

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

Циклические испытания вязкоупругих высокоэластичных материалов по программе «Вложенных циклов»

О. К. Гаришин^{1*}, В. В. Шадрин^{1,2}, А. П. Возняковский³,
А. Ю. Неверовская³

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

* gar@icmm.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

³ Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева, Санкт-Петербург

Проведены экспериментальные исследования вязкоупругих свойств эластомерных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука и бинарного наполнителя (технический углерод и детонационные наноалмазы). Для того чтобы наиболее эффективно выявить особенности вязкоупругого поведения этих материалов (которые зависят не только от деформации, но и от ее скорости), использовали специальную программу испытаний с «вложенными циклами», разработанную в ИМСС УрО РАН. В процессе испытаний образец подвергается одноосному циклическому нагружению с уменьшающимися на каждом шаге амплитудой и скоростью деформирования. В начале и конце цикла (т.е. при минимальных и максимальных цикловых деформациях) производится остановка захватов разрывной машины на фиксированный промежуток времени для снятия релаксационных зависимостей. Такой подход позволяет за один эксперимент получить максимум необходимой информации как о вязких, так и об упругих свойствах испытываемого материала. Массовое содержание наноалмазных частиц во всех образцах было одно и то же (7 массовых частей), варьировалась доля технического углерода (23, 33 и 43 м.ч.). На основе релаксационных экспериментальных зависимостей (зависимости напряжений от времени) рассчитаны кривые равновесного деформирования материала (они очень важны для теоретиков для построения определяющих реологических уравнений). Анализ деформационных кривых нагружения позволил получить концентрационные зависимости таких механических характеристик как максимальные и минимальные цикловые напряжения, начальный, минимальный и максимальный модули для кривой первого нагружения (упругие свойства); гистерезис цикловых потерь (вязкие свойства при различных скоростях нагружения). Также был исследован эффект размягчения Маллинза (падение жесткости эластомера после первого цикла нагружения).

Ключевые слова: наполненные эластомеры; механические испытания; циклические конечные деформации; вязкоупругость

Поступила в редакцию 04.07.2024; после рецензии 20.08.2024; принята к опубликованию 20.08.2024

Cyclic tests of viscoelastic highly elastic materials according to the ‘Nested cycles’ program

**O. K. Garishin^{1*}, V. V. Shadrin^{1,2}, A. P. Voznyakovskii³,
A. Yu. Neverovskaya³**

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

* gar@icmm.ru

² Perm State University, Perm, Russia

³ S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, Russia

Experimental studies of the viscoelastic properties of elastomeric nanocomposites based on styrene-butadiene rubber and binary filler (carbon black and detonation nanodiamonds) were carried out. In order to most effectively identify the features of the viscoelastic behavior of these materials (which depend not only on the deformation but also on its rate), we used a special test program with 'nested cycles' developed at the Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. During testing, the sample is subjected to uniaxial cyclic loading with the amplitude and rate of deformation decreasing at each step. At the beginning and end of the cycle (i.e., at minimum and maximum cyclic deformations), the grips of the tensile testing machine are stopped for a fixed period of time to measure relaxation dependences. Such an approach allows obtaining the maximum amount of information about both viscous and elastic properties of the tested material in one experiment. The mass content of nanodiamond particles in all samples was the same (7 parts by mass), the proportion of carbon black varied (23, 33 and 43 parts by mass). The equilibrium stress-strain curves (which are very important for theorists for constructing the governing rheological equations) were calculated based on experimental relaxation dependences (stress versus time). An analysis of stress-strain loading curves made it possible to obtain concentration dependences of mechanical characteristics such as maximum and minimum cyclic stresses, initial, minimum and maximum moduli for the first loading curve (elastic properties), hysteresis of cyclic losses (viscous properties at different loading rates). The Mullins softening effect (a drop in elastomer stiffness after the first loading cycle) was also studied.

Keywords: filled elastomers; mechanical testing; cyclic finite strain; viscoelasticity

Received 04 July 2024; revised 20 August 2024; accepted 20 August 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-3-40-49

1. Введение

На сегодняшний день одним из наиболее распространенных активных (упрочняющих) наполнителей, используемых для улучшения физико-механических свойств резин, является углерод в различных аллотропных состояниях [1, 2]: технический углерод, графен; наноалмазы, углеродные нанотрубки и т.д.

