

О. К. Гаришин<sup>1</sup>, В. В. Шадрин<sup>1,2</sup>, И. А. Морозов<sup>1,2</sup>

## АНАЛИЗ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
Пермь, Россия

**Аннотация.** Проведены механические испытания силиконового каучука и нанокompозитов на его основе с использованием программы "вложенных циклических деформаций". Образец подвергался циклическому нагружению с изменяющимися скоростью и амплитудой деформирования, причем минимальные цикловые деформации на каждом последующем шаге возрастали, а максимальные уменьшались. Скорость деформирования на протяжении цикла оставалась постоянной, но уменьшалась с переходом на следующий. При достижении минимальных и максимальных цикловых деформаций захваты разрывной машины останавливались на фиксированный промежуток времени для снятия соответствующих релаксационных зависимостей. По результатам испытаний строились деформационная и временная (релаксационная) кривые нагружения, а на их основе рассчитывались соответствующие равновесные зависимости. С их помощью были исследованы вязкоупругие свойства эластомерных нанокompозитов в зависимости от типа наполнителя (при одинаковой массовой концентрации) и скорости деформирования. В качестве наполнителя использовались детонационные нанокompозиты и малослойный графен. Установлено, что для этих материалов диссипативные цикловые потери при нагрузке всегда больше чем при разгрузке и это соотношение слабо зависит от скорости деформирования. Проведена количественная оценка размягчения Маллинза и определена доля диссипативных потерь, приходящаяся на этот эффект. С помощью равновесных кривых также определены количественные значения остаточных деформаций.

**Ключевые слова:** силиконовые эластомеры, детонационные нанокompозиты, малослойный графен, механические испытания, циклические конечные деформации, вязкоупругость, эффект Маллинза, остаточные деформации.

**Гаришин Олег Константинович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред ИМСС УрО РАН; e-mail: gar@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7384-7366>; AuthorID: 5880

**Шадрин Владимир Васильевич**, ведущий инженер лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред ИМСС УрО РАН; e-mail: shadrin@icmm.ru; <https://orcid.org/0009-0004-8172-6168>; AuthorID: 10927

**Морозов Илья Александрович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред ИМСС УрО РАН; e-mail: imorozov@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6395-4301>; AuthorID: 172118

**для цитирования:** Гаришин О.К., Шадрин В.В., Морозов И.А. Анализ вязкоупругих свойств силиконовых резин // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. 2024. № 4(62). С. 40–52. DOI: 10.37972/chgru.2024.62.4.003 EDN: RDPYQN

Статья опубликована на условиях лицензии *Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)*.

O. K. Garishin<sup>1</sup> V. V. Shadrin<sup>1,2</sup> I. A. Morozov<sup>1,2</sup>

## ANALYSIS OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF SILICONE RUBBERS

<sup>1</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia*

<sup>2</sup>*Perm State university, Perm, Russia*

**Abstract.** Mechanical tests of silicone rubber and nanocomposites based on it were carried out using the "nested cyclic deformations" program. The sample was subjected to cyclic loading with changing deformation rate and amplitude, with the minimum cyclic deformations increasing at each subsequent step, and the maximum ones decreasing. The deformation rate at each cycle remained constant. Upon reaching the minimum and maximum cyclic deformations, the grips of the tensile testing machine were stopped for a fixed period of time to remove the corresponding relaxation dependencies. Based on the test results, deformation and time (relaxation) loading curves were constructed, and the corresponding equilibrium dependencies were calculated based on them. The viscoelastic properties of elastomeric nanocomposites were studied depending on the filler type (at the same mass concentration) and deformation rate with their help,. Detonation nanodiamonds and few-layer graphene were used as fillers. It is established that for these materials the dissipative cyclic losses under loading are always greater than under unloading and this ratio weakly depends on the deformation rate. A quantitative assessment of the Mullins softening is carried out and the share of dissipative losses due to this effect is determined. Quantitative values of residual deformations are also determined using equilibrium curves.

**Keywords:** silicone elastomers, detonation nanodiamonds, few-layer graphene, mechanical testing, cyclic finite deformations, viscoelasticity, Mullins effect, residual deformations.

