

*На правах рукописи*

**Байков Алексей Владимирович**

**УПРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва — 2024

Работа выполнена в Акционерном обществе «НПО Стеклопластик» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель: **Турусов Роберт Алексеевич**  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кербер Михаил Леонидович**  
доктор химических наук, профессор, главный специалист  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева»

**Жаворонок Сергей Игоревич**  
кандидат физико-математических наук, ведущий научный  
сотрудник Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института прикладной механики  
Российской академии наук (ИПРИМ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского  
Российской академии наук.

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года в \_\_\_ ч. \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.01  
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последнее время отмечается стремительный рост объемов производства композитов на основе полимерных связующих и полых стеклянных микросфер (синтактиков, сферопластиков). В отличие от пенопластов, сферопластики обладают более высокими удельными упруго-прочностными характеристиками при всестороннем сжатии, благодаря чему нашли применение в различных отраслях промышленности и являются наиболее перспективными с точки зрения создания легких и прочных конструкций. От упругих характеристик напрямую зависит такой важный показатель как жесткость конструкции. Синтактовые композиты незаменимы при изготовлении элементов плавучести для глубоководных аппаратов с глубиной погружения до 10 000 метров. Из этих материалов изготавливаются не только блоки плавучести, но и различные высокопрочные элементы глубоководных аппаратов. Именно этим аппаратам принадлежит одна из главных ролей в освоении Мирового океана, а также поиска, обследования и подъема затонувших объектов. С их участием ведут различные монтажно-ремонтные работы на глубине. За все время исследования Марианской впадины (Марианского жёлоба) на его дно трижды опускались аппараты с людьми на борту и пять раз – необитаемые роботы. В большинстве из них сферопластик использовался в качестве поплавка положительной плавучести. Использование синтактовых материалов на основе ПСМ позволяет создавать сэндвич – структуры с самыми высокими удельными упруго-прочностными характеристиками. Многослойные конструкции широко применяются в сложных инженерных решениях – в самолето- и судостроении, строительстве и других отраслях техники.

Несмотря на то, что синтактовые композиты уже много лет используются в высокотехнологичных отраслях промышленности, поведение этих материалов при различных видах деформации изучено недостаточно. Наименее изученным является поведение синтактовых композитов при самом опасном виде нагружения – при растяжении и сдвиге, который является, по сути, частным случаем растяжения. В последние годы основные усилия были направлены на изучение напряженно-деформированного состояния синтактовых композитов при одноосном и всестороннем сжатии/10,11/. Таким образом, самое важное для синтактовых композитов, их поведение при растяжении остается практически не изученным. Это обстоятельство, например, является препятствием к широкому применению синтактиков в трехслойных и многослойных пластинах и панелях работающих на изгиб, ибо там легкий наполнитель работает не только на сжатие, но и на растяжение. И чем толще слой наполнителя, тем больше напряжения растяжения. Все это существенно усложняет разработку конструкций с использованием синтактовых композитов, а прогнозирование упругих характеристик при растяжении с помощью материаловедческого проектирования радикально бы упростило эту задачу. Таким образом, актуальность темы диссертационной работы вытекает из практических потребностей в определении и прогнозировании упругих характеристик материала с полыми сферическими включениями (синтактика, сферопластика).

**Целью работы** является исследование напряженно- деформированного состояния синтактового композита, разработка методов оценки и прогнозирования упругих характеристик при растяжении с различным наполнением и относительной толщиной стенки полых стеклянных микросфер.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. Выбор модели и исследование напряженно-деформированного состояния синтактиков при растяжении.
2. Разработка метода оценки и прогнозирования упругих характеристик синтактовых композитов при растяжении.

3. Исследование основных факторов, влияющих на упругие характеристики синтактового композита при растяжении.

4. Исследование влияния наполнения полыми стеклянными микросферами синтактового композита на его упругие характеристики.

5. Исследование влияния относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер на упругие характеристики синтактового композита.

6. Проведение комплекса экспериментальных исследований упругих характеристик образцов синтактовых композитов при растяжении.

#### **Научная новизна работы:**

1. Построена модель и впервые исследованы упругие характеристики при растяжении синтактового композита с использованием универсальной программной системы 3-D моделирования.

2. Исследованы основные факторы, влияющие на упругие характеристики синтактового композита при растяжении - это относительная толщина стенки полых стеклянных микросфер и их объемное содержание в композите.

3. Построены зависимости упругих характеристик при растяжении синтактовых композитов от степени наполнения полыми стеклянными микросферами, и показано что они носят линейный характер.

4. Изучено влияние относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер на упругие характеристики синтактовых композитов, которое не подчиняется линейному закону, а производная этой функции плавно снижается по мере увеличения относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер.

5. Проведен комплекс экспериментальных исследований упругих характеристик синтактовых композитов при статическом растяжении.

6. Обнаружено различие в величинах модулей упругости синтактика, измеренных акустическим (резонансным) методом и методом статического растяжения.

7. Экспериментально подтверждена применимость формулы Липатова - Кановича при определении динамического модуля упругости резонансным методом.

#### **Практическая значимость работы:**

1. В ходе данных исследований была показана возможность использования универсальной программной системы 3D моделирования для предварительной оценки упругих характеристик синтактовых композитов с различным содержанием полых стеклянных микросфер.

2. Выяснили, что упругие характеристики синтактового композита при растяжении определяются, прежде всего, двумя факторами: относительной толщиной стенки полых стеклянных микросфер и их объемным содержанием в композитном материале.

3. Определили зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона синтактового композита от степени его наполнения полыми стеклянными микросферами и установили, что она носит линейный характер.

4. Установили зависимость упругих характеристик синтактового материала от относительной толщины стенки полых микросфер, которая не подчиняется линейному закону, а производная этой функции плавно снижается по мере увеличения относительной толщины стенки ПСМ.

5. На изготовленных образцах синтактового композита с различным содержанием полых стеклянных микросфер подтверждена работоспособность формулы Липатова - Кановича по расчету динамического модуля упругости.

6. Результаты данной работы были переданы в ПАО «РКК Энергия», и использовались конструкторами при проектировании теплозащиты нового поколения, возвращаемого аппарата «Орел».

**Достоверность полученных результатов работы** основывается на корректности постановок решаемых задач и проверялась сопоставлением с экспериментальными

данными, полученными на испытательном (аналитическом) оборудовании с использованием общепринятых методик.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались в постерных и устных сессиях на всероссийских и международных конференциях: «15-я ежегодная научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов», Москва, 2014 года; «Composites show and conferences» JECasia, Сингапур, 2014 г; «12-я международной конференции по химии и физикохимии олигомеров» Черноголовка, 2017 г; «3-й международный симпозиум по стеклянным волокнам», Германия, Ахен, 2016 г; «Международный военно-технический форум «АРМИЯ–2016», композитные материалы специального назначения», Кубинка, 2016 г.; «Проблемы прочности, динамики и ресурса», Нижний Новгород, 2017 г; 12-я научно-техническая конференция ученых и специалистов «РКК «Энергия», посвященная 60-летию полета Ю.А. Гагарина, 75-летию ракетно-космической отрасли и основания ПАО «РКК «Энергия», Королев, 2021 г; XVIII международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», 2022 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 работ в том числе статей - 7, из списка ВАК - 7, Scopus - 1, Web of Science – 1.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 103 источников. Основной материал изложен на 108 страницах, содержащих 53 рисунка и 15 таблицы.

#### Содержание диссертации

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор научных публикаций, близких к тематике диссертации, а также изложена проведенная работа по исследованию основного компонента синтактового композита - полых микросфер. Рассмотрены теоретические и экспериментальные исследования, посвященные моделированию и расчету упругих характеристик синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер и иных материалов схожих по своей структуре.

В частности, исследованы основные характеристики полых стеклянных микросфер, которые изложены в работе в виде основных характеристик этого материала: кривых весового распределения полых стеклянных микросфер по их диаметрам (рис.1), а также зависимостей плотности (рис. 2) и прочности (рис.3) полых стеклянных микросфер от их диаметров.

