing*, 2017, vol. 63, pp. 133–140. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.002
 32. Danilenko V. V. Osobennosti sinteza detonatsionnykhalmazov (Features of the synthesis of detonation diamonds). *Fizika gorenii i vzryva*, 2005, vol. 4, no. 5, pp. 104–116 (In Russian).
 33. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал» Dolmatov V. Yu. *Detonatsionnye nanoalmazy (Detonation nanodiamonds)*. Sankt-Peterburg: NPO «Professional», 2011. 534 p. (In Russian).
 34. Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Yu., Otvalko Ja. A., Gorelova E. V., Zabelina A. N. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 125–128. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-1-125-128
 35. Vozniakovskii A. P., Neverovskaia A. Iu., Melenevskaia E. Iu., Chubarova E. V., Kutin A. A., Sukhanova T. E. Osobennosti raspredeleniia odnostennykh uglerodnykh nanotrubok v matritse polistirola (Features of the distribution of single-wall carbon nanotubes in a polystyrene matrix). *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo*, 2018, no. 4, pp. 62–77 (In Russian).
 36. Krestinin A. V., Dremova 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, vol. 10, no. 7–8, pp. 537–548. DOI: 10.1134/S1995078015040096
 37. Roberts A.D. (Eds.) *Natural rubber science and technology*. Oxford University Press, 1988 1136 p.
 38. Ragni L., Tubaldi E., Dall'Asta A., Ahmadi H., Muhr A. Biaxial shear behaviour of HDNR with Mullins effect and deformation-induced anisotropy. *Engineering Structures*, 2018, vol. 154, pp. 78–92. DOI: 10.1016/j.engstruct.2017.10.060
 39. International Organization for Standardization (ISO). ISO 4664-1:2011 rubber, vulcanized or thermoplastic – determination of dynamic properties. Part 1. General guidance. Geneva 2011.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Гаришин О.К., Шадрин В.В. Исследование механического поведения эластомерных нанокompозитов при больших циклических сдвиговых деформациях // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 3. С. 63–72. doi: 10.17072/1994-3598-2021-3-63-72

Please cite this article in English as:

Garishin O.K., Shadrin V.V. Study of mechanical behavior of elastomeric nanocomposites under large cyclic shear deformations. Bulletin of Perm University. Physics, 2021, no. 3, pp. 63–72. doi: 10.17072/1994-3598-2021-3-63-72

Сведения об авторах

1. *Олег Константинович Гаришин*, д-р. физ.-мат. наук, с.н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.
2. *Владимир Васильевич Шадрин*, вед. инженер, Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, 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 UrB RAS, Akademika Koroleva str. 1, Perm, Russia, 614013.
2. *Vladimir V. Shadrin*, Leading Engineer, Institute of Continuous Media Mechanics UrB RAS, Akademika Koroleva str. 1, Perm, Russia, 614013; Engineer, Perm State University, Bukirev str. 15, Perm, Russia, 614990.