Введение этих наполнителей в эластомер позволяет улучшить его механические характеристики (особенно прочность и деформативность) [3, 4]. Но при этом очень часто происходит существенное усиление вязкоупругих эффектов, причем даже для таких эластомеров, которые в чистом виде ведут себя как практически упругие материалы (например, для натурального [5] и бутадиенстирольного каучуков [6]). Следовательно, при проектировании изделий из этих материалов надо обязательно учитывать этот фактор.

Механические испытания с использованием простых траекторий нагружения типа «монотонное растяжение – сжатие с постоянной скоростью» не способны дать полную и адекватную информацию о столь сложных по реологическому поведению материалах, как эластомерные композиты.

Решение данной проблемы состоит в проведении экспериментов со сложной траекторией деформирования в виде различных комбинаций, состоящих из циклической нагрузки–разгрузки образца с периодическими остановками на релаксацию или ползучесть [7–9]. Например, в работе [10] использовалось циклическое нагружение образцов с постоянной амплитудой по деформациям, в [11, 12] описаны циклические испытания с нарастающей амплитудой по деформациям, в [13] образцы подвергались симметричной циклической деформации «растяжение–сжатие» с нарастающей на каждом следующем шаге амплитудой; в [5] использовали деформирование образца с переменной пошаговой амплитудой по деформациям и остановками на релаксацию при смене направления движения захватов.

В данной работе использовалась разработанная в ИМСС УрО РАН программа испытаний эластомерных материалов «Одноосное нагружение с вложенными циклами» [14], позволяющая за один эксперимент исследовать вязкоупругие свойства материала (диссипативные потери) в зависимости от амплитуды и скорости приложения нагрузки. Её новизна по сравнению с уже известными в литературе аналогичными методиками состоит в том, что

при испытаниях на каждом цикле задавались разные скорости деформирования. Это позволило оптимальным образом выявить как вязкоупругие свойства наполненного эластомера, так и такой важный для эксплуатации изделий из этих материалов эффект размягчения Маллинза (уменьшение механического сопротивления наполненного эластомера при повторном деформировании в области нагрузок, меньших максимально достигнутой за предыдущую историю деформирования). Детальное описание методики дано в следующем разделе.

2. Программа механических испытаний

Программа механических испытаний с вложенными циклами предполагает одноосное циклическое нагружение образца с уменьшающимися на каждом шаге амплитудой и скоростью деформирования в начале и конце каждого цикла (т.е. при минимальных и максимальных цикловых деформациях) производится остановка захватов разрывной машины на фиксированный промежуток времени для снятия релаксационных зависимостей.

Процесс нагружения состоял из следующих этапов (λ – кратность удлинения, рассчитываемая как отношение деформированной длины рабочей части образца к исходной; $d\lambda/dt$ – скорость деформирования, F – усилие на захватах в ньютонах):

1. Растяжение до $\lambda=2.0$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=4.00$ мин⁻¹.
2. Разгрузка до $\lambda=1.1$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=4.00$ мин⁻¹ (конец цикла № 1).
3. Растяжение до $\lambda=1.9$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=4.00$ мин⁻¹.
4. Разгрузка до $\lambda=1.2$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=4.00$ мин⁻¹ (конец цикла № 2).
5. Растяжение до $\lambda=1.8$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=1.00$ мин⁻¹.
6. Разгрузка до $\lambda=1.3$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=1.00$ мин⁻¹ (конец цикла № 3).
7. Растяжение до $\lambda=1.7$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=0.25$ мин⁻¹.
8. Разгрузка до $\lambda=1.4$ и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=0.25$ мин⁻¹ (конец цикла № 4).
9. Разгрузка до $F=0.1$ Н и остановка 15 мин, $d\lambda/dt=0.10$ мин⁻¹.
10. Разгрузка до $\lambda=1.0$, $d\lambda/dt=0.10$ мин⁻¹.
11. Стоп.

Послецикловые процедуры (№ 9 и № 10) проводились для более точного определения начального участка равновесной кривой по напряжениям в образце после последней релаксации.

Можно отметить следующие основные достоинства данной методики испытаний:

1. Использование разных скоростей приложения нагрузки в комбинации с варьированием максимальных и минимальных цикловых амплитуд позволяет сразу за один опыт получить необходи-

мую информацию о вязкоупругих свойствах материала.

2. Сравнивая первый и второй циклы нагружения, можно оценить механические потери из-за размягчения материала (эффект Маллинза) [21]. Наиболее явно он проявляется при достаточно больших скоростях деформирования. Чтобы вычленил из общей картины развития диссипации именно этот эффект, скорости деформирования на первом и втором циклах нагружения были одинаковыми и в несколько раз превышали те, что задавались на последующих циклах и при окончательной разгрузке.