**Oleg K. Garishin**, Doctor of Sciences, Senior researcher of the lab of micromechanics of structurally inhomogeneous media of ICMM UB RAS; e-mail: gar@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7384-7366>; AuthorID: 5880

**Vladimir V. Shadrin**, Lead engineer of the lab of micromechanics of structurally inhomogeneous media of ICMM UB RAS; e-mail: shadrin@icmm.ru; <https://orcid.org/0009-0004-8172-6168>; AuthorID: 10927

**Ilya A. Morozov**, PhD, Senior researcher of the lab of micromechanics of structurally inhomogeneous media of ICMM UB RAS; e-mail: imorozov@icmm.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6395-4301>; AuthorID: 172118

**to cite this article:** Garishin O. K., Shadrin V. V., Morozov I. A. ANALYSIS OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF SILICONE RUBBERS // Vestn. Chuvash. Gos. Ped. Univ. im. I.Ya. Yakovleva Ser.: Mekh. Pred. Sost. 2024. No 4(62). p. 40–52. DOI: 10.37972/chgpu.2024.62.4.003 EDN: RDPYQN

*This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)*

Received: 28.09.24;

accepted: 06.12.24;

published: 27.12.24.

**1. Введение.** Силиконовые резины — это эластомерные композиты на основе силоксановых (кремнийорганических) каучуков. Их главное отличие от других эластомеров в том, что они способны сохранять свои механические свойства в гораздо более широком температурном интервале — от  $-90$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  (кратковременно до  $+300^{\circ}\text{C}$ ) [1, 2]. В этом интервале также сохраняются их работоспособность при воздействии кислорода и озона, ряда агрессивных сред и радиационная стойкость. При температурах близких к комнатной, время сохранения свойств таких эластомеров может составлять десятки лет. Для них также характерна значительно более низкая электро и теплопроводность. Связано это с тем, что полимерные молекулярные цепочки в этих материалах в основном содержат чередующиеся атомы кремния и кислорода, а не углерода и водорода (как в обычных каучуках). Несмотря на относительно более низкую прочность силиконовые резины (благодаря своим уникальным свойствам) широко используются в таких отраслях как авиационная и автомобильная промышленность, строительство, кабельная техника и т.д.

С точки зрения механики силиконовые резины представляют собой композитные системы, состоящими из комбинации относительно мягкой эластомерной матрицы и намного более жестких и прочных включений (наполнитель). Добавка в силиконовые каучуки различных усиливающих наполнителей производится, как правило, для улучшения его механических характеристик (в частности прочностных), но это также может вызывать и другие изменения серьезные изменения в их физико-механическом поведении, которые обязательно надо учитывать при производстве и эксплуатации изделий из этих материалов. К важнейшим из них можно отнести следующие эффекты: Во-первых, в композите, как правило, происходит существенное усиление вязкоупругих эффектов по сравнению с чистым эластомером [3]. Во-вторых, это эффект размягчения Маллинза [4, 5], который заключается в уменьшении механического сопротивления наполненного эластомера при повторном деформировании в области нагрузок, меньших максимальной нагрузки, достигнутой за всю предыдущую историю деформирования. При циклических испытаниях с остановками на релаксацию он проявляется в том, что кривая нагружения второго и последующих циклов идет существенно ниже, чем первого. При этом после длительного отдыха (десять дней) или при термостатировании при повышенной температуре (в течение суток) первоначальные свойства резины восстанавливаются [6].

Одним из наиболее эффективных способов получения информации о механических свойствах столь сложных по реологическому поведению материалов является проведение экспериментов со сложной траекторией деформирования в виде различных комбинаций, состоящих из циклической нагрузки — разгрузки образца с периодическими остановками на релаксацию или ползучесть [7, 8]. Например, в [9] использовалось циклическое нагружение образцов с постоянной амплитудой по деформациям, в [10] описаны циклические испытания с нарастающей амплитудой по деформациям, в [11] — образцы подвергались симметричной циклической деформации "растяжение — сжатие" с нарастающей на

каждом следующем шаге амплитудой; в [3] циклически деформировали образец с растущей пошаговой амплитудой по деформациям и остановками на релаксацию при смене направления движения захватов.

В данной работе использовалась специальная методика "одноосных испытаний с вложенными циклами" разработанная именно для данного класса материалов [12]. Это позволило за один опыт получать информацию о механическом поведении образца в зависимости от величины и скорости приложения нагрузки (упругость, вязкость, размягчение Маллинза, остаточные деформации).