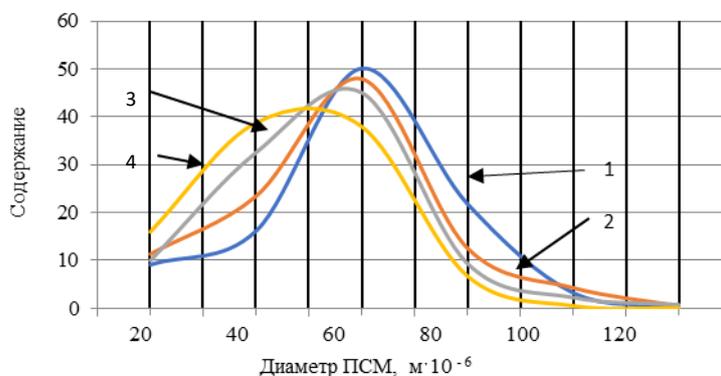


Рис. 1 Кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 - МС-ВП-А-9 гр.1 (0,22 г/см<sup>3</sup>); 2 - МС-ВП-А-9 гр. 2 (0,24 г/см<sup>3</sup>); 3 - МС-ВП-А-9 гр.4 (0,29 г/см<sup>3</sup>); 4 - МС-ВП-А-9 гр.4 (0,31 г/см<sup>3</sup>);

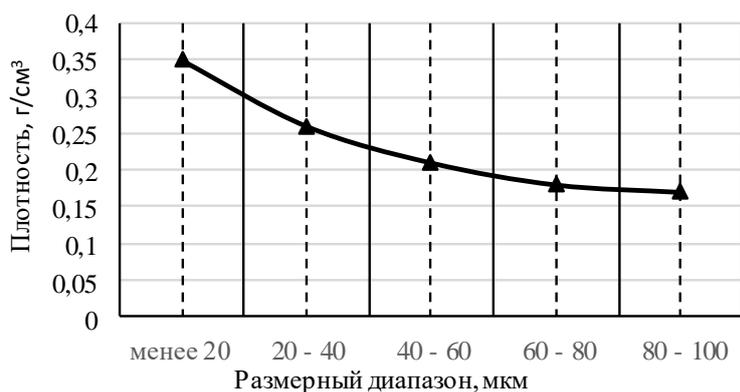


Рис. 2 Зависимости плотности (а) и прочности (б) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (D)

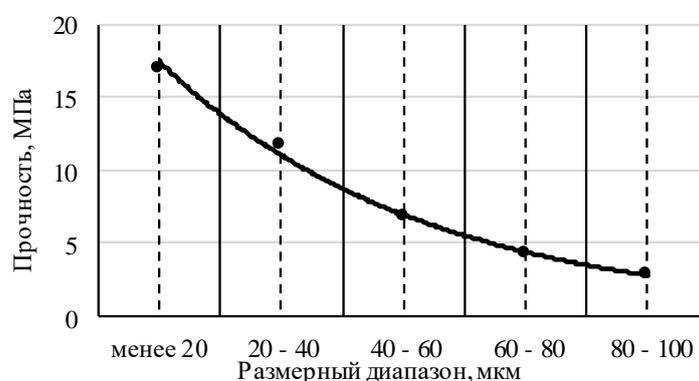


Рис. 3 Зависимости плотности (а) и прочности (б) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (D)

Результаты данных исследований показали, что и плотность, и прочность снижаются с увеличением диаметра микросфер, это связано с уменьшением относительной толщины стенки.

Исходя из проведенного обзора и исследований основного исходного компонента, сформулированы задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** рассмотрены основные методы получения синтактового композитного материала. В настоящее время существует три основных метода.

1) Первый – это технология смешения и заливки, которая представляет собой совмещение ПСМ со связующим в смесителе лопастного типа и заливка приготовленной композиции в заранее подготовленную форму. Даже при использовании смол с минимальной вязкостью максимально возможное содержание полых стеклянных микросфер в таких композициях не превышает 50 % объемных. При более высоком содержании микросфер в компаунде его заливка в формы становится практически невозможной. С другой стороны, при низком наполнении существует проблема разделения компонентов, обусловленная большой разницей их плотностей. Поэтому процесс заливки приготовленной композиции должен быть произведен достаточно быстро, а время полимеризации связующего должно быть максимально коротким.

Все вышеизложенные ограничения не позволяют использовать данный метод для наших экспериментов при исследовании упругих характеристик синтактовых композитов.

2) Второй - это метод инъекции, при котором микросферами в сухом виде заполняют необходимую форму, а затем под действием вакуума и давления пропитывают такого рода заготовку. Данный метод накладывает еще более жесткие ограничения по

варьированию наполнения полыми стеклянными микросферами, которые определяются такой характеристикой полых стеклянных микросфер как коэффициент заполнения объема. Такого рода ограничения исключают возможность использования данного метода для наших экспериментов.

3) Третий - это получение синтактика из приготовленного полуфабриката под названием Синлэй, технология изготовления которого была разработана в АО «НПО Стеклопластик». Этот способ позволяет в широком диапазоне варьировать соотношение компонентов в материале.

При изготовлении образцов синтактового композитного материала для проведения экспериментальных исследований упругих характеристик была отобрана единовременно наработанная партия полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 2гр. Средний диаметр микросфер этой партии был определен с использованием ситового анализатора частиц HOSOKAWA ALPINE e200 LS, и составил около 60 мкм (по значению моды на дифференциальной кривой распределения) (рис.4).

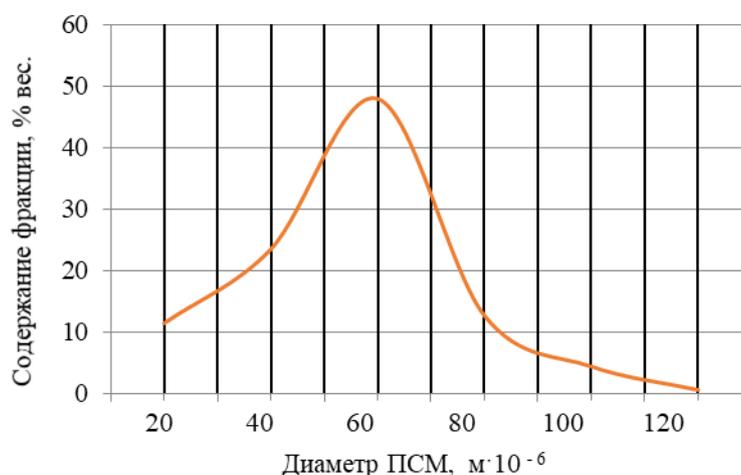


Рис. 4 Кривая весового распределения полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 гр.2

Для изготовления синтактового композитного материала важно знать истинную плотность полых стеклянных микросфер, которую определяют в соответствии с методикой, описанной в ТУ 6-48-91-92 «Микросферы стеклянные полые марок МС-ВП, МС-ВП-А9, МС-В и МС-В(Г)». В основу этого метода положено определение разностей масс навески микросфер, взвешенной на воздухе и в воде.

Для выбранной партии полых стеклянных микросфер была получена средняя плотность 0,232 г/см<sup>3</sup>.

После экспериментального определения плотности и среднего диаметра ПСМ этой размерной группы было рассчитано среднее значение толщины стенки этих микросфер в первом приближении по формуле:

$$t = \frac{\gamma_{\text{ПСМ}} \cdot R}{\gamma_{\text{ст}}} \quad (1)$$

где  $\gamma_{\text{ПСМ}}$  - истинная плотность полых стеклянных микросфер, г/см<sup>3</sup>; R - средний радиус исследуемых полых стеклянных микросфер, мкм;  $\gamma_{\text{ст}}$  - плотность стекла, которую принимают равной 2,5 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, подставляя полученные характеристики среднее значение толщины стенки составило примерно 0,9 мкм.

Материал «Sinlay» изготавливается в несколько этапов. На первом этапе производится связующее с долгим сроком «жизни», на основе эпоксидной смолы,

отвердителей, растворителей и других добавок. Затем производят совмещение полученного связующего с расчетным количеством полых стеклянных микросфер.

Полученная таким образом однородная пастообразная масса раскладывается на подложку, подсушивается и измельчается до необходимого размера гранул (рис.5).