3. Вложенные циклы, начиная со второго, дают представление об особенностях деформирования уже размягченного образца при разных значениях $d\lambda/dt$, которые, однако, остаются постоянными на каждом из участков между сменами направления движения захватов. Выбор данных скоростей обусловлен техническими возможностями нашей разрывной машины и желанием в наиболее полном объеме изучить влияние временных факторов на вязкоупругое поведение исследуемых материалов.

4. Из эксперимента также можно извлечь информацию об особенностях релаксации напряжений при разных кратностях удлинений уже размягченного материала. Это происходит в интервалы времени, когда захваты остаются неподвижными.

Если остановки движения захватов будут достаточно продолжительными, то на завершающем участке релаксации напряжений мы получим равновесное состояние эластомера. Соединив на графике равновесные точки с помощью аппроксимирующей кривой, можно построить кривую равновесного деформирования материала. Эта кривая соответствует столь медленному деформированию материала, что все реологические процессы успевают полностью осуществиться за время эксперимента. Это одна из наиболее важных зависимостей, которая обычно используется теоретиками для построения определяющих уравнений, описывающих вязкоупругие свойства среды.

К сожалению, делать очень продолжительные остановки затруднительно, так как эксперимент тогда будет занимать слишком много времени. Поэтому в нашем случае мы ограничились остановками на 15 мин. С учетом того, что в эластомерах падение напряжений с течением времени происходит обычно по экспоненте [22] (как показывает рис. 1, *a* наш случай не исключение), такой выбор времени на релаксацию позволяет с приемлемой точностью построить приближенную равновесную зависимость (достаточную для качественной оценки). Проведенные ранее исследования показали, что в наполненных бутадиенстирольных каучуках различие в падении напряжений при релаксации в течение 15 мин и одного часа не превышает 3–5%.

3. Материалы и оборудование

Основным объектом экспериментальных исследований были эластомерные композиты на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) марки СКМС-30АРКМ. Это сополимерный каучук общего назначения, который широко используется в шинной, резинотехнической, обувной, кабельной и других отраслях современной промышленности и производится в массовых масштабах.

Основным (базовым) наполнителем служил промышленный технический углерод (ТУ) марки N-330, состоящий из частиц размером порядка 28–36 нм. Сегодня ТУ чаще используют не в чистом виде, а совместно с другими частицами (бинарные наполнители) [15–17]. В данной работе в качестве второго наполнителя использовали наночастицы из детонационных нанодIAMAZOV (ДНА). Их получают из углерода, содержащегося во взрывчатом веществе с отрицательным кислородным балансом (например, гексоген), при его подрыве в неокислительной среде (жидкой или газобразной) [18–20]. Эти частицы сочетают в себе наноразмерность (4–6 нм), химическую стойкость ядра и химическую активность периферической оболочки.

Экспериментальные образцы имели лопаточную форму, соответствующую международному стандарту ISO 527-2 5A. Размеры рабочей части составляли 20×4×2 мм.

Материал для образцов изготавливали в НИИСК (Санкт-Петербург). В процессе данных исследований было изготовлено и исследовано три партии образцов следующего состава (м.ч. – массовая часть):

1. БСК 100 м.ч. +ТУ 23 м.ч. +ДНА 7 м.ч.;
2. БСК 100 м.ч. +ТУ 33 м.ч. +ДНА 7 м.ч.;
3. БСК 100 м.ч. +ТУ 43 м.ч. +ДНА 7 м.ч.

Механические испытания проводили на четырехвекторном испытательном стенде Zwick/Roell. Это уникальная, единственная в РФ установка такого типа (находится в ПГНИУ, Пермь). Он обладает широкими возможностями по программированию сложных траекторий нагружения, варьируя в широком диапазоне ход (в максимуме до 800 мм) и скорость движения захватов (от 0.01 до 7500 мм/мин.). Наибольшее разрывное усилие составляет 2500 Н. То есть эта машина практически идеально подходит для испытания относительно «мягких» эластомерных материалов, способных деформироваться на десятки и сотни процентов.

4. Эксперимент и обсуждение результатов

На рис. 1 представлены типичные экспериментальные релаксационные (рис. 1, а) и деформационные (рис. 1, б) кривые (σ – истинные напряжения, λ – кратность удлинения), полученные для

образца № 2, содержащего 33 м.ч. ТУ и 7 м.ч. ДНА. Для других материалов эти зависимости качественно были похожи (хотя и отличались количественно), поэтому (для экономии места) мы их в данной статье не приводим.