**2. Материалы и испытательное оборудование.** Основным объектом экспериментальных исследований были эластомерные композиты на основе силиконового каучука *Elastosil R 401/40*. Этот полимер широко используется в современной промышленности и производится в массовых масштабах. Он имеет много различных применений, подходит для переработки литьем, экструзией, используется для производства уплотнений, листов, труб и профилей. При дополнительном отверждении имеет допуск контакта с пищевыми продуктами.

В качестве наполнителей использовались детонационные наноалмазы (ДНА) [13] и малослойный графен (МСГ) [14].

Наночастицы из детонационных наноалмазов имеют форму зерен с характерным размером примерно 6–10 нм. ДНА получают из углерода, содержащегося во взрывчатом веществе с отрицательным кислородным балансом (например, гексоген), при его подрыве в неокислительной среде (жидкой или газообразной) [15]. Эти частицы сочетают в себе высокую прочность, химическую стойкость ядра и химическую активность периферической оболочки.

Вторым наполнителем был малослойный графен, который получали по оригинальной методике, разработанной в НИИ синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева, (НИИСК, Санкт-Петербург, РФ) [16]. Она базируется на СВС синтезе (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) графеновых наноструктур из гидролизного лигнина — природного биополимера, являющегося отходом деревообрабатывающей промышленности. Характерный размер частиц малослойного графена составлял порядка 100–300 нм. Сам графен по своей структуре является двумерным кристаллом, состоящим из одностороннего слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку, тогда как частицы малослойного графена представляют собой достаточно прочные агрегаты из хаотически "спаянных" пластинок различного размера [17, 19, 19].

Всего было изготовлено и испытано три партии образцов: I — силиконовая резина *Elastosil R 401/40* в чистом виде без наполнителя; II — *Elastosil R 401/40*, содержащий 7 массовых частей ДНА; III — *Elastosil R 401/40*, содержащий 7 массовых частей МСГ.

Все образцы имели лопаточную форму, соответствующую международному стандарту *ISO 527-2 5A*. Размеры рабочей части составляли 20×4×2 мм. Эксперименты проводились на четырехвекторном стенде для одно- двухосных испытаний *Zwick/Roell*, в комплект оборудования которого входит видеоэкстензометр *VideoXtens* для бесконтактного измерения деформации образца. Эта

установка позволяет с высокой точностью задавать сложные траектории нагружения и отслеживать усилия и перемещения в рабочей части образца в широком диапазоне скоростей движения захватов.

**3. Программа испытаний.** Используемая в экспериментах методика испытаний "Одноосное нагружение с вложенными циклами" состояла из четырех циклов нагружения с уменьшающимися на каждом шаге амплитудой и скоростью деформирования и последующей разгрузки. В начале циклового нагружения и в конце разгрузки (т.е. при минимальных и максимальных цикловых деформациях) производилась остановка захватов разрывной машины на фиксированный промежуток времени для определения релаксационных зависимостей. Для каждого из циклов задавались следующие параметры (таблица 1):  $\lambda_{max}$  и  $\lambda_{min}$  – максимальная и минимальная кратности удлинения рабочей части образца (отношение деформированной длины рабочей части образца к исходной);  $V_{load} = d\lambda_{load}/dt$  и  $V_{unload} = d\lambda_{unload}/dt$  – скорости деформирования при растяжении и разгрузке;  $t_{load}$  и  $t_{unload}$  – время остановки на релаксацию после растяжения и после разгрузки.

№ цикла	$\lambda_{max}$	$ V_{load} , 1/\text{мин.}$	$t_{load}, \text{мин.}$	$\lambda_{min}$	$ V_{unload} , 1/\text{мин.}$	$t_{unload}, \text{мин.}$
1	2.0	4.0	15	1.1	4.00	15
2	1.9	4.0	15	1.2	4.00	15
3	1.8	1.0	15	1.3	1.00	15
4	1.7	0.25	15	1.4	0.25	15

Таблица 1. Программа механических испытаний с вложенными циклами

Далее следовала окончательная разгрузка образца, которая состояла из двух шагов: 1) уменьшение деформаций до момента, пока растягивающее усилие  $F$  не уменьшится до 0.1 Ньютона и остановка на 15 минут для релаксации напряжений; 2) собственно окончательное снятие нагрузки. Скорость деформирования на обоих этих шагах составляла  $0.1 \text{ мин}^{-1}$ .

Последняя процедура проводилась для определения начального участка равновесной зависимости напряжений от деформации после последней релаксации (то есть фактически для поиска остаточных деформаций). Эту кривую строили с использованием релаксационной зависимости по точкам, соответствующим окончанию процесса релаксации в конце цикловой нагрузки и разгрузки. Полученные точки на графике аппроксимировались с помощью сплайн-интерполяции.