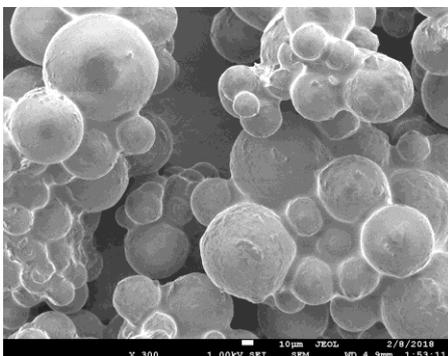
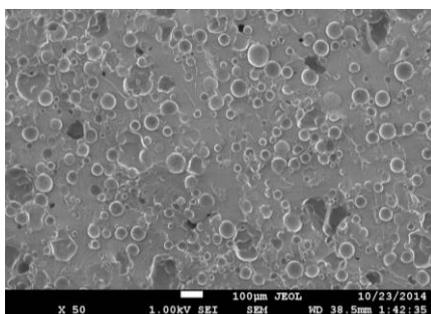


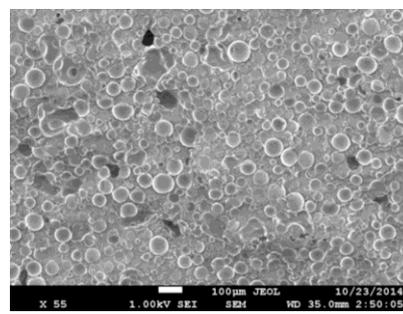
Рис. 5 Микрофотография полученных гранул

И на последнем этапе материал окончательно высушивается до полного удаления растворителей. Таким образом были получены синтактовые композитные материалы с различным содержанием полых стеклянных микросфер 30%, 40%, 50% и 70%.

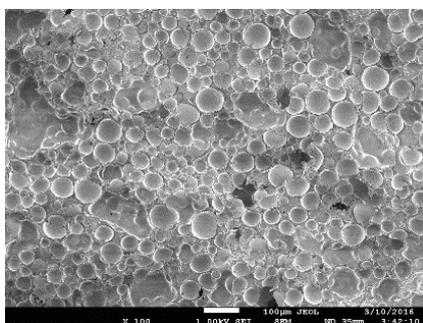
Из полученного гранулированного материала методом прямого прессования в заранее изготовленной прессформе, состоящей из матрицы и пуансона, при помощи гидравлического пресса с обогреваемыми плитами были получены образцы синтактового материала с различным наполнением полыми стеклянными микросферами размерами 45×45×250 мм (рис.6)



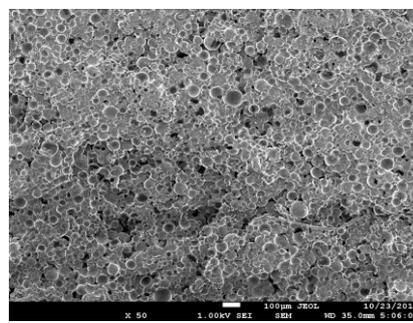
а)



б)



в)



г)

Рис. 6 Микрофотографии образцов синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами: а) наполнение 30% об., б) наполнение 40% об., в) наполнение 50% об., г) наполнение 50% об.

В результате механической обработки из полученных заготовок получали два типа образцов. Первый, для статического растяжения, в виде стержней, места зажима захватами испытательной машины которых оборачивались защитной клейкой бумажной лентой, чтобы избежать воздействия насечек захватов (рис.7а). Второй, для определения динамического модуля, в виде прямоугольных брусков, к торцам которых приклеивали тонкие стальные пластины (рис. 7б).



Рис. 7 Образцы синтактового композитного материала: а) для испытаний при статическом растяжении; б) для определения динамического модуля

**В третьей главе** описана экспериментальная часть определения упругих характеристик образцов синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами при растяжении.

Испытания проводились на испытательной машине MTS Insight 100, с использованием высокочувствительного датчика силы на 1 кН (рис.5). Скорость растяжения, учитывая особенность материала, была выбрана 1 мм/мин. Предварительно изготовленный образец помещался в захваты испытательной машины, и на него устанавливались экстензометры продольной (MTS 634.12 F-24) и поперечной деформации (MTS 632.20 F-20) (рис.8). Во время испытания снимались показатели нагрузки, продольной и поперечной деформации.

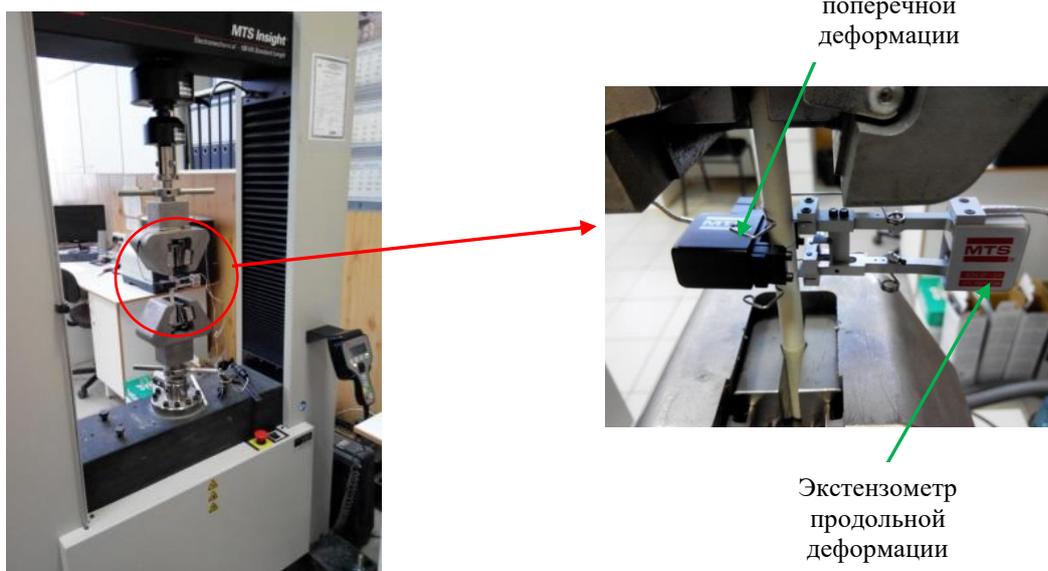


Рис. 8 Образец синтактового композитного материала в испытательной машине MTS Insight 100

На рисунке 9 представлена типичная диаграмма нагружения синтактика с 30 % наполнением полыми стеклянными микросферами при определении модуля упругости.

Зависимость относительной продольной от относительной поперечной деформации для определения коэффициента Пуассона выглядит аналогично (рис. 10).

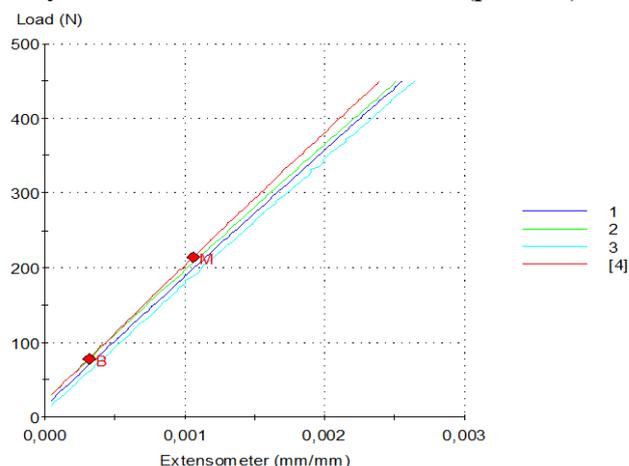


Рис.9 Зависимость нагрузки от относительной продольной деформации для определения модуля упругости

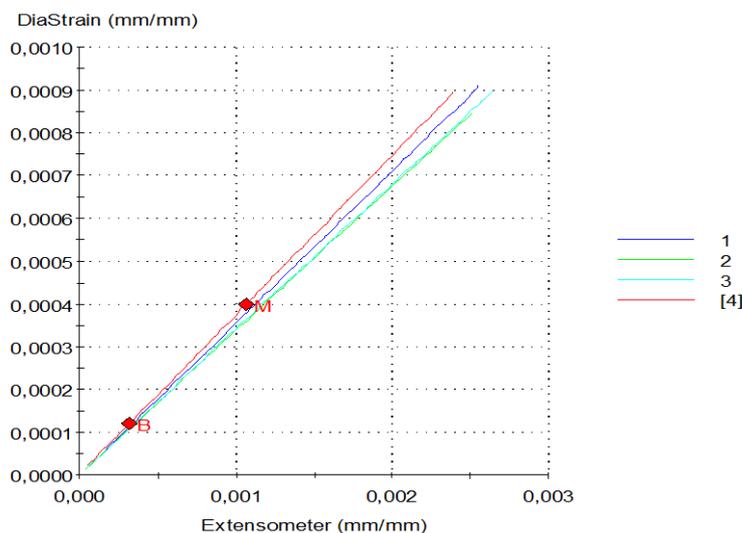


Рис.10. Зависимость относительной продольной от относительной поперечной деформации для определения коэффициента Пуассона

В ходе экспериментальной работы были получены модуль Юнга и коэффициент Пуассона для всех исследованных наполнений композита полыми стеклянными микросферами. В таблице 1 приведены средние значения результатов проведенных испытаний по определению модуля Юнга и коэффициента Пуассона на разрывной машине.

