

УДК 539.3
PACS 46.00.00, 62.20.-x, 81.70.Bt

Исследование механического поведения наполненных эластомеров при двухосном циклическом нагружении

В. В. Шадрин^{a,b}, О. К. Гаришин^a, А. Г. Пелевин^{a,b}, Ю. В. Корнев^c

^a Институт механики сплошных сред УрО РАН

614013, Пермь, ул. ак. Королева, 1

email: shadrin@icmm.ru

^b Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15

email: pelevin@icmm.ru

^c Институт прикладной механики РАН

Москва, Ленинградский пр. 7

email: yurikornev@iam-ras.ru

Экспериментально исследовано механическое поведение наполненных эластомеров в условиях двухосного циклического нагружения. Исследуемые материалы представляют собой дисперсно-наполненные системы, состоящие из низкомолекулярной высокоэластичной каучуковой матрицы (непрерывная фаза), в которую случайным образом внедрены твёрдые зернистые частицы наполнителя (дисперсная фаза). Для экспериментов на двухосное нагружение использовали специальные образцы крестообразной формы. Их форма и размеры были разработаны на основе теоретических исследований, проведенных в ИМСС УрО РАН. Эти образцы оптимальны с точки зрения получения однородных полей напряжений на рабочей части образца и минимизации размеров нерабочей части. Испытания проводились на четырёхвекторном испытательном стенде Zwick/Roell (единственном в России), позволяющем независимо задавать сложные траектории деформирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В качестве объекта исследований брали композиты на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК (матрица), содержащего различные наполнители: шунгит; кремнекислота (белая сажа), технический углерод (сажа), углеродные нановолокна с сажой. В результате проведённых экспериментов были изучены эффекты размягчения и возникновения наведённой анизотропии в наполненных эластомерах под действием двухосной нагрузки. Установлено, что характер их проявления зависит от типа наполнителя. Показано также, что в случае чистого каучука они практически отсутствуют. В образцах с наполнителем из шунгита или технического углерода циклическое деформирование по одной оси вызывает соответствующее размягчение по той же оси, но никак не сказывается на механическом поведении материала в перпендикулярном направлении. В случае наполнителя в виде смеси технического углерода и углеродных нановолокон циклическое деформирование по одной оси вызывает аналогичное размягчение по другой оси. Для наполнителя из частиц кремнекислоты этот эффект также можно наблюдать, но выражен он существенно слабее, чем для углеродных волокон. Таким образом, показано, что варьируя состав и тип наполнителя, можно изменять в необходимую сторону механические свойства композита, делая систему более или менее анизотропной.

Ключевые слова: эластомер, наполнитель, напряжение, деформация; эффект Маллинза

Поступила в редакцию 17.10.2017; принята к опубликованию 23.10.2017

The study of mechanical behavior of filled elastomers under biaxial cyclic loading

V. V. Shadrin^{a,b}, O.K. Garishin^a, G. Pelevin^{a,b}, Yu. V. Kornev^c

^a Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Korolev St., 1, 624013, Perm
email: shadrin@icmm.ru

^b Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: pelevin@icmm.ru

^c Institute of Applied Mechanics RAS, Moscow, Leningrad avenue, 7
email: yurikornev@iam-ras.ru

The mechanical behavior of filled elastomers under conditions of biaxial cyclic loading was studied experimentally. The materials studied are dispersed-filled systems consisting of a low-modulus, highly elastic rubber matrix (continuous phase) into which solid particulate filler particles (dispersed phase) are randomly introduced. The special samples of the cruciform shape were used for the experiments on biaxial loading. Their shape and size were developed on the basis of theoretical studies conducted in ICMM UB RAS. These samples are optimal from the viewpoint of obtaining homogeneous stress fields on the working part of the sample and minimizing the dimensions of the inoperative part. The corresponding patent was obtained. The tests were carried out on a four-vector test machine Zwick/Roll (unique in Russia), which allows to define complex deformation trajectories in two mutually perpendicular directions independently. Composites based on synthetic styrene-butadiene rubber SKS-30ARK (matrix), containing various fillers: schungite; silicic acid (white soot); technical carbon (carbon black); carbon nanofibres with carbon black were used as an object of study. As a result of the experiments, the effects of softening and the appearance of induced anisotropy in filled elastomers under the action of a biaxial load were studied. It is established that the nature of their manifestation depends on the type of filler. It is also shown that in the case of pure rubber they are practically absent. In samples filled with schungite or technical carbon, cyclic deformation along one axis causes a corresponding softening along the same axis, but does not affect the mechanical behavior of the material in a perpendicular direction. In the case of a filler made from a mixture of carbon black and carbon nanofibers, cyclic deformation along one axis causes similar softening along another axis. For the filler of silicic acid particles, this effect can also be observed, but it is much weaker than for carbon fibers. Thus, it is possible to change the mechanical properties of the composite to the desired side, making the system more or less anisotropic by varying the composition and type of the filler.