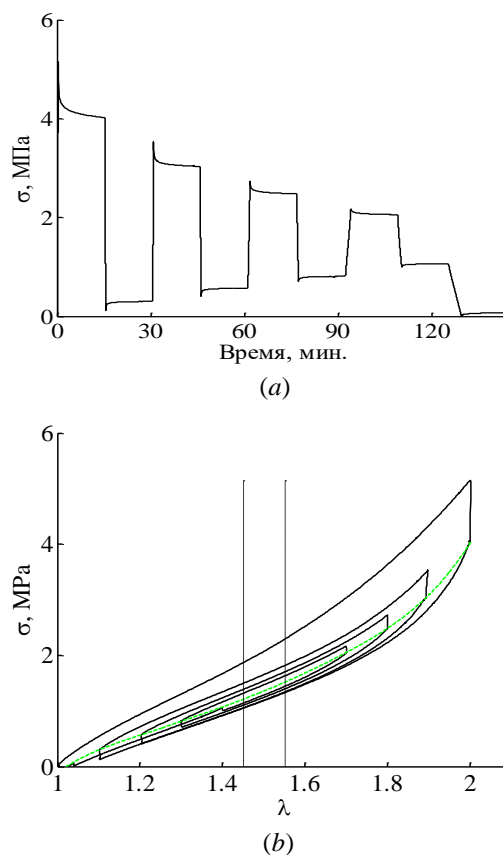


Рис. 1. Релаксационные (а) и деформационные (б) зависимости для образца, № 2 (ТУ 33 м.ч. + ДНА 7 м.ч.). Штриховыми вертикальными линиями выделен интервал для определения диссипативных свойств. Зеленая штриховая линия – равновесная кривая

Для количественного анализа экспериментальных результатов использовали новые нестандартные характеристики, которые в наиболее полной мере отображают интересующие нас особенности механического поведения материала.

4.1. Анализ жесткостных свойств

Для оценки жесткостных свойств применяли следующие характеристики:

- Максимальные (σ_{\max}^i) и минимальные (σ_{\min}^i) циклические напряжения (i – номер цикла).
- Начальный модуль (E_0) – тангенс угла наклона касательной на начальном участке нагружения (цикл № 1).
- Минимальный модуль (E_{\min}) – минимальный тангенс угла наклона прямой, соединяющей начало координат и точки первой кривой растяжения (цикл № 1).

- Максимальный модуль (E_{\max}) – тангенс угла наклона касательной к первой кривой растяжения при максимальной амплитуде λ в точке $\sigma = \sigma^1_{\max}$, (цикл № 1).

E_0 характеризует жесткость материала на начальном этапе нагружения (фактически это модуль Юнга в законе Гука).

Минимальный модуль соответствует моменту, когда кривая нагружения начинает «загибаться вверх». Это означает, что полимерные молекулярные цепочки начинают вытягиваться и ориентироваться вдоль направления растяжения, внося тем самым дополнительный вклад в повышение жесткости материала.

E_{\max} описывает степень «усиления» материала, т. е. он показывает тенденцию, насколько и куда отклонится кривая нагружения при дальнейшем увеличении прилагаемой нагрузки (сверх того, что были в эксперименте).

На рис. 2 дана схема определения этих модулей на примере того же образца, что и на рис. 1. Касательные, соответствующие жесткостным характеристикам, показаны штриховыми линиями. Точка касания прямой для определения минимального модуля отмечена кружком.

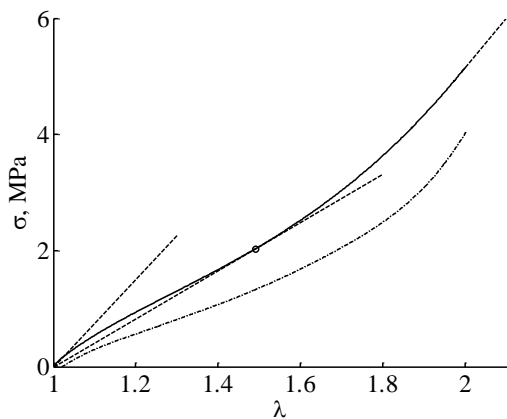


Рис. 2. Схема определения жесткостных характеристик деформационных кривых на примере образца № 2 (ТУ 33 м.ч. + ДНА 7 м.ч.). Черная сплошная линия – кривая первого растяжения, штрих-пунктирная – равновесная кривая