Таблица 1

Наполнение микросфер, %	Модуль упругости E, МПа	Коэффициент Пуассона, $\nu$
30%	2067.92	0.363
40%	2499.90	0.357
50%	2786.26	0.347
70%	2930.26	0.299

На основе полученных данных был построен график зависимости модуля упругости от наполнения полыми стеклянными микросферами композита (рис. 11), на котором отчетливо виден рост модуля упругости с увеличением объемного наполнения полыми стеклянными микросферами. Следует отметить, что эта зависимость носит не линейный характер.

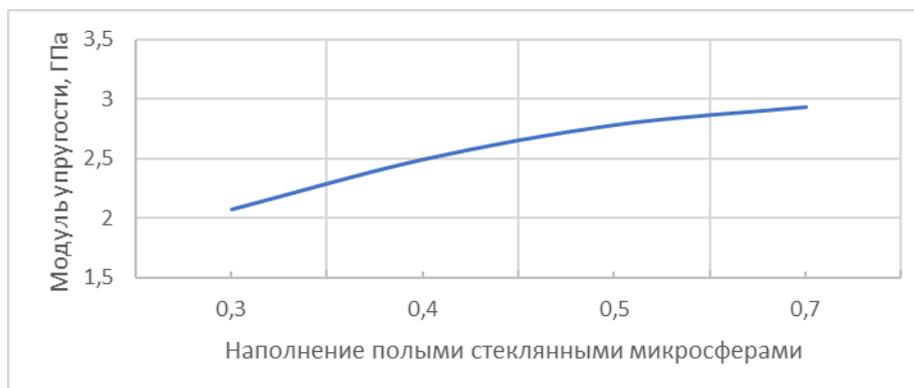


Рис. 11 Зависимость модуля упругости от объемного наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

Экспериментальная кривая на рисунке 11 позволяет описывать модуль упругости синтактового композитного материала в исследованном диапазоне наполнений микросферами с плотностью  $0.24 \text{ г/см}^3$ , и неплохо аппроксимируется параболической кривой:

$$E = k(9,42 - 7,3k) - 0,1 \quad (2)$$

где  $k$ - коэффициент наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

Аналогичным образом на основе проведенных экспериментов был построен график зависимости коэффициента Пуассона композита от объемного наполнения его полыми стеклянными микросферами (рис. 12).



Рис.12 Зависимость коэффициента Пуассона от объемного наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

По построенной кривой предложена квадратичная зависимость, которая позволяет описывать в исследованном диапазоне наполнений в первом приближении коэффициент Пуассона синтактового композитного материала с различным наполнением полыми стеклянными микросферами 2 группы с плотностью  $0.24 \text{ г/см}^3$ :

$$E = k(0,1 - 0,2k) + 0,36 \quad (3)$$

где  $k$ - коэффициент наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

Таким образом, у коэффициента Пуассона наблюдается обратная зависимость по сравнению с модулем упругости, по мере увеличения объемного наполнения полыми стеклянными микросферами значение коэффициента Пуассона снижается. В целом картина довольно сложная, нелинейность полученных зависимостей может говорить о влиянии пористости на исследуемые характеристики. Как известно, крайне трудно получить композитный материал без пор. Особенно это актуально для синтактовых композитов с предельно высоким наполнением полыми стеклянными микросферами, так как при этом связующего достаточно только для образования «мостиков» связи между микросферами, то есть, при увеличении содержания микросфер в композите увеличивается пористость. Таким образом, исходя из полученных данных видно, что производная функции, описывающей модуль упругости синтактового композита, снижается из-за увеличения влияния пористости, которая растет с увеличением наполнения синтактового композита полыми стеклянными микросферами. Общее поведение модуля упругости (рост) при увеличении наполнения композита полыми стеклянными микросферами можно объяснить увеличением в композите составляющей с более высоким модулем. Модуль упругости стекла более чем на порядок выше модуля упругости эпоксидного связующего ( $E_{ст}=70$  ГПа,  $E_{эп}=3$  ГПа).

**В четвертой главе приведены экспериментальные результаты** исследования зависимости динамического модуля синтактовых композитов от наполнения его полыми стеклянными микросферами резонансным методом.

Динамический модуль определяется, исходя из скорости распространения звука в образце в продольном направлении. Под скоростью звука в среде понимают скорость перемещения в этой среде упругой волны при условии, что форма ее профиля остается неизменной.

На основе работ С.П. Тимошенко, описывающих колебания в инженерных конструкциях, была разработана и изготовлена новая версия установки по определению динамического модуля на базе персонального компьютера (рис. 13). Она состоит из генератора колебаний SCGU-1000 и осциллографа SCSU-1000, оба виртуальных прибора фирмы Velleman Components (Бельгия) и системы позиционирования образца.

Оба прибора имеют полосу частот от долей Гц до МГц. В качестве усилителя мощности выбран усилитель А-10 фирмы Pioneer, имеющий полосу частот от 5 Гц до 100 кГц. Система позиционирования была изготовлена на базе линейных цилиндрических направляющих и линейных подшипников. В качестве электромагнитов использовались телефонные капсулы ТН-67-II со снятыми крышками и мембранами.



Рис. 13 Внешний вид оборудования для определения динамического модуля упругости синтактовых композитов резонансным методом.

Работоспособность установки проверялась на стальном образце измерением модуля стали, величина которого хорошо известна из паспорта на данный материал. На

рисунке 14 показана его амплитудно- частотная характеристика продольных колебаний, резонансный пик которой соответствует частоте 10,34 кГц.

Расчёт модуля Юнга производили по известной формуле:

$$E = 4l^2\rho f^2, \quad (4)$$

где  $l = 0,25$  м (длина образца),  $f = 10340$  1/сек<sup>2</sup> – частота резонансного пика.

$E = 4 \cdot (0,25)^2 \cdot 7739 \cdot (10340)^2 = 206,8$  ГПа, что практически соответствует модулю упругости, указанному в паспорте (200 ГПа).

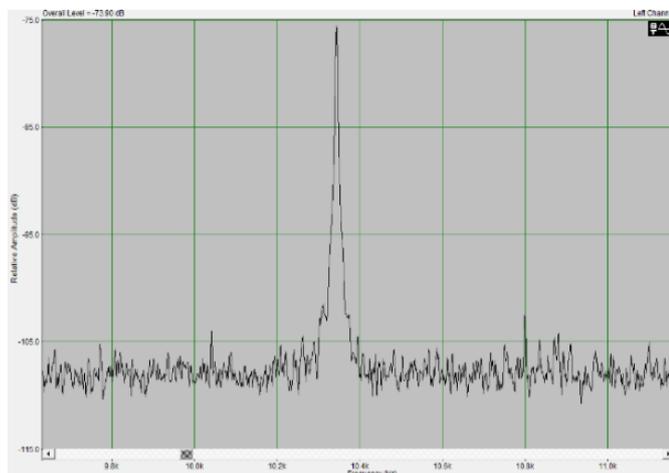


Рис. 14 Амплитудно- частотная характеристика стального стержня

На заранее подготовленных образцах синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами были определены значения резонансных частот. Примеры графиков амплитудно - частотных характеристик представлены на рисунках 15, 16, 17, 18. Полученные результаты сведены в таблицу 2.