Keywords: elastomer; filler; keyword, stress, strain, Mullins effect

Received 17.10.2017; accepted 23.10.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-31-39

1. Введение

Дисперсно-наполненные эластомерные композиты представляют собой системы, состоящие из низко модульной высокоэластичной каучуковой матрицы (непрерывная фаза), в которую внедрены твёрдые зернистые частицы наполнителя (дисперсная фаза). Их промышленными аналогами можно считать резины различного назначения (от автомобильных шин до токопроводящих высокоэластичных прокладок), твёрдые ракетные топлива и т. д. Подобные материалы характеризуются сложным механическим поведением (конечные деформации, нелинейная упругость, вязкоупругость), которое обусловлено различными по природе обратимыми и необратимыми структурными

изменениями, происходящими при деформировании.

Композиты этого типа как конструкционные материалы появились в начале девятнадцатого века и с тех пор получили самое широкое распространение в промышленности. За прошедшее время накоплен огромный практический опыт в создании резин самого различного назначения. Однако прогресс в этой области материаловедения до сих пор сдерживается недостаточной изученностью механизмов формирования весьма сложного макроскопического поведения наполненных эластомеров при деформировании.

В настоящее время продолжают интенсивно проводиться исследования механических свойств эластомерных нанокомпозитов в зависимости от вида наполнителя, его количества и технологии из-

готовления. Примером могут служить работы, связанные с изучением влияния на свойства эластомеров технического углерода, углеродных нанотрубок, наноалмазов, монтмориллонита, палыгорскита, шунгита [1–4] и т.д. Важной особенностью эластомерных композитов является изменение их свойств в результате предварительного деформирования (эффект Патрикеева–Маллинза) [6–10], который может оказывать значительное влияние на поведение изделия из наполненного эластомера [11]. Установлено, что в результате размягчения у наполненных эластомеров могут формироваться анизотропные свойства [12,13].

В большинстве статей приводятся результаты экспериментов, когда на исследуемый образец действует одноосная растягивающая сила, статически или динамически прикладываемая к образцу. Реже проводятся эксперименты с кручением или с простым сдвигом.

Особенности поведения материалов при сложном нагружении по разным осям изучены гораздо слабее. Это связано с тем, что такие испытательные установки намного дороже и их очень мало. Эти проблемы представляют значительный научный интерес как в фундаментальном, так и прикладном аспектах, так как подавляющее большинство деталей и конструкций в реальности работают в режиме сложного нагружения. Целью данных исследований был ответ на вопрос: как повлияет введение того или иного наполнителя на зависимость механического поведения вдоль одной оси от предварительного нагружения материала вдоль другой оси. Появится ли в результате предварительного нагружения анизотропия механических свойств и каковы возможные причины ее появления? Для таких экспериментов у авторов имелась в распоряжении уникальная разрывная машина для двухосных испытаний Zwick/Roell, с помощью которой и была сделана попытка ответить на эти вопросы.

2. Объект экспериментальных исследований

В качестве основного объекта исследований был взят синтетический каучук СКС-30АРК (матрица), в который добавляли различные по своим механическим и физико-химическим свойствам наполнители: 1) шунгит, 2) технический углерод, 3) углеродные нановолокна с техническим углеродом и 4) кремниевая кислота. Кроме того, аналогичные испытания были проведены и для чистого эластомера без наполнителя.

СКС-30АРК – это синтетический бутадиенстирольный каучук (импортное название SBR-1500) на основе сополимера стирола (23.5%) и бутадиена (76.5%), полученный эмульсионным способом с использованием смоляных/жирных кислот (производитель – компания СИБУР). Его основные

механические свойства (определённые по стандарту ASTM D3185) таковы: условное напряжение при 300%-ном удлинении 13 МПа; условная прочность при растяжении 22.5 МПа; относительное удлинение при разрыве 420%.

Шунгит – это глинистый минерал, состоящий в основном из фуллереноподобного углерода (30%) и оксида кремния SiO₂ (60%) [14]. Он достаточно широко распространен в природе, недорог и характеризуется высокой экологической безопасностью. При диспергировании шунгита образуются наночастицы глобулярного вида. Резины, наполненные шунгитными наночастицами, отличаются повышенной износостойкостью. В настоящее время они широко используются в шинной промышленности [15–17]. В нашем случае композитные образцы содержали 65 массовых частей шунгитных частиц со средним размером 60–80 нм.