Для сравнения также приведена равновесная кривая растяжения (штрих-пунктирная линия), которую строили с помощью сплайн аппроксимации через все точки, соответствующие концам релаксации на циклах, а также релаксации при окончательной разгрузке. Хорошо видно, что при равновесном режиме деформирования растягивающие напряжения будут существенно меньше.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости максимальных и минимальных циклических напряжений. Видно, что на первом цикле наблюдалось значительное возрастание растягивающих напряжений, причем, чем выше наполне-

ние, тем сильнее он проявляется. Связано это, скорее всего, с эффектом разупрочнения Маллинза.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости жесткостных характеристик E_0 , E_{\max} и E_{\min} , построенные для разных концентраций ТУ (массовая доля ДНА была одна и та же – 7 м.ч.).

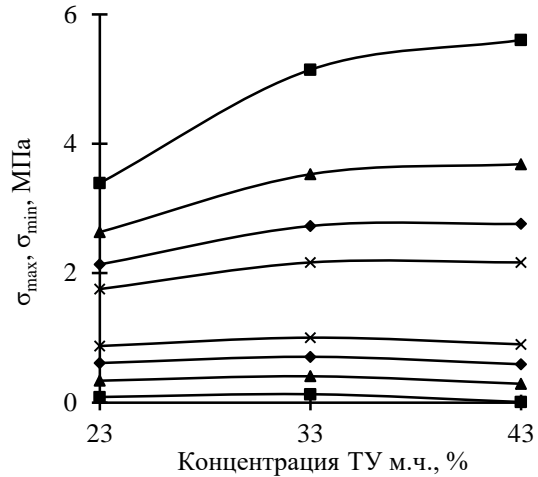


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимальных и минимальных цикловых напряжений: ■ – 1-й цикл, ▲ – 2-й цикл, ◆ – 3-й цикл × – 4-й цикл

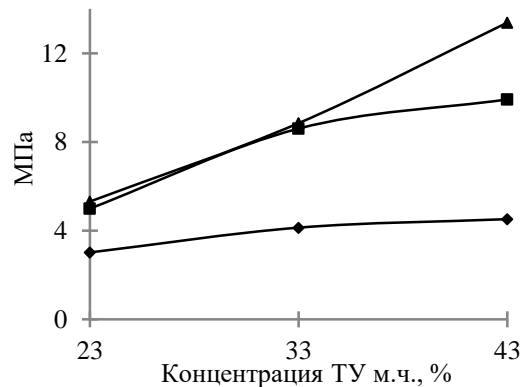


Рис. 4. Концентрационные зависимости жесткостных характеристик эластомерных нанокомпозитов: ▲ – E_0 ; ■ – E_{\max} ; ◆ – E_{\min}

С увеличением массовой доли ТУ начальный модуль E_0 возрастал практически линейно (примерно с 5 до 13 МПа), причем для наполнений ТУ в 23 и 33 м.ч. он практически совпадал с E_{\max} . То есть наклоны касательных в начальной и конечной точках кривой первого растяжения для этих наполнений были близки, а вот для образца с содержанием ТУ в 43 м.ч. этот наклон был существенно меньше.

Значения минимального модуля от концентрации зависели слабее, хотя некоторый рост всё же наблюдался (с 3 до 4.5 МПа). При этом следует отметить, что кратности удлинения, соответствующие точке определения E_{\min} (т. е. моменту воз-

никновения «перегиба» на первой кривой растяжения), практически не зависели от концентрации ТУ. Их среднее значение равнялось примерно 1.5, а отклонения не превышали 5%. То есть можно сказать, что процесс, когда к разворачиванию полимерных клубков в эластомерной матрице начинает добавляться растяжение полимерных молекул (что, собственно и вызывает этот «загиб»), слабо зависит от наполнителя (по крайней мере, в этом диапазоне концентраций).

4.2. Анализ диссипативных свойств

Действующие в материале напряжения можно представить в виде суммы равновесной (σ_{eq}) и диссипативной (σ_{dis}) составляющих, отвечающих соответственно за его «упругое» и «вязкое» поведение. Компонента σ_{eq} , направленная вдоль оси нагружения, определяется по равновесной кривой, а σ_{dis} равна разности между напряжением σ , измеренным в эксперименте и σ_{eq} .