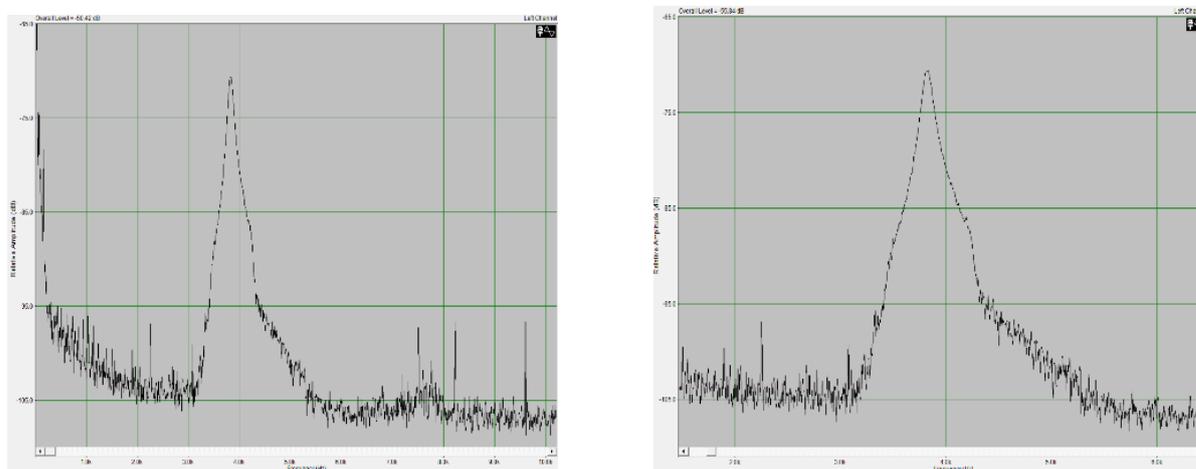


Рис. 15 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 30% об. полыми стеклянными микросферами

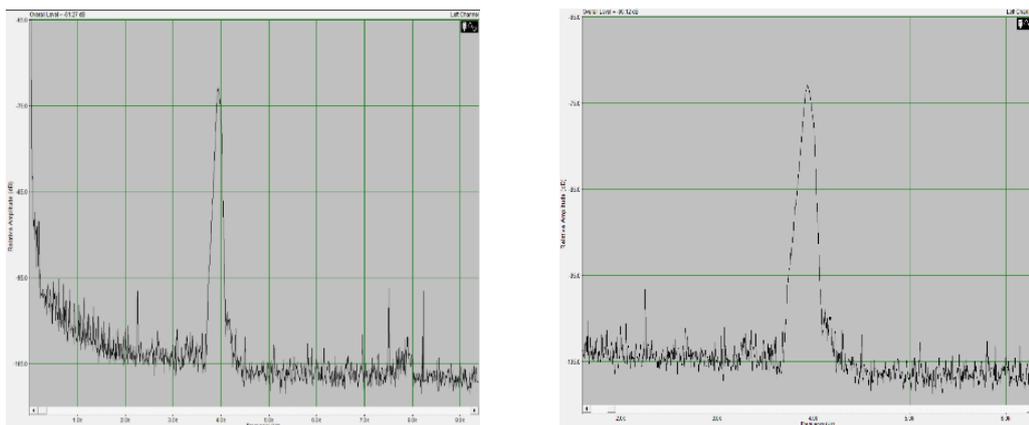


Рис.16 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 40% об. полыми стеклянными микросферами

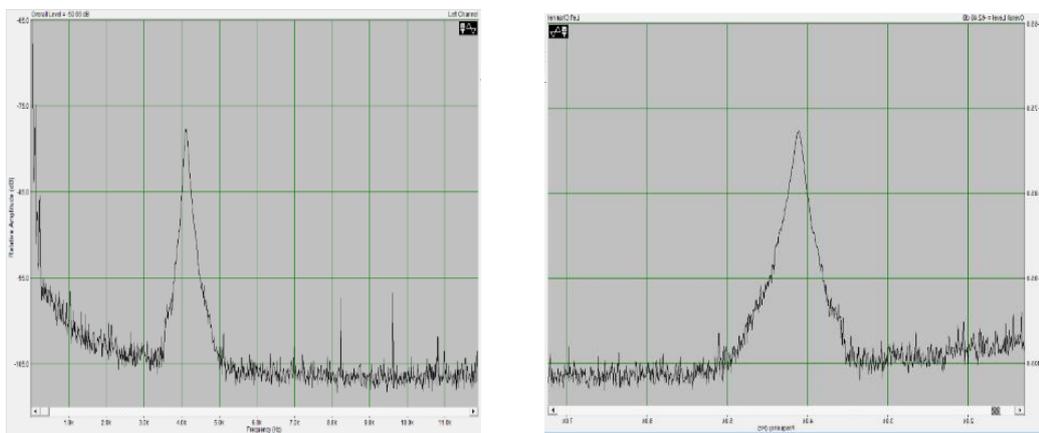


Рис. 17 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 50% об. полыми стеклянными микросферами

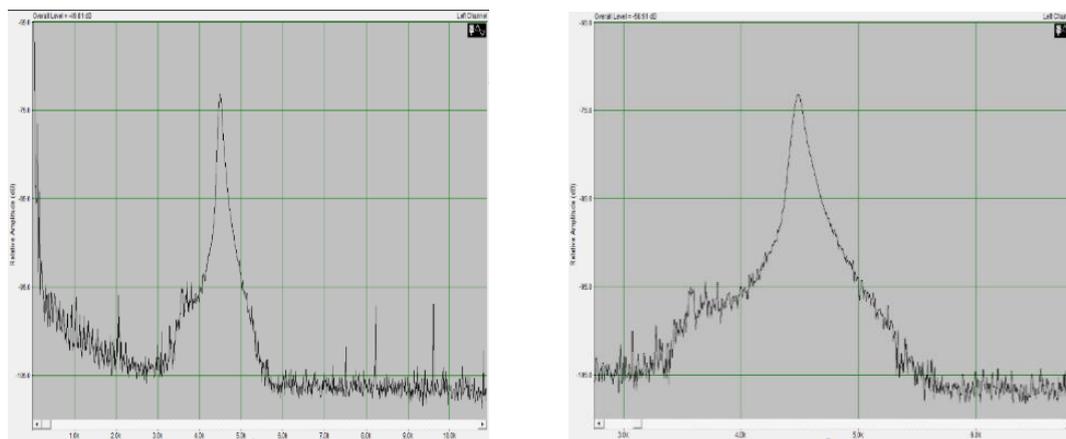


Рис. 18 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 70% об. полыми стеклянными микросферами

Таблица 2 Результаты резонансных испытаний стержней из синтактика.

Наполнение ПСМ, % об.	Длина образца, м	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Резонансная частота, Гц
30	0,25	905	3800
40	0,25	821	3930
50	0,25	730	4100
70	0,25	562	4500

В АО «НПО Стеклопластик», в 70-е годы проводились исследования свойств композитов на основе полых стеклянных микросфер, в т. ч. и их упругих характеристик резонансным методом. По результатам проведенных исследований была получена эмпирическая формула Липатова – Кановича, позволяющая рассчитывать модуль упругости синтактовых композитов, определяемый резонансным методом.

$$E_d = \rho c^2 (k + (1 - k) \frac{c}{c_{ст}}) \quad (5)$$

где  $c = 2lf$  - скорость распространения продольной ультразвуковой волны в исследуемом материале, м/с;

$l$  - длина образца, м;

$f$  - резонансная частота, Гц;

$c_{ст} = 5500$  м/с - скорость распространения продольной ультразвуковой волны в материале

наполнителя(стекла);

$k$  - коэффициент наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

Таким образом в результате испытаний и расчетов по формулам 4 и 5 были получены следующие средние значения динамического модуля, представленные в таблице 3

Таблица 3 Результаты определения динамического модуля

Наполнение полыми стеклянными микросферами, % об.	Модуль Юнга при статическом растяжении	Динамический модуль, по формуле (4), ГПа	Динамический модуль, по формуле (5), ГПа
30	2,068	3,267	1,781
40	2,500	3,170	1,945
50	2,786	3,068	2,111
70	2,930	2,845	2,343

Из полученных данных по формуле 4 следует, что модуль упругости падает с увеличением наполнения композита полыми стеклянными микросферами, а по формуле 5 наблюдается обратная зависимость.