Сажевый наполнитель состоял из технического углерода марки N220 (стандарт ASTM): средний размер частиц порядка 30 нм, концентрация 60 м.ч.

Углеродные нановолокна (марки VGCF) имели длину от 10 до 20 мкм и диаметр 150–200 нм [18]. Концентрация 5 м.ч. (для волокон такая концентрация является весьма значительной величиной, так как в силу своих формы и размеров эти частицы «распространяют свое влияние» на значительно большие расстояния, чем зернистые включения).

Частицы кремниевой кислоты БС-120 (белая сажа) представляли собой зернистые частицы со средним размером 20–30 нм [19]. Их концентрация составляла 65 м.ч.

3. Используемое оборудование и программа испытаний

Испытания проводились на уникальном (единственном в России) четырехвекторном испытательном стенде Zwick/Roell, позволяющем задавать сложные траектории деформирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях (независимо друг от друга). Его основные рабочие характеристики: максимальное усилие испытания ±2.5 кН; ход каждой траверсы до 400 мм (суммарный ход по каждой оси – 800 мм); скорость перемещения от 0.001 до 15000 мм/мин. Помимо датчиков перемещения траверс и датчиков усилий машина оснащена видеоэкстензометром videoXtens. С его помощью можно бесконтактным образом измерять деформации в исследуемой области путём определения перемещений меток, нанесённых на образец. Это позволяет исключить влияние таких искажающих факторов, как «выползание» образца из захватов, и замерять истинную деформацию непосредственно в рабочей зоне образца. Внешний вид машины представлен на рис. 1.



(a)



(б)

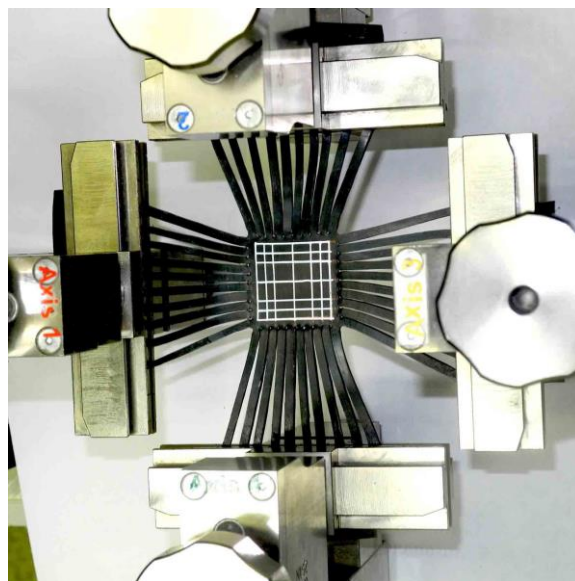
Рис. 1. *Четырехвекторный испытательный стенд Zwick/Roell: а) – общий вид, б) – система захватов*

Двухосные испытания требуют изготовления специальных образцов крестообразной формы, а также соответствующей оснастки. На сегодняшний день нет общепринятых стандартов, определяющих форму образцов для таких испытаний. В ИМСС УрО РАН были проведены специальные экспериментальные и теоретические исследования по выбору их оптимальной формы применительно к исследуемым материалам (с точки зрения получения однородных полей напряжений на рабочей части образца и минимизации размеров нерабочей части). Получен соответствующий патент [20].

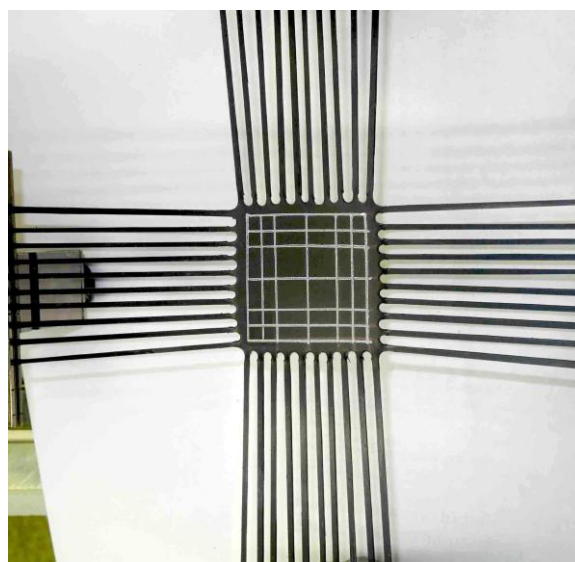
Для обеспечения равномерного поля напряжений в рабочей зоне крестообразного образца использовалось веерообразное закрепление тяг в захватах (рис. 2). Такое закрепление обеспечивает однородное поле напряжений и деформаций не менее чем на 87% площади образца, что вполне достаточно для наших целей.