Равновесная зависимость напряжений от деформаций соответствует столь медленному деформированию материала, что все реологические процессы успевают полностью осуществиться за время эксперимента. 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 минут. С учетом того, что в эластомерах падение

напряжений с течением времени происходит обычно по экспоненте [20], такой выбор времени на релаксацию позволяет с приемлемой точностью построить приближенную равновесную зависимость (достаточную для качественной оценки). Специально проведенные исследования показали, что в наших материалах различие в падении напряжений при релаксации в течение 15 минут и часа не превышает 5

**4. Обсуждение результатов.** На рисунках 1, 2 и 3 представлены экспериментальные деформационные и временные кривые нагружения ( $\sigma$  — истинные напряжения (отношение силы к текущему поперечному сечению образца),  $\lambda$  — кратность удлинения,  $t$  — время в минутах), полученные для ненаполненных образцов (рис. 1а и 1б), а также содержащих 7 м.ч. ДНА (рис. 2а и 2б) и 7 м.ч. МСГ (рис. 3а и 3б). Штриховыми линиями (серым) показаны равновесные кривые нагружения. Анализ данных графиков показал следующее: Начальный

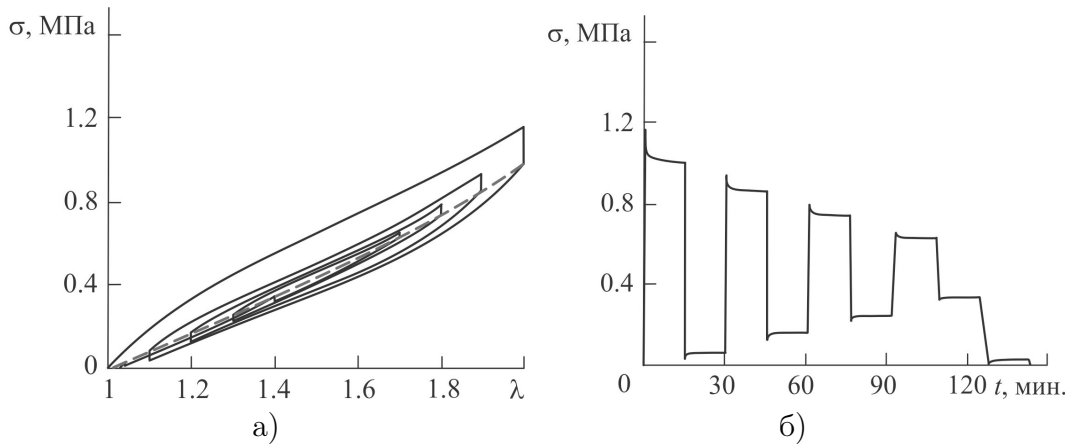


Рис. 1. Деформационные (а) и временные (б) кривые нагружения для ненаполненного образца

упругий модуль ( $E_0$ ) это тангенс угла наклона касательной на начальном участке первого цикла нагружения, то есть это характеристика исходной жесткости еще не "тренированного" деформированием образца. Для чистого (без наполнителя) эластомера он был равен 2.0 МПа. В наполненных системах значения  $E_0$  были выше — для композита, содержащего детонационные наноалмазы  $E_0 = 3.2$  МПа, а при наполнении малослойным графеном  $E_0 = 3.6$  МПа. Следует помнить, что для вязкоупругих материалов  $E_0$  зависит от скорости деформирования, то есть он не может быть универсальной характеристикой. Поэтому для описания упругих свойств таких материалов лучше использовать равновесную кривую нагружения.

Под равновесным упругим модулем ( $E_{eq}$ ) понимали тангенс угла наклона касательной на начальном участке равновесной кривой. Фактически соответствует модулю Юнга "размягченного" (как следствие действия эффекта Маллинза)

материала. Для ненаполненного материала он составил 0.9 МПа, для композита с ДНА — 0.96 МПа, а в случае с МСГ — 0.91 МПа. Таким образом, рассчитанные по равновесным кривым модули оказались существенно меньше  $E_0$ , и разница между ними была невелика.