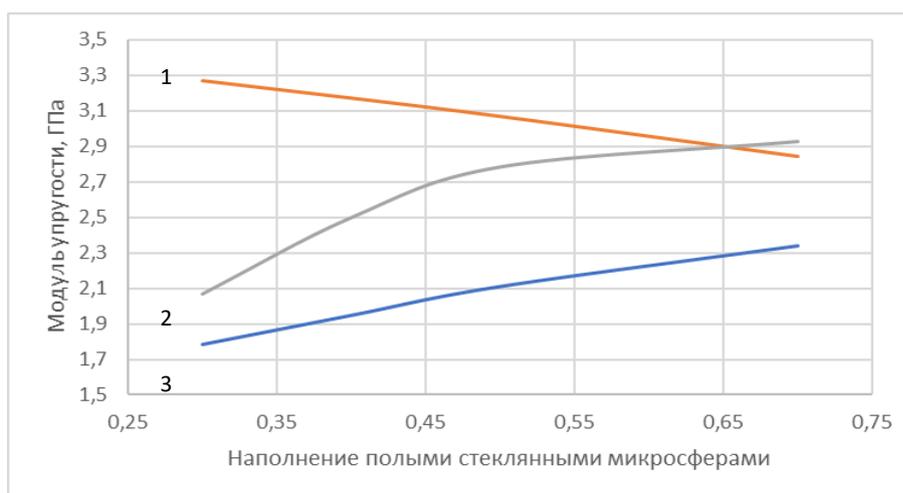


Рис. 19 Зависимость модуля упругости от наполнения композита полыми стеклянными микросферами:

1 – динамический модуль рассчитанный по формуле 4; 2 – модуль Юнга при статическом растяжении; 3 – динамический модуль рассчитанный по формуле 5.

На основе полученных данных были построены графики зависимости (рис.19) модуля упругости от наполнения композита микросферами, из которых следует, что значение динамического модуля, полученного по формуле 4 снижается с увеличением наполнения композита полыми стеклянными микросферами, а по формуле 5 наблюдается обратная зависимость, но абсолютные значения, полученные по формуле 4 выше значений, полученных по формуле 5.

Известно, что определение динамического модуля упругости резонансным методом применяется, в основном, для монолитных изотропных материалов. Очевидно, что синтактики на основе полых стеклянных микросфер практически изотропны, но говорить о том, что это однозначно монолитный материал вряд ли можно. Таким образом противоречие тенденции изменения значений модуля полученных на разрывной машине и по формуле 4 говорит о том, что при расчете динамического модуля упругости резонансным методом такого рода материалов необходимо учитывать состав и свойства компонентов. Вероятно, причина этого противоречия кроется в необычной пористости материала с наличием мостиков связи между микросферами.

Значения динамического модуля, полученные по формуле 5 хоть и ниже данных модуля Юнга при статическом растяжении, но по характеру изменения эти кривые очень близки, и носят не линейный характер.

**В пятой главе** описано численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер.

На данном этапе настоящих исследований мы ограничились рассмотрением относительно простой модели синтактового композита, представляющей собой полую тонкостенную стеклянную сферу, помещенную в полимерную (эпоксидную) матрицу кубической формы (рис.20). Расчёт выбранной модели при одноосном растяжении проводился в упругой постановке методом конечных элементов в универсальном программном комплексе 3-D моделирования.

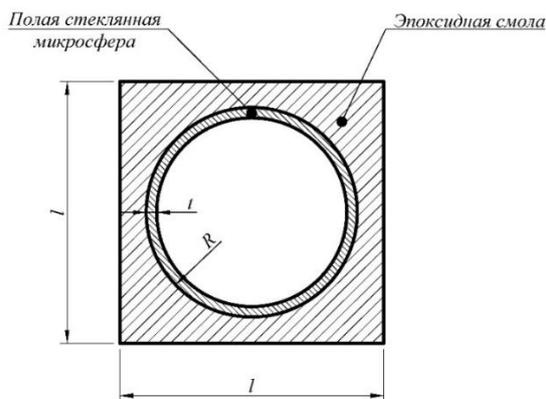


Рис. 20 Общий вид расчётной схемы

Моделирование объемного соотношения компонентов (коэффициента наполнения) в принятой модели осуществлялось изменением геометрических размеров (объема) полимерного куба при неизменном внешнем диаметре, а, следовательно, и при постоянном объеме, полую стеклянную микросферы. Для вычисления размера грани куба использовалось следующее выражение:

$$l = 2R \sqrt[3]{\frac{\pi}{6k}} \quad (6)$$

где:  $l$  – размер грани куба;  $R$  – внешний радиус микросферы;  $k$  – коэффициент наполнения,  $0 \leq k \leq 0.52$  (величина 0.52 является максимально возможной, при данной геометрии модели).

Для всех рассматриваемых случаев наполнения внешний радиус полую микросферы остается постоянным и составляет 30 мкм. Этот размер близок к среднему

значению диаметра большинства марок промышленных полых стеклянных микросфер (50 - 60 мкм).

Объемное содержание микросфер не может превышать 52% объемных, так как при объемном содержании ПСМ больше этой величины для рассматриваемой модели синтактового композита, размер грани соответствующей кубической модели становится меньше диаметра микросферы.

В таблице 4 приведены геометрические размеры для предложенной модели, которые закладывались в универсальный программный комплекс.

Таблица 4 Размеры модели

№ модели	R, мкм	l, мкм	k
1	30	72,24	0,30
2	30	68,62	0,35
3	30	65,64	0,40
4	30	63,11	0,45
5	30	60,93	0,50

Кроме изменения наполнения композита микросферами, для каждого соотношения компонентов в расчетную программу закладывались по четыре варианта толщины стенки полых микросфер (0,5мкм, 1,0мкм, 1,5 мкм, 2мкм). Для большинства марок промышленных ПСМ толщина их стенок укладывается в этот размерный интервал.

При проведении расчетов для 50 % наполнения композита полыми стеклянными микросферами с толщиной стенки 1 мкм, была задана величина продольной упругой деформации (перемещения внешней поверхности) равная 0,05 мкм. Это значение было определено исходя из диаграммы растяжения реальных образцов синтактовых композитов.

На рисунке 21 представлено трехмерное графическое изображение расчетной модели в виде тонкостенной стеклянной сферы, помещенной в матрицу кубической формы, построенное в универсальном программном комплексе 3D- моделирования.

В целях увеличения скорости расчета все действия проводились с четвертинкой расчетной модели.

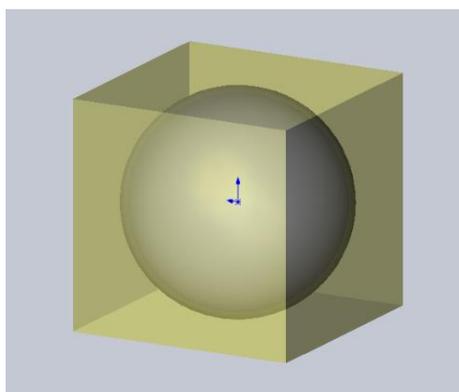


Рис.21 Общий вид расчетной модели

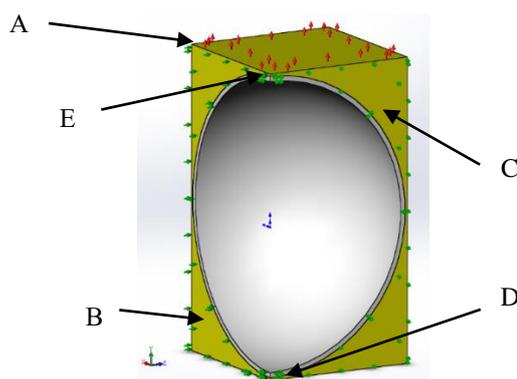


Рис.22 Расчетная модель с граничными условиями

Для расчетной модели были применены следующие граничные условия, которые графически изображены на рисунке 22:

- заложено «глобальный контакт- связанные» условие связи микросферы и полимерной матрицы

- «невидимые» три поверхности кубической матрицы закреплены от перемещений только перпендикулярно их плоскостям, при помощи способа закрепления-«ролик/ползун»

- на поверхность «А» приложена деформация в виде вынужденного смещения (растяжения) на 0.05 мкм вдоль оси у.