При растяжении крестообразных образцов только вдоль одной оси необходимо следить, чтобы не возникало искажающего влияния со стороны захватов, отвечающих за перпендикулярное направление. Поэтому при одноосном растяжении

одновременно проводилось такое смещение перпендикулярных захватов, чтобы их «боковое» воздействие на образец стремилось к нулю.



(a)



(б)

Рис. 2. *Общий вид крестообразных образцов: а) – исходное ненагруженное состояние, б) – образец деформирован на 80% по каждой из осей*

В результате были подготовлены образцы с квадратной рабочей зоной и веерно расположенными тягами из того же материала: размер квадрата составлял 35×35 мм, тяги (по 10 штук на сторону) представляли собой длинные волокна прямоугольного сечения (длина 45 мм, толщина 3 на 2 мм) из того же материала. Внутри квадрата выделялась также квадратная рабочая зона размером 30×30 мм (на рисунке выделена белыми линиями). Такая конфигурация и размеры образца

обеспечивали практически стопроцентную гарантию однородности напряженно-деформированного состояния в рабочей зоне [21].

Испытания для чистого эластомера, а также для композитов с наполнителями из нанOSHунгита и кремневой кислоты велись по приводимой ниже программе I:

- 1) растяжение по оси X со скоростью 25%/мин до деформации 25% и остановка на 30 мин;
- 2) сжатие по оси X со скоростью 25%/мин до начального состояния и остановка на 30 мин;
- 3) растяжение по оси X со скоростью 25%/мин до деформации 50% и остановка на 30 мин;
- 4) сжатие по оси X со скоростью 25%/мин до начального состояния и остановка на 30 мин;
- 5) растяжение по оси Y со скоростью 25%/мин до деформации 25% и остановка на 30 мин;
- 6) сжатие по оси Y со скоростью 25%/мин до начального состояния и остановка на 30 мин;
- 7) растяжение по оси Y со скоростью 25%/мин до деформации 50% и остановка на 30 мин;
- 8) сжатие по оси Y со скоростью 25%/мин до начального состояния.

Выдержки по времени при смене направления движения захватов делались для релаксации возникающих в материале вязкоупругих напряжений.

В случае наполнителя из технического углерода и углеродных волокон с техническим углеродом программа испытаний состояла из следующих шагов (программа II):

- 1) растяжение по оси X со скоростью 25%/мин до деформации 150% и остановка на 20 мин;
- 2) сжатие по оси X со скоростью 25%/мин до начального состояния и остановка на 20 мин. Процедуры 1) и 2) повторялись 4 раза.
- 3) растяжение по оси Y со скоростью 25%/мин до деформации 150% и остановка на 20 мин;
- 4) сжатие по оси Y со скоростью 25%/мин до начального состояния и остановка на 20 мин.

Процедуры 3) и 4) повторялись 3 раза.

3. Результаты экспериментов

Испытания чистого каучука СКС-30АРК по программе I показало (рис. 3), что одноосное циклическое деформирование практически не влияет на его свойства по другим направлениям. Петли гистерезиса в режиме «нагрузка–разгрузка» также выражены очень слабо. То есть такой материал можно большей долей достоверности считать упругим и изотропным.

Иная картина наблюдается для образцов с нанOSHунгитом (рис. 4). На графиках видно, что

ввод данного наполнителя способствует усилению вязкостных свойств композита – появляются петли гистерезиса. При этом размягчение материала при повторных нагружениях не происходит. Зависимости $\sigma(\epsilon)$, построенные при нагружении по осям X и Y , практически совпадают, т.е. возникновение наведённой деформацией анизотропии свойств не наблюдается.