В середине диапазона изменений λ выбирался интервал, на котором выполняются следующие условия: 1) там присутствуют все вложенные циклы; 2) скорости движения захватов разрывной машины постоянны. Таким образом, в этой области реализуется «установившийся» режим деформирования образца, когда зависимость $\sigma_{dis}(\lambda)$ становится практически постоянной, а изменяется только σ_{eq} . На рис. 1, *b* этот интервал показан двумя вертикальными штриховыми линиями. В наших экспериментах он равнялся 1.5 ± 0.05 .

Для каждого i -го отрезка деформационной кривой $\sigma(\lambda)$, ограниченного этим интервалом, рассчитывались интегралы $\int_{1.45}^{1.55} \sigma_i d\lambda$, которые в виде различных комбинаций и использовались в дальнейшем в качестве диссипативных характеристик (индекс i соответствует номеру вложенного цикла):

- S_i – площадь, ограниченная кривыми нагрузки и разгрузки на i -м цикле;
- A_i – площадь между кривой нагрузки на i -м цикле и равновесной кривой;
- B_i – площадь между кривой разгрузки на i -м цикле и равновесной кривой;
- S_{soft} – площадь между кривыми растяжения на первом и втором циклах.

По своему физическому смыслу S_i – это диссипативные потери на i -м цикле, а A_i и B_i – цикловые потери при нагрузке и разгрузке соответственно ($S_i = A_i + B_i$). S_{soft} – вязкоупругое размягчение (softening) материала после первого вложенного цикла (эффект Маллинза).

На рис. 5 показаны зависимости S_i от массового содержания технического углерода в эластомере. Фактически это зависимости диссипативных потерь от скорости деформирования образца: первый и второй циклы – 400 %/мин, 3-й цикл – 100 %/мин, 4-й – 25 %/мин.

На графике хорошо видно, что с уменьшением dN/dt (2, 3 и 4-й циклы) эти потери также уменьшаются. При этом рост концентрации наполнителя (соответственно и жесткости материала) закономерно приводит к увеличению гистерезиса.

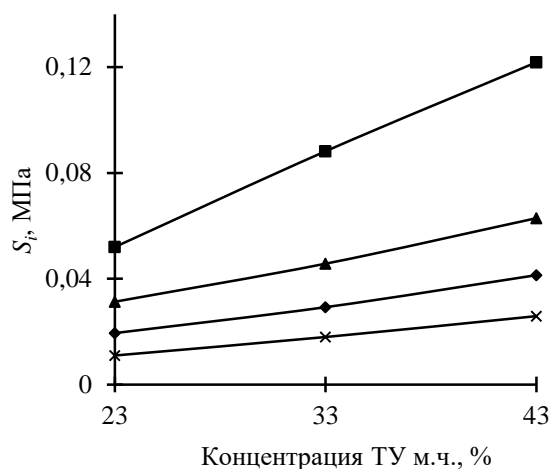


Рис. 5. Концентрационные зависимости диссипативных цикловых потерь S_i : ■ – 1-й цикл, ▲ – 2-й цикл, ◆ – 3-й цикл × – 4-й цикл

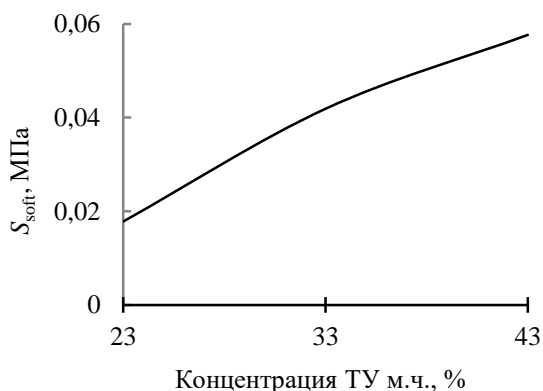


Рис. 6. Концентрационные зависимости диссипативных потерь от размягчения Маллинза S_{soft} :

Значительное превышение S_1 над остальными S_i обусловлено тем, что в диссипацию на первом цикле добавляется еще и размягчение Маллинза. Именно поэтому скорости деформирования на первом и втором циклах были одинаковыми. Таким образом, удалось произвести количественную оценку вклада эффекта Маллинза (S_{soft}) в общие диссипативные потери. На рис. 6 приведены соответствующие зависимости S_{soft} от концентрации ТУ. Было установлено, что увеличение массовой доли технического углерода с 23 до 43 % приводит к росту S_{soft} примерно на 40 %.

На рис. 7 даны отношения цикловых площадей гистерезиса при нагрузке A_i и разгрузке B_i (i – номер цикла). Из их анализа можно сделать вывод, что диссипативные потери при нагружении мате-

риала были больше чем при его разгрузке, причем значения этих отношений слабо зависят от концентрации наполнителя. Аномально высокие значения A_1/B_1 это опять-таки следствие проявления эффекта Маллинза.