Диссипативные свойства исследуемых материалов оценивали следующим образом: Действующие в материале напряжения можно представить в виде суммы равновесной и диссипативной составляющих. Компонента  $\sigma_{eq}$  равновесного тензора, направленная вдоль оси нагружения, определяется по равновесной кривой, а аналогичная диссипативная компонента  $\sigma_{dis}$  равна разности между замеренным в эксперименте напряжением  $\sigma$  и  $\sigma_{eq}$ . Поэтому при анализе диссипативных (вязких) свойств исследуемых композитов использовали следующую методику: В середине диапазона изменений  $\lambda$  выбирался интервал, для которого выполняются следующие условия: 1) там присутствуют все вложенные циклы; 2) скорости движения захватов разрывной машины постоянны. В нашем случае его брали равным  $1.5 \pm 0.05$ .

Для каждого  $i$ -го отрезка деформационной кривой  $\sigma(\lambda)$ , ограниченного этим интервалом, рассчитывались значения соответствующих интегралов  $\int \sigma d\lambda$  (то есть площадей под кривыми), которые в виде различных комбинаций и использовались в качестве характеристик диссипативных свойств:

- $S_i$  — 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 нагружения на первом и втором циклах.

$S_i$  - диссипативные потери на вложенном  $i$ -м цикле.  $A_i$  и  $B_i$  — цикловые потери при нагрузке и разгрузке соответственно ( $S_i = A_i + B_i$ ).  $S_{soft}$  — вязкоупругое размягчение материала после первого вложенного цикла (эффект Маллинза). Так как на каждом последующем цикле (кроме двух первых) скорость деформирования уменьшалась, то фактически это зависимости диссипативных потерь от скорости деформирования. Использование приведенных выше характеристик позволило установить следующее. 1) Ввод наполнителя в силиконовый эластомер способствует общему возрастанию диссипативных потерь, то есть усилению вязкоупругих свойств. 2) Во всех испытаниях снижение скорости деформирования приводило к уменьшению диссипативных потерь (циклы 2, 3 и 4). 3) Для уже размягченных материалов эти потери при нагружении были примерно в 1.5–2 раза больше чем при разгрузке. Отношения  $A_i/B_i$  ( $i = 2, \dots, 4$ ) на каждом последующем цикле также уменьшались, но незначительно. Отсюда можно сделать вывод, что скорость деформирования слабо влияет на соотношение цикловых диссипативных потерь при нагрузке и разгрузке для данных материалов. 4) Значительное превышение значений  $S_1$  и  $A_1/B_1$  по сравнению с



последующими циклами вполне объясняется хорошо известным для наполненных эластомеров эффектом размягчения Маллинза, открытого еще в середине 20-го века [4]. Наиболее явно он проявляется при достаточно больших скоростях деформирования. Чтобы вычлениить из общей картины развития диссипации именно этот эффект скорости деформирования на первом и втором циклах нагружения были одинаковыми ( $4 \text{ мин}^{-1}$ ) и в несколько раз превышали те, что задавались на последующих циклах и при окончательной разгрузке. На графиках видно, что как в чистом силиконовом эластомере, так и в композитах доля потерь от эффекта Маллинза составляет примерно половину от общей диссипации на первом цикле, хотя в количественном отношении ввод 7 м.ч. наполнителя давал увеличение  $S_{soft}$  примерно в полтора раза. 5) Рассчитанные по равновесным кривым остаточные деформации у чистого эластомера оказались невелики (около 2 %). Ввод наполнителя вызвал их увеличение — примерно до 12 % у композита с ДНА и 10 % в случае МСГ.