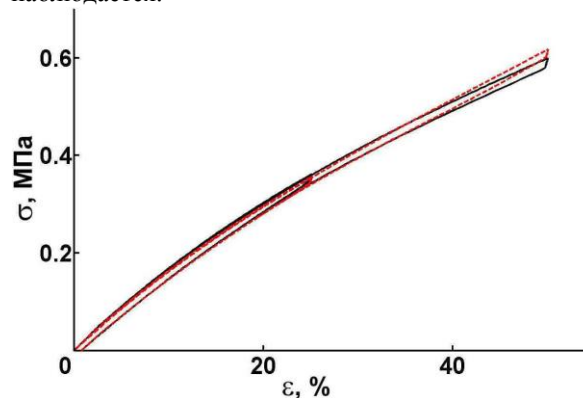


Рис. 3. Циклическое нагружение по программе I чистого каучука СКС-30АРК; сплошные линии – кривые растяжения по оси X , штриховые – кривые растяжения по оси Y

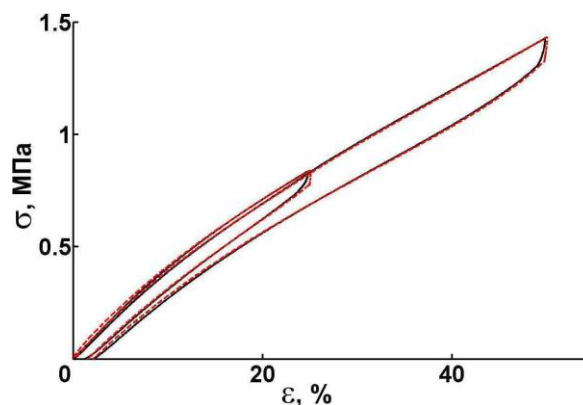


Рис. 4. Циклическое нагружение по программе I каучука СКС-30АРК с нанOSHунгитным наполнителем; сплошные линии – кривые растяжения по оси X , штриховые – кривые растяжения по оси Y

На рис. 5 представлены результаты циклических испытаний (по программе I) для каучука СКС-30АРК, наполненного частицами белой сажи БС-120. В этом случае кривые гистерезиса оказались значительно больше, чем в предыдущих опытах, что свидетельствует об усилении вязкостных свойств композита. Для кривых соответствующих деформированию по одной и той же оси происходит некоторое падение жёсткости при повторном нагружении (эффект Патрикеева–Маллинза). Также для этих образцов наблюдается появление наведённой анизотропии свойств: кривые $\sigma(\epsilon)$, полученные при нагружении по оси Y , лежат ниже,

чем построенные для оси X (напомним, что сначала образец дважды растягивался вдоль оси X , а затем вдоль Y).

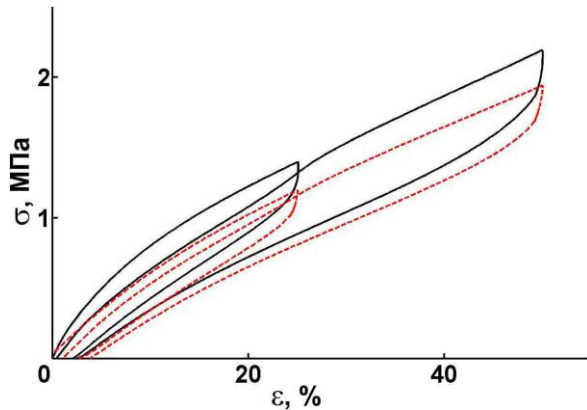


Рис. 5. Циклическое нагружение по программе I каучука СКС-30АРК, наполненного частицами ВС-120; сплошные – кривые растяжения по оси X , штриховые – кривые растяжения по оси Y

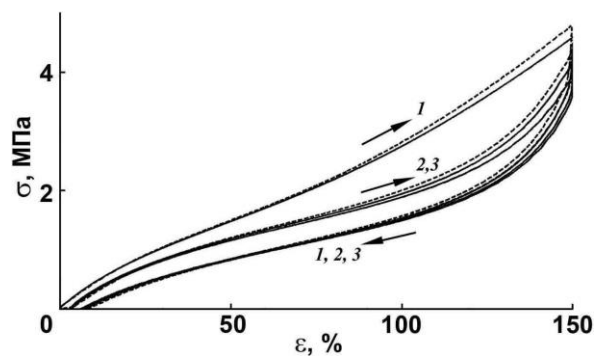


Рис.6. Циклическое нагружение по программе II каучука СКС-30АРК, наполненного частицами сажи N220; сплошные линии – кривые деформирования по оси X , штриховые – вдоль Y , 1 – первый цикл, 2 и 3 – второй и третий циклы

Эксперименты по программе II для наполнителей в виде технического углерода и углеродных волокон с сажей представлены на графиках 6 и 7. На рис. 6 показаны зависимости $\sigma(\varepsilon)$ композита на основе СКС-30АРК с наполнителем из технического углерода марки N220. На этих графиках видно, что материал в результате циклической нагрузки вдоль первой оси (X) испытывает значительное размягчение после первого цикла, на втором и третьем циклах ситуация стабилизируется. Петля гистерезиса на первом цикле также значительно больше, чем на втором и третьем циклах. Самое интересное, что практически такие же кривые были получены и при последующем нагружении в перпендикулярном направлении (ось Y), т.е. для данного композита история нагружения по X никак не влияет на историю нагружения по Y .