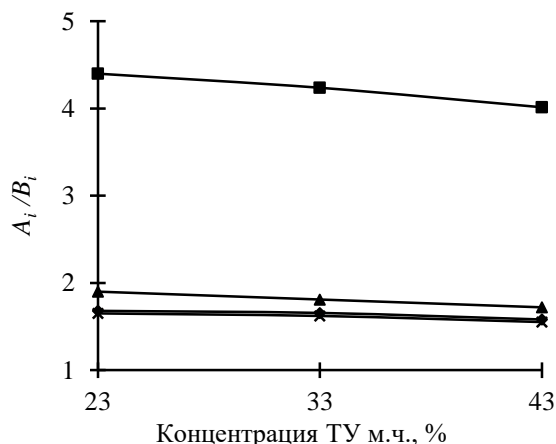


Рис. 7. Концентрационные зависимости отношения диссипативных цикловых потерь при нагрузке A_i и разгрузке B_i : ■ – 1-й цикл, ▲ – 2-й цикл, ◆ – 3-й цикл × – 4-й цикл

5. Выводы

Данные экспериментальные исследования и их последующий анализ позволил описать особенности вязкоупругого поведения эластомерных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука и бинарного наполнителя (технический углерод и детонационные наноалмазы). На основании этих результатов можно сделать следующие выводы:

- С увеличением степени наполнения начальный и максимальный модули материала возрастают, тогда как минимальный модуль увеличивается намного слабее (определения этих характеристик даны в разделе 4.1). При этом деформации, соответствующие точке его определения, практически не зависят от концентрации наполнителя. То есть в данном диапазоне концентраций наличие наполнителя слабо влияет на внутренние механизмы деформирования связующего (разворачивание клубков полимерных молекул и их растяжение).
- Установлено что диссипативные цикловые потери растут с увеличением как скорости деформирования (постоянной на диапазоне их определения), так и концентрации наполнителя.
- На базе релаксационных зависимостей, полученных при испытаниях, построены равновесные кривые нагружения. Это позволило разделить диссипативные цикловые потери на составляющие, соответствующие нагрузке и разгрузке материала. Было установлено, что

потери при нагрузке больше, чем при разгрузке, причем их отношение практически не зависит от степени наполнения.

- Сравнение площадей гистерезиса на первом и втором циклах (с одинаковой скоростью деформирования) позволило количественно оценить вклад от эффекта размягчения Маллинза, который оказался весьма существенным. При этом с ростом наполнения его значения также возрастали.

Проведенные исследования показали, программа «вложенных циклов» хорошо подходит для описания вязкоупругого поведения не только качественно, но и количественно. В отличие от обычных методик она позволяет получить сразу за один эксперимент большой объем необходимой для этого информации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ПФИЦ УрО РАН. Регистрационный номер: АААА-А20-120022590044-7.

Список литературы

1. *Caldona E. B., De Leon A. C. C., Pajarito B. B. Advincla R. C.* A review on rubber-enhanced polymeric materials // *Polymer Reviews*. 2016. Vol. 57, N. 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. Vol. 52, N. 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. Vol. 45. N. 1. P. 333–340. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.020
5. *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 nanoparticles. Experiment and simulation // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 63. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.002
6. *Garishin O. K., Shadrin V. V., Kornev Yu. V.* Mechanical studies of rubber micro- and nanocomposites promising for the tire industry. Uniaxial and biaxial tests // *Materials Physics and Mechanics*. 2019. Vol. 42. P. 445–454. DOI: 10.18720/MPM.4242019_9
7. *Marckmann G., Chagnon G., Le Saux M., Charrier P.* Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber // *International Journal of*