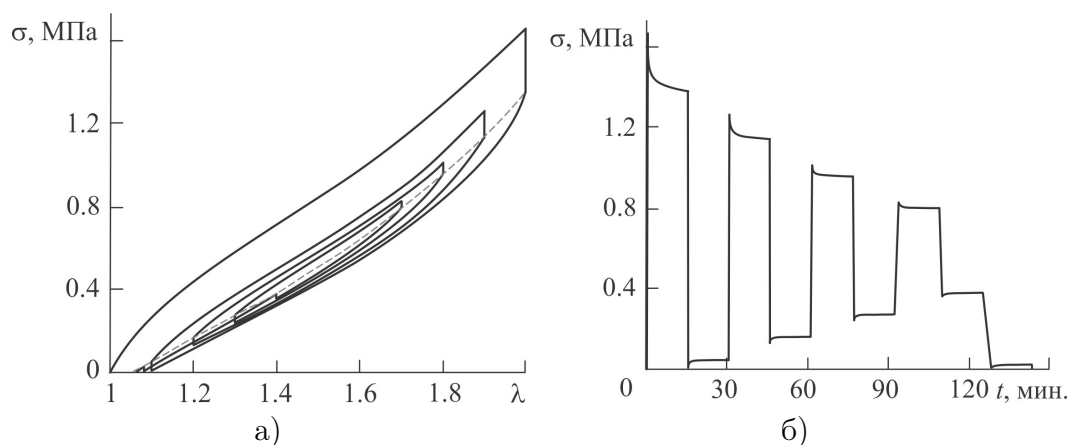


Рис. 2. Деформационные (а) и временные (б) кривые нагружения для образца, содержащего 7 м.ч. детонационных наноалмазов (ДНА)

**5. Заключение** Циклические испытания эластомерных нанокомпозитов на основе силиконового каучука и дисперсных наполнителей (детонационные наноалмазы и малослойный графен) методом "Вложенных циклов позволили исследовать особенности их вязкоупругого поведения выявить для них следующие основные закономерности:

- Ввод наполнителя в силиконовый эластомер способствует усилению его вязкоупругих свойств.
- Снижение скорости деформирования ведет к уменьшению диссипативных потерь.
- Диссипативные потери при нагружении примерно в 1.5–2 раза больше чем при разгрузке, причем скорость деформирования слабо влияет на это соотношение.

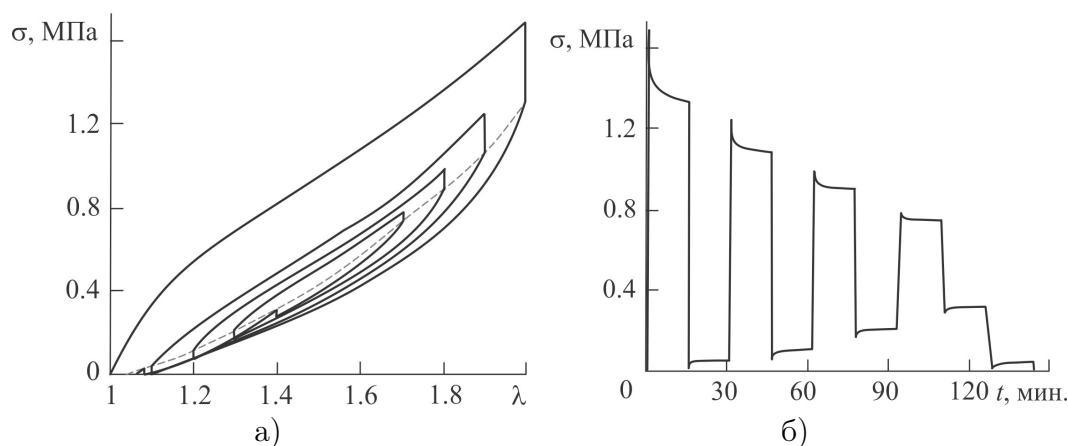


Рис. 3. Деформационные (а) и временные (б) кривые нагружения для образца, содержащего 7 м.ч. малослойного графена (МСГ)

- Как в чистом силиконовом эластомере, так и в композитах доля потерь от эффекта Маллинза составляет примерно половину от общей диссипации на первом цикле, хотя в количественном отношении ввод 7 м.ч. наполнителя давал увеличение  $S_{soft}$  примерно в полтора раза.
- Ввод наполнителя ведет к увеличению остаточных деформаций (хотя в целом их значения остаются относительно малыми).

### ДОПОЛНИТЕЛЬНО

**Вклад авторов.** О.К. Гаришин: написание текста рукописи, обзор литературы, В.В. Шадрин: проведение экспериментов, написание текста рукописи, И.А. Морозов: обработка данных, редактирование текста рукописи.

**Конфликт интересов.** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы (рег. номер АААА-А20-120022590044-7).

### ADDITIONAL INFORMATION

**Authors' contribution.** O.K. Garishin: writing the text of the manuscript, reviewing the literature, V.V. Shadrin: conducting experiments, writing the text of the manuscript, I.A. Morozov: data analysis, editing the text of the manuscript.

**Competing interests.** The authors declare that they have no competing interests.

**Funding.** The reported study was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. АААА- А20-120022590044-7).

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алифанов Е. В., Чайкун А. М., Наумов И. С., Елисеев О. А. Эластомерные материалы повышенной теплостойкости // Труды ВИАМ. 2017. Т. 50, № 2. С. 41–47. DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6>.