Добавление же в этот композит всего 5 м.ч. углеродных нановолокон значительно изменяет характер поведения материала. На рис. 7а представлены результаты первых трех циклических нагружений по оси X , а на рис. 7б – трех последующих по оси Y . При нагружении вдоль X наблюдается качественно та же картина, что и в случае чисто сажевого наполнителя: первый цикл характеризуется самой большой площадью гистерезиса и наибольшим размягчением материала. Кривые, соответствующие второму и третьему циклу, лежат поблизости. При деформировании же вдоль Y материал ведёт себя совсем по-другому. Предыдущее деформирование в перпендикулярном направлении привело к тому, что все три цикла по Y совпадают со вторым и третьим циклами по X , т.е. одноосная «тренировка» этого композита вызывает его изотропное размягчение.

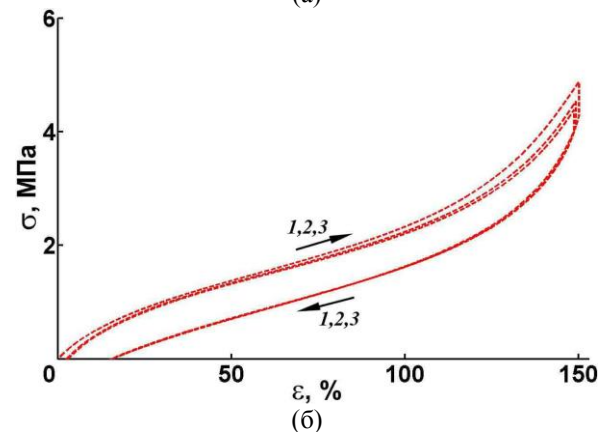
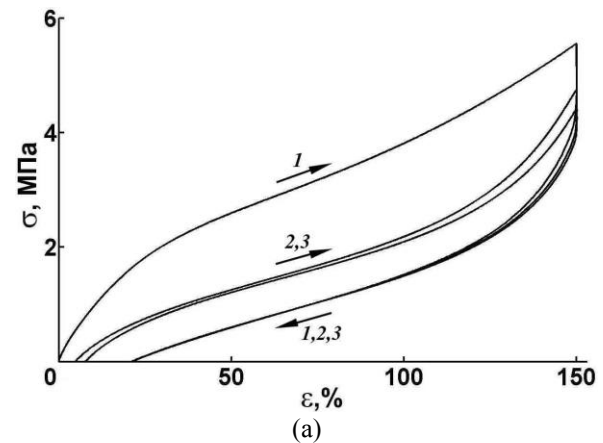


Рис. 7. Циклическое нагружение по программе II каучука СКС-30АРК, наполненного частицами сажи N220 и углеродными нановолокнами: а) – по оси X ; б) – по оси Y ; 1,2,3 – первый, второй, третий циклы растяжения

4. Выводы

Проведённые исследования показали, что при двухосных испытаниях механическое поведение дисперсно наполненных эластомеров (наведённая анизотропия модуля и вязкоупругих свойств) зависит от того, какие материалы используются в каче-

стве наполнителя. Притом чистый ненаполненный каучук остаётся практически упругим и изотропным материалом независимо от вида приложенной нагрузки.

В образцах с шунгитом или техническим углеродом в качестве наполнителя циклическое деформирование по одной оси вызывает соответствующее размягчение по той же оси, но никак не сказывается на механическом поведении материала в перпендикулярном направлении.

В случае наполнителя из сажи с добавлением углеродных волокон циклическое деформирование по одной оси вызывает аналогичное размягчение по другой оси.

Для наполнителя из частиц кремнекислоты этот эффект также можно наблюдать, но выражен он существенно слабее, чем для углеродных волокон.

Таким образом, варьируя состав и тип наполнителя, можно изменять в необходимую сторону механические свойства композита, делая систему более или менее анизотропной.

Работа выполнена при финансовом содействии РФФИ, проект № 17-08-01118, проект № 16-08-00756.