- Solids and Structures. 2016. Vol. 97–98. P. 1–43. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028
8. Plagge J., Ricker A., Kröger N.H., Wriggers P., Klüppel M. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructuring // *International Journal of Engineering Science*. 2020. Vol. 151. P. 103291(1-20). DOI: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291
 9. 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
 10. Rickaby S. R., Scott N. H. A cyclic stress softening model for the Mullins effect // *International Journal of Solids and Structures*. 2013. Vol. 50. P. 111–120. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2012.10.005
 11. Diani J., Brieu M., Gilormini P. Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material // *International Journal of Solids and Structures*. 2006. Vol. 43. P. 3044–3056. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.045
 12. Diani J., Fayolle B., Gilormini P. A review on the Mullins effect // *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45. P. 601–612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017
 13. Netzker C., Husnu D., Kaliske M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber // *International Journal of Solids and Structures*. 2010. Vol. 47. P. 2371–2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026
 14. Свистков А. Л., Шадрин В. В. Способ одноосного циклического испытания материала / Патент № 2549841, зарегистрирован в ГРИПФ 2015.04.02.
 15. 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
 16. Zhang H., Wei Y. T., Kang Z. R., Zhao G. Z., Liu Y. Q. Influence of graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2017. Vol. 50, N. 5. P. 403–418. DOI: 10.1177/0095244317729557
 17. 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*. 2021. Vol. 26, 101884. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101884
 18. 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
 19. 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. N. 10. P. 13158–13163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.251
 20. 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
 21. Mullins L. Softening of rubber by deformation // *Rubber Chemistry and Technology*. 1969. Vol. 42. P. 339–362.
 22. Fazekas B., Goda T. J. Constitutive modeling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2021. Vol. 210, 106735. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

References

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, vol. 57, no. 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, no. 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., Smaržija-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. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.05.020
5. 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
6. Garishin O. K., Shadrin V. V., Kornev Yu. V. Mechanical studies of rubber micro- and nanocomposites promising for the tire industry. Uniaxial and biaxial tests. *Materials Physics and Mechanics*, 2019, vol. 42, pp. 445–454. DOI: 10.18720/MPM.4242019_9

7. Marckmann G., Chagnon G., Le Saux M., Charrier P. Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, vol. 97–98, pp. 1–43. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028
8. Plagge J., Ricker A., Kröger N.H., Wriggers P., Klüppel M. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructurization. *International Journal of Engineering Science*, 2020, vol. 151, 103291. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291
9. Garishin O. K., Shadrin V. V. Study of mechanical behavior of elastomeric nanocomposites under large cyclic shear deformations. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2021, no. 3, pp. 63–72 (in Russian). DOI: 10.17072/1994-3598-2021-3-63-72
10. Rickaby S. R., Scott N. H. A cyclic stress softening model for the Mullins effect. *International Journal of Solids and Structures*, 2013, vol. 50, pp. 111–120. DOI: 10.1016/j.jnonlinmec.2012.10.005
11. Diani J., Brieu M., Gilormini P. Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastick behavior of a rubberlike material. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, vol. 43, pp. 3044–3056. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.045
12. Diani J., Fayolle B., Gilormini P. A review on the Mullins effect. *European Polymer*, 2009, vol. 45, pp. 601–612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017
13. Netzker C., Husnu D., Kaliske M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 2010, vol. 47, pp. 2371–2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026
14. Svistkov A. L., Shadrin V. V. *Method for uniaxial cyclic testing of the material*. Patent RU no. 2549841, 2015. (in Russian)
15. 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
16. Zhang H., Wei Y. T., Kang Z. R., Zhao G. Z., Liu Y. Q. Influence of graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2017, vol. 50, no. 5, pp. 403–418. DOI: 10.1177/0095244317729557
17. 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*, 2021, vol. 26, 101884. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101884
18. 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
19. 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, no. 10, pp. 13158–13163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.251
20. 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. pp. 1–14. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105840
21. Mullins L. Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology*, 1969, vol. 42, pp. 339–362.
22. Fazekas B., Goda T. J. Constitutive modeling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, vol. 210, 106735. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Гаришин О.К., Шадрин В.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю. Циклические испытания вязкоупругих высокоэластичных материалов по программе «Вложенных циклов» // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 3. С. 40–49. doi: 10.17072/1994-3598-2024-3-40-49

Please cite this article in English as:

Garishin O.K., Shadrin V.V., Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu. Cyclic tests of viscoelastic highly elastic materials according to the ‘Nested cycles’ program. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 3, pp. 40–49. doi: 10.17072/1994-3598-2024-3-40-49

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. Ак. Королева, 1, Пермь, 614013.
3. *Александр Петрович Возняковский*, заведующий лабораторией, НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035.
4. *Анна Юрьевна Неверовская*, с.н.с., НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035.

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.
3. *Alexander P. Voznyakovskii*, Head of Laboratory, S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber; 1, Gapsalskaya st., St. Petersburg, 198035, Russia.
4. *Anna Yu. Neverovskaya*, Senior Researcher, S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber; 1, Gapsalskaya st., St. Petersburg, 198035, Russia.