- [2] Kumar V., Md. Najib Alam M. N, Park S. S. Review of Recent Progress on Silicone Rubber Composites for Multifunctional Sensor Systems // *Polymers*. 2024. V. 16, 1841. P. 1–27. DOI: 10.3390/polym16131841.
- [3] 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. V. 63. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.002.
- [4] Mullins L. J. Softening of rubber by deformation // *Rub. Chem. Techn.* 1969. V. 42(1). P. 165–185.
- [5] Zhan L., Qu S., Xiao R. A review on the Mullins effect in tough elastomers and gels // *Acta Mechanica Solida Sinica*. 2024. V. 37. P. 181–214. DOI: 10.1007/s10338-023-00460-6.
- [6] Bueche F. Mullins effect and rubber–filler interaction // *Journal of Applied Polymer Science*. 1961. V. 5(15). P. 271–281. DOI: 10.1002/app.1961.070051504.
- [7] 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 // *Int. J. Plasticity*. 2010. V. 6. P. 329–347. DOI: 10.1016/j.ijplas.2009.07.005.
- [8] Drozdov A.D., Klitkou R., Christiansen J.C. Cyclic viscoplasticity of semicrystalline polymers with finite deformations // *Mechanics of Materials*. 2013. V. 56. P. 53–64. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.09.005.
- [9] Rickaby S. R., Scott N. H. A cyclic stress softening model for the Mullins effect // *International Journal of Solids and Structures*. 2013. V. 50. P. 111–120. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2012.10.005.
- [10] Diani J., Fayolle B., Gilormini P. A review on the Mullins effect // *Eur. Polym.* 2009. V. 45. P. 601–612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017.
- [11] Netzker C., Husnu D., Kaliske M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber // *International Journal of Solids and Structures*. 2010. V. 47. P. 2371–2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026.
- [12] Свистков А. Л., Шадрин В. В. Способ одноосного циклического испытания материала / Патент № 2549841, зарегистрирован в ГРИПФ 2015.04.02.
- [13] Poikelispaa M., Shakun A., Sarlin E. Nanodiamond-carbon black hybrid filler system for demanding applications of natural rubber-butadiene rubber composite // *Applied Sciences*. 2021. V. 11, 10085 (1–11). DOI: 10.3390/app112110085.
- [14] Kumar V., Parvin N., Manikkavel A., Lee D-Y., Mandal T.K., Joo S.W., Park S.-S. Improved interfacial mechanical strength and synergy in properties of nano-carbon black reinforced rubber composites containing functionalized graphite nanoplatelets // *Surfaces and Interfaces*. 2023. V. 3, 102941 (1–12). DOI: 10.1016/j.surfin.2023.102941.
- [15] Kuschnerus I. C., Wen H., Zeng X., Khine Y. Y., Ruan J., Su C-J, Jeng U.-S., Hugues A., Girard H. A., Arnault J.-C., Osawa E, Shenderova O., Mochalin V. N., Liu M., Nishikawa M., Chang S. L. Y. Fabrication process independent and robust aggregation of detonation nanodiamonds in aqueous media // *Diamond & Related Materials*. 2023. V. 139, 110199 (1–10). DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110199.
- [16] Vozniakovskii A. A., Smirnova E. A. Apraksin R. V., Kidalov S. V., Voznyakovskii A. P. Use of few-layer graphene synthesized under conditions of self-propagating high-temperature synthesis for supercapacitors applications // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, 2368 (1–15). DOI: 10.3390/nano13162368.
- [17] Mensah B., Gupta K. C., Kim H., Wang W., Jeong K.-U., Nah C. Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review // *Polymer Testing*. 2018. V. 68 P. 160–184. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
- [18] Worku A. K., Ayele D. W. Recent advances of graphene-based materials for emerging technologies // *Results in Chemistry*. 2023. V. 5, 100971 (1–14). DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100971.

- [19] Urade A. R., Lahiri I., Uresh K. S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2023. V. 75(3). P. 614–630. DOI: 10.1007/s11837-022-05505-8.
- [20] Fazekas B., Goda T. J. Constitutive modeling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2021. V. 210. P. 106735 (1–17). DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735.