Список литературы

1. 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. N. 1. P. 333–340.
2. Lvov Y., Fakhrullin R., Wang W., Zhang L. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. N. 6. P. 1227–1250.
3. He Q., Runguo W., Hui Y., Xiaohui W., Weiwei L., Xinxin Z., Xiaoran H., Liqun Z. Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction // *Polymer*. 2015. Vol. 79. P. 1–11.
4. Huili L., Hongwei B., Dongyu B., Zhenwei L., Qin Z., Qiang F. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization // *Polymer*. 2017. Vol. 108. P. 38–49.
5. Патрикеев Г. А. Технология каучука и резины / в кн. Вольфкович С. И. (ред.) *Общая химическая технология*. М.; Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1946. Т. 2. С. 207–361.
6. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber // *Journal of Rubber Research*. 1947. Vol. 16, N. 12 P. 245–289.
7. Mullins L., Tobin N. R. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to prescribe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 1965. Vol. 9. P. 2993–3005.
8. Mullins L. *Engineering with rubber* // *Rubber Chemistry and Technology*. 1986. Vol. 59. No 3. P. G69–G83.
9. Diani J., Fayolle B, Gilormini P. A review on the Mullins effect // *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45. P. 601–612.
10. Шадрин В. В. Восстановление механических свойств резин в результате термостатирования // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2005. Т. 47. № 7. С. 1237–1240.
11. Соколов А. К., Свистков А. Л., Комар Л. А., Шадрин В. В., Терпугов В. Н. Проявление эффекта размягчения материала в изменении напряженно-деформированного состояния шины // *Вычислительная механика сплошны сред*. 2016. Т. 9. №. 3. С. 358–365. DOI: 10.7242/1999-6691/2016.9.3.29
12. Machado G., Chagnon G., Favier D. Induced anisotropy by the Mullins effect in filled silicone rubber // *Mechanics of Materials*. 2012. Vol. 50. P. 70–80.
13. 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.
14. Kwiecinska B., Pusz S., Krzesinska M., Pilawa B. Physical properties of shungite // *International Journal of Coal Geology*. 2007. Vol. 71, N. 4. P. 455–461.
15. Корнев Ю. В., Яновский Ю. Г., Бойко О. В., Жогин В. А., Семенов Н. А. Новые эластомерные композиты, наполненные наноразмерными частицами минерала шунгит // *Проблемы шин и резинорезинных композитов: матер. Симпозиума*. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2009. С. 22–31.
16. Kornev Y. V., Yanovskiy Y. G., Boiko O. V., Semenov N. A., Chirkunova S. V. Investigating the influence of the degree of dispersion of mineral shungite on the properties of elastomeric materials based on butadiene-styrene rubber // *International Polymer Science and Technology*. 2013. Vol. 40, N. 3. P. 17–22.
17. Kornev Y. V., Yanovskiy Y. G., Boiko O. V., Chirkunova S. V., Guseva M. A. The effect of carbon nanotubes on the properties of elastomeric materials filled with the mineral shungite // *International Polymer Science and Technology*. 2013. Vol. 40, N. 2. P. 29–32.
18. Шадрин В. В., Мохирева К. А., Комар Л. А. Анизотропия механических свойств наполненных вулканизатов под воздействием внешней