- на поверхности (полимерной матрицы, и микросферы) принадлежащие плоскости В, приложена деформация в виде вынужденного смещения (сжатия) вдоль оси z.

- на поверхности (полимерной матрицы, и микросферы) принадлежащие плоскости С, приложена деформация в виде вынужденного смещения (сжатия) вдоль оси x.

- на грань (полимерной матрицы, и микросферы) принадлежащую прямой ED приложена деформация в виде вынужденного смещения вдоль оси z и вдоль оси x.

- к точке E приложено вынужденное смещение вдоль оси x, y и z.

Таблица 5 Характеристики материалов

Показатели	Материал	
	Стекло	Полимер
Модуль упругости, ГПа	70	3
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,50	1,20
Коэффициент Пуассона	0,26	0,35

Заложив в расчетную программу эти граничные условия, а также характеристики исходных материалов (таблица 5), можно построить конечноэлементную модель (рис. 23) и рассчитать соответствующие усилия на всех поверхностях, с выводом графического изображения деформированной модели (рис. 24). Так как в результате действия растягивающего усилия, поперечная деформация кубической модели происходит без какого-либо механического воздействия в этом направлении, деформация подбиралась таким образом, чтобы сила на этой поверхности равнялась нулю.

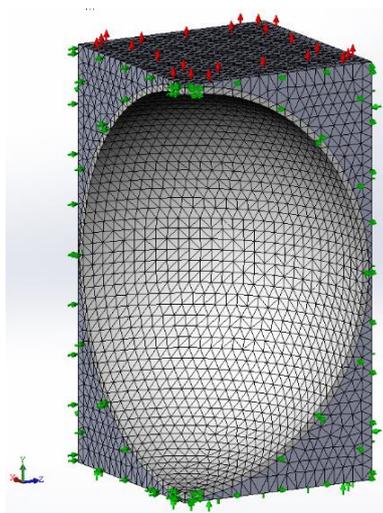


Рис. 23 Конечноэлементная модель с граничными условиями

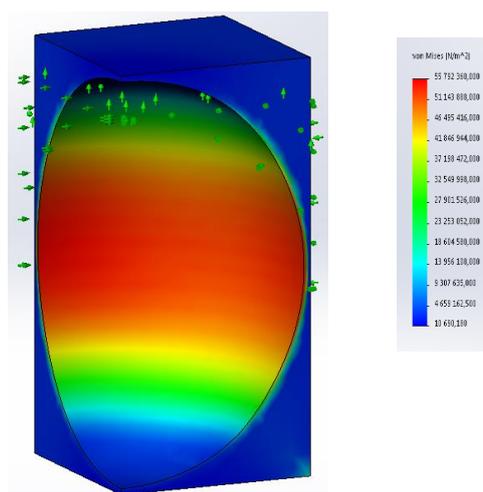


Рис. 24 Графическое изображение модели после произведенных расчетов

Так как мы работаем в упругой области, зависимость деформации и результирующей силы на поверхности будет линейна. По двум точкам находим значение деформации при нулевой результирующей силе:

$$X_1=0.007925 \text{ мкм} \quad X_2= 0.008925 \text{ мкм}$$

$$Y_1=-65.48 \text{ Н} \quad Y_2=173.25 \text{ Н}$$

$$(x - X_2) \times (Y_2 - Y_1) = (y - Y_1) \times (X_2 - X_1)$$

где  $x$ - значение приложенной деформации

$y$ - значение результирующей силы

Приравниваем  $y$  к 0, и находим интересующий нас  $x= 0.008199285$  мкм. На основе полученных данных вычисляем коэффициент Пуассона.

В нашем случае относительная продольная деформация в направлении оси  $Y$  составляет:

$$\varepsilon_x = \frac{0.05}{60,93} = 0.000820614$$

Величина относительной поперечной деформации вдоль осей  $x$  и  $z$  целой (кубической) модели определяется следующим образом:

$$\varepsilon_y = \frac{0.008199285 \times 2}{60,93} = 0.000269138$$

Далее на основе полученных величин продольной и поперечной деформации возможно получить коэффициент Пуассона:

$$\mu = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = \frac{0.000269138}{0.000820614} = 0.328$$

В таблице 6 приведены результаты расчёта коэффициента Пуассона для предложенной кубической модели, с различным коэффициентом наполнения и для различных вариантов толщин стенки микросферы.

Таблица 6 Результаты расчета коэффициента Пуассона предложенной модели

Коэффициент наполнения ПСМ, $k$	Толщина стенки $t$ , мкм	$E_{ст}$ , ГПа	$\mu_{ст}$	$E_{эп}$ , ГПа	$\mu_{эп}$	Относительная продольная деформация, $\cdot 10^{-4}$	Относительная поперечная деформация, $\cdot 10^{-4}$	$\mu$
0,30	0.5	70	0.26	3	0.35	8,3056	2,7652	0,333
	1						2,8659	0,345
	1.5						2,8905	0,348
	2.0						2,8986	0,349
0,35	0.5	70	0.26	3	0.35	8,1516	2,6574	0,326
	1						2,7797	0,341
	1.5						2,8204	0,346
	2.0						2,8286	0,347
0,40	0.5	70	0.26	3	0.35	8,3790	2,6721	0,319
	1						2,8041	0,337
	1.5						2,8837	0,344
	2.0						2,9008	0,346
0,45	0.5	70	0.26	3	0.35	7,9227	2,4719	0,312
	1						2,6303	0,332
	1.5						2,7016	0,341
	2.0						2,7254	0,344
0,50	0.5	70	0.26	3	0.35	8,2061	2,5011	0,305
	1						2,6899	0,328
	1.5						2,7819	0,339
	2.0						2,8137	0,343

Исходя из полученных данных были построены зависимости (рис. 25) вычисленного коэффициента Пуассона от толщины стенки микросфер для трех наполнений, рассмотренных для данной модели.

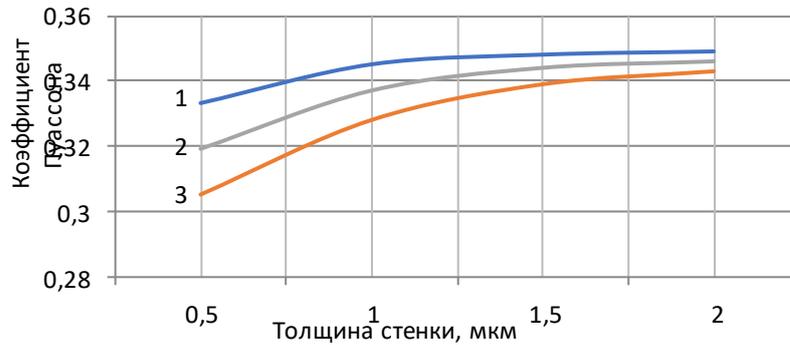


Рис. 25 Зависимость коэффициента Пуассона синтактового композита при растяжении от толщины стенки полых стеклянных микросфер:

- 1 – коэффициент наполнения 0,3 об.; 2 – коэффициент наполнения 0,4 об.;  
3 – коэффициент наполнения 0,5 об.

Как видно из представленных данных производная функции влияния толщины стенки полых микросферы на коэффициент Пуассона синтактового композита (рис. 25) также снижается по мере увеличения толщины стенки. Это можно объяснить тем, что при увеличении жёсткости микросфер за счет увеличения толщины стенки, эпоксидной смоле становится всё сложнее деформироваться в направлении полости, в результате увеличиваются перемещения в перпендикулярном направлении. В то же время жесткость сферической оболочки увеличивается нелинейно в зависимости от толщины стенки, тем самым влияя на нелинейное изменение коэффициента Пуассона.

Так же была построена зависимость коэффициента Пуассона от наполнения полыми стеклянными микросферами для четырех различных толщин стенки, рассматриваемых в данной работе (рис. 26).

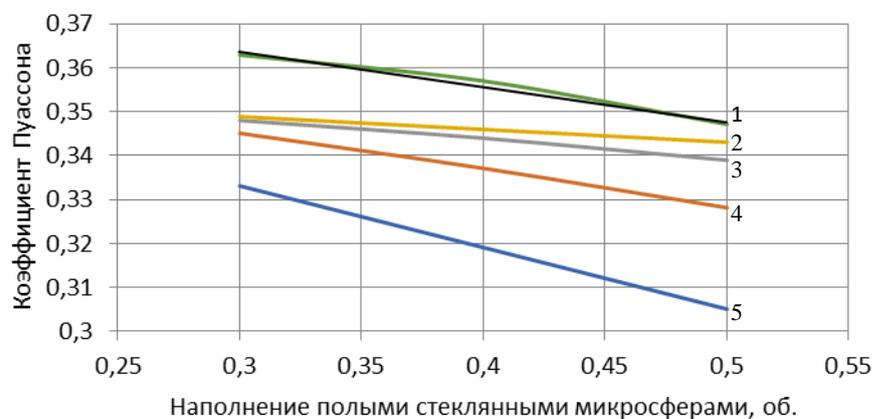


Рис. 26 Зависимость коэффициента Пуассона синтактового композита при растяжении от объемного содержания полых стеклянных микросфер:

- 1 – экспериментальные данные коэффициента Пуассона при растяжении  
2 – теоретические данные для толщины стенки МС 2 мкм; 3 – теоретические данные для толщины стенки МС 1,5 мкм; 4 – теоретические данные для толщины стенки МС 1 мкм; 5 – теоретические данные для толщины стенки МС 0,5 мкм.

Полученные теоретические результаты показывают, что коэффициент Пуассона уменьшается с ростом наполнения композита полыми стеклянными микросферами для всех рассмотренных толщин стенки. Изменение коэффициента Пуассона в зависимости от наполнения композита полыми стеклянными микросферами носит линейный характер. Относительная толщина стенки влияет на степень изменения коэффициента Пуассона в

зависимости от наполнения, что подтверждает изменение угла наклона построенных зависимостей. (рис. 26). Результаты экспериментальных исследований неплохо коррелируют с расчетами.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что на коэффициент Пуассона существенное влияние оказывает толщина стенки микросфер, при этом данная связь имеет явный нелинейный характер, а увеличение процентного содержания микросфер в композите снижает этот коэффициент линейно.

Для определения модуля упругости необходимо знать результирующую силу на поверхности «А» в направлении приложенного воздействия, то есть вдоль оси у в данном случае равна  $P=2226,6$  Н. Такая сила возникает на четвертинке рассмотренной модели, таким образом, ее значение на всей модели будет в 4 раза больше.

Далее на основе полученных ранее величин продольной деформации и силы реакции возможно получить значение модуля упругости:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_x}$$

$$\sigma = \frac{P}{S} = \frac{2226,6 \times 4}{60,93 \times 60,93} = \frac{8906,4}{3712,47} = 2,399053 \text{ МПа}$$

$$E = \frac{2,399053}{0,000820614} = 2923,48 \text{ МПа}$$

В таблице 7 приведены результаты расчёта модуля упругости для предложенной кубической модели, с различным коэффициентом наполнения и для различных вариантов толщин стенки микросферы.

Таблица 7 Результаты расчета модуля упругости предложенной кубической модели

Коэффициент наполнения ПСМ, k	Толщина стенки t, мкм	$E_{ст}$ , ГПа	$\mu_{ст}$	$E_{эп}$ , ГПа	$\mu_{эп}$	Относительная продольная деформация, $\cdot 10^{-4}$	Сила реакции кубической модели, Н	Модуль упругости E, МПа
0,30	0.5	70	0.26	3	0.35	8,3056	8257,6	1928,26
	1						10673,6	2492,38
	1.5						12822,1	2958,22
	2.0						14539,2	3395,08
0,35	0.5	70	0.26	3	0.35	8,1516	7873,9	2051,37
	1						10006,9	2607,08
	1.5						12104,8	3153,64
	2.0						13281,1	3460,12
0,40	0.5	70	0.26	3	0.35	8,3790	7692,0	2175,51
	1						9610,0	2718,01
	1.5						11142,4	3151,44
	2.0						12446,0	3520,10
0,45	0.5	70	0.26	3	0.35	7,9227	7541,6	2298,05
	1						9263,2	2822,65
	1.5						10636,6	3241,17
	2.0						11751,0	3580,73
0,50	0.5	70	0.26	3	0.35	8,2061	7373,6	2420,35
	1						8906,4	2923,48
	1.5						10137,6	3327,62
	2.0						11086,8	3639,19

На основе полученных данных были построены зависимости (рис. 27) вычисленного модуля упругости от толщины стенки микросфер для трех наполнений, рассмотренных для данной кубической модели.

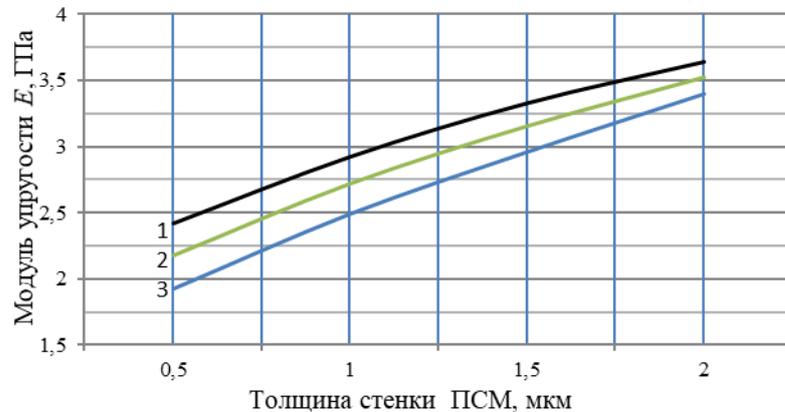


Рис.27 Зависимость модуля упругости синтактового композита от толщины стенки ПСМ: 1 – коэффициент наполнения 0,5 об.; 2 – коэффициент наполнения 0,4 об.; 3 – коэффициент наполнения 0,3 об.

По представленным зависимостям видно, что степень влияния варьируемого параметра (толщина стенки микросферы) на отклик (модуль упругости) очень существенная. Это изменение не подчиняется линейному закону, а характер кривых свидетельствует о том, что производная этих зависимостей плавно снижается по мере увеличения толщины стенки микросфер. Таким образом, по мере увеличения толщины стенки ПСМ, степень влияния этого фактора на упругие характеристики композита будет снижаться.

По аналогии с коэффициентом Пуассона была так же построена зависимость модуля упругости от наполнения полыми стеклянными микросферами для различной толщины стенки (рис.28).

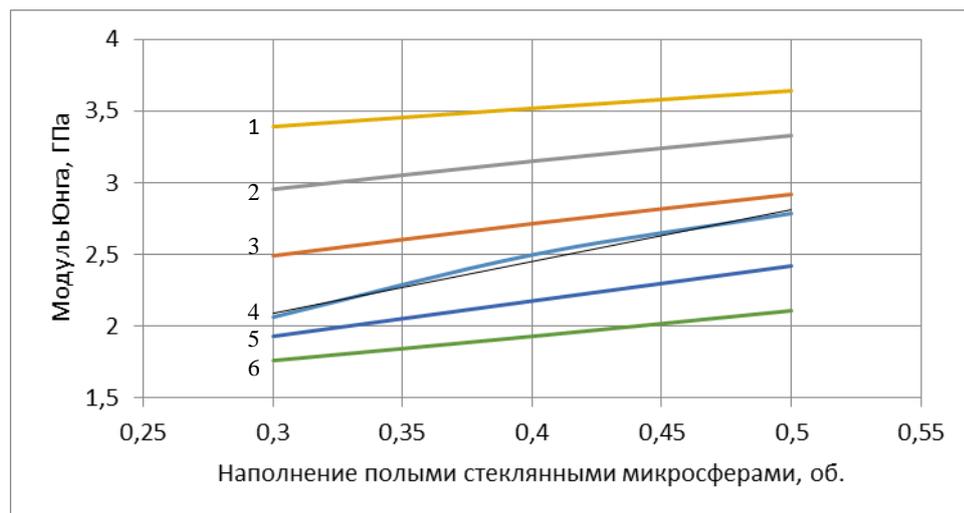


Рис.28 Зависимость модуля упругости синтактового композита от объемного содержания ПСМ: 1 – теоретические данные для толщины стенки МС 2 мкм; 2 – теоретические данные для толщины стенки МС 1,5 мкм; 3 – теоретические данные для толщины стенки МС 1 мкм; 4 – экспериментальные данные для