## REFERENCES

- [1] Alifanov E. V., Chaikun A. M., Naumov I. S., Eliseev O. A. Elastomernyye materialy povishennoy teplostoikosti // *Trudy VIAM*. 2017. V. 50, No 2. P. 41–47. DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6>. (In Russian)
- [2] Kumar V., Md. Najib Alam M. N., Park S. S. Review of Recent Progress on Silicone Rubber Composites for Multifunctional Sensor Systems // *Polymers*. 2024. V. 16, 1841. P. 1–27. DOI: 10.3390/polym16131841.
- [3] 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. V. 63. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.002.
- [4] Mullins L. J. Softening of rubber by deformation // *Rub. Chem. Techn.* 1969. V. 42(1). P. 165–185.
- [5] Zhan L., Qu S., Xiao R. A review on the Mullins effect in tough elastomers and gels // *Acta Mechanica Sinica*. 2024. V. 37. P. 181–214. DOI: 10.1007/s10338-023-00460-6.
- [6] Bueche F. Mullins effect and rubber–filler interaction // *Journal of Applied Polymer Science*. 1961. V. 5(15). P. 271–281. DOI: 10.1002/app.1961.070051504.
- [7] Ayoub G., Zairi F., Nait-Abdelaziz M., Glogaen J. M. Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: application to a high density polyethylene // *Int. J. Plasticity*. 2010. V. 6. P. 329–347. DOI: 10.1016/j.ijplas.2009.07.005.
- [8] Drozdov A. D., Klitkou R., Christiansen J. C. Cyclic viscoplasticity of semicrystalline polymers with finite deformations // *Mechanics of Materials*. 2013. V. 56. P. 53–64. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.09.005.
- [9] Rickaby S. R., Scott N. H. A cyclic stress softening model for the Mullins effect // *International Journal of Solids and Structures*. 2013. V. 50. P. 111–120. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2012.10.005.
- [10] Diani J., Fayolle B., Gilormini P. A review on the Mullins effect // *Eur. Polym.* 2009. V. 45. P. 601–612. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017.
- [11] Netzker C., Husnu D., Kaliske M. An endochronic plasticity formulation for filled rubber // *International Journal of Solids and Structures*. 2010. V. 47. P. 2371–2379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2010.04.026.
- [12] Svistkov A. L., Shadrin V. V. Sposob odnoosnogo cyclicheskogo ispytaniya materiala / Patent No 2549841, registered in 2015.04.02. (In Russian)
- [13] Poikelispaa M., Shakun A., Sarlin E. Nanodiamond-carbon black hybrid filler system for demanding applications of natural rubber-butadiene rubber composite // *Applied Sciences*. 2021. V. 11, 10085 (1–11). DOI: 10.3390/app112110085.
- [14] Kumar V., Parvin N., Manikkavel A., Lee D-Y., Mandal T.K., Joo S.W., Park S.-S. Improved interfacial mechanical strength and synergy in properties of nano-carbon black reinforced rubber composites containing functionalized graphite nanoplatelets // *Surfaces and Interfaces*. 2023. V. 3, 102941 (1–12). DOI: 10.1016/j.surfin.2023.102941.
- [15] Kuschnerus I. C., Wen H., Zeng X., Khine Y. Y., Ruan J., Su C-J, Jeng U.-S., Hugues A., Girard H. A., Arnault J.-C., Osawa E, Shenderova O., Mochalin V. N., Liu M., Nishikawa M., Chang S. L. Y. Fabrication process independent and robust aggregation of detonation

- nanodiamonds in aqueous media // *Diamond & Related Materials*. 2023. V. 139, 110199 (1–10). DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110199.
- [16] Vozniakovskii A. A., Smirnova E. A. Apraksin R. V., Kidalov S. V., Voznyakovskii A. P. Use of few-layer graphene synthesized under conditions of self-propagating high-temperature synthesis for supercapacitors applications // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, 2368 (1–15). DOI: 10.3390/nano13162368.
- [17] Mensah B., Gupta K. C., Kim H., Wang W., Jeong K.-U., Nah C. Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review // *Polymer Testing*. 2018. V. 68 P. 160–184. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
- [18] Worku A. K., Ayele D. W. Recent advances of graphene-based materials for emerging technologies // *Results in Chemistry*. 2023. V. 5, 100971 (1–14). DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100971.
- [19] Urade A. R., Lahiri I., Uresh K. S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2023. V. 75(3). P. 614–630. DOI: 10.1007/s11837-022-05505-8.
- [20] Fazekas B., Goda T. J. Constitutive modeling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2021. V. 210. P. 106735 (1–17). DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735.