- нагрузки // Вестник Пермского научного центра. 2017. № 1. С. 93–98.
19. Сырьё и материалы для резиновой промышленности: тексты лекций / Н. А. Охотина; Казан. гос. технол. ун-т. Казань. 2005. 116 с. URL: <https://studfiles.net/preview/2029975/page:26/> (дата обращения: 23.10.2017).
 20. Мохирева К. А., Свистков А. Л., Шадрин В. В. Способ изготовления образцов и испытание их на двухосное растяжение. Патент № 2552121. Роспатент, 2015.
 21. Мохирева К. А., Свистков А. Л., Шадрин В. В. Определение оптимальной формы образцов для экспериментов на двухосное растяжение // Вычислительная механика сплошных сред. 2014. Т. 7. № 4. С. 353–362. DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.4.34
 8. Mullins L. Engineering with rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 1986. vol. 59. no. 3. P. G69–G83.
 9. Diani J., Fayolle B, Gilormini P. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 2009. vol. 45. pp. 601–612.
 10. Shadrin V. V. Recovery of the mechanical properties of rubber under thermal treatment. *Polymer Science, Series: B.*, 2005. vol. 47. no. 7–8. pp. 220–222.
 11. Sokolov A. K., Svistkov A. L., Komar L. A., Shadrin V. V., Terpugov V. N. Proivavlenie efekta razmiagcheniia materiala v izmenenii napriazhenno-deformirovannogo sostoianii shiny. *Computational Continuum Mechanics*, 2016. vol. 9, no. 3, pp. 358–365. (In Russian). DOI: 10.7242/1999-6691/2016.9.3.29
 12. Machado G., Chagnon G., Favier D. Induced anisotropy by the Mullins effect in filled silicone rubber. *Mechanics of Materials*, 2012. vol. 50. P. 70–80.
 13. 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.
 14. Kwiecinska B., Pusz S., Krzesinska M., Pilawa B. Physical properties of schungite. *International Journal of Coal Geology*, 2007. vol. 71, no. 4. pp. 455–461.
 15. Kornev Yu. V., Ianovskii Yu. G., Boiko O. V., Zhogin V. A., Semenov N. A. Novye elastomernye kompozity, napolnennye nanorazmernymi chastitsami minerala shungit (New elastomer composites filled by schungite mineral particles). *Proc. of 20th Symposium "Problemy shin i rezinokordnykh kompozitov"* (Problems of tires and rubber-cord composites), Moscow, 2009. pp. 22–31 (In Russian).
 16. Kornev Yu. V., Yanovskii Yu. G., Boiko O. V., Semenov N. A., Chirkunova S. V. Investigating the influence of the degree of dispersion of mineral schungite on the properties of elastomeric materials based on butadiene-styrene rubber. *International Polymer Science and Technology*, 2013. vol. 40, no. 3. pp. 17–22 (In Russian).
 17. Kornev Y. V., Yanovskiy Y. G., Boiko O. V., Chirkunova S. V. Guseva M. A. The effect of carbon nanotubes on the properties of elastomeric materials filled with the mineral schungite. *International Journal of Polymer Science and Technology*, 2013. vol. 40, no. 2. pp. 29–32.
 18. Shadrin V. V., Mokhireva K. A., Komar L. A. Anisotropy of mechanical properties of filled vulcanizates subjected to external loading. *Vestnik Permskogo nauchnogo tsentra* (Bulletin of Perm Scientific Center). 2017. no. 1. pp. 93–98 (In Russian).
 1. 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. no. 1. pp. 333–340.
 2. Lvov Y., Fakhruilin R., Wang W., Zhang L. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. *Advanced Materials*, 2016. vol. 28. no. 6. pp. 1227–1250.
 3. He Q., Runguo W., Hui Y., Xiaohui W., Weiwei L., Xinxin Z., Xiaoran H., Liqun Z. Design and preparation of natural layered silicate/bio-based elastomer nanocomposites with improved dispersion and interfacial interaction. *Polymer*, 2015. vol. 79. pp. 1–11.
 4. Huili L., Hongwei B., Dongyu B., Zhenwei L., Qin Z., Qiang F. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization. *Polymer*, 2017. vol. 108. pp. 38–49.
 5. Patrikeev G. A. *Tehnologija kauchuka i reziny*. (Rubber technology) In: Vol'fkovicha S. I. (Ed.) *Obshhaja himicheskaja tehnologija* (General chemical technology). Moscow-Leningrad: Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo himicheskoy literatury, 1946. vol. 2. pp. 361–207 (In Russian).
 6. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber. *Journal of Rubber Research*, 1947. Vol. 16, no. 12 pp. 245–289.
 7. Mullins L., Tobin N.R. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to prescribe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965. vol. 9. pp. 2993–3005.

19. *Syr'e i materialy dlja rezinovej promyshlennost* (Feedstock and material for rubber industry): Lecture notes / N. A. Ohotina; Kazan State Technological University. 2005. 116 p. (In Russian). URL: <https://studfiles.net/preview/2029975/page:26/>
20. Mokhireva K. A., Svistkov A. L., Shadrin V. V. *Sposob izgotovleniia obratstov i ispytanie ikh na dvukhosnoe rastiazhenie* (Method of sample preparation and their biaxial stretching test). Patent № 2552121, Rospatent, 2015 (In Russian).
21. Mokhireva K. A., Svistkov A. L., Shadrin V. V. Designing of specimen shape for biaxial stretching experiments. *Computational Continuum Mechanics*. 2014. vol. 7. no. 4. pp. 353–362. DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.4.34/ (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Шадрин В. В., Гаришин О. К., Пелевин А. Г., Корнев Ю. В. Исследование механического поведения наполненных эластомеров при двухосном циклическом нагружении // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 3 (37). С. 31–39. doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-31-39

Please cite this article in English as:

Shadrin V. V., Garishin O. K., Pelevin A. G., Kornev Yu. V. The study of mechanical behavior of filled elastomers under biaxial cyclic loading // Bulletin of Perm University. Physics, 2017, no. 3 (37), pp. 31–39. doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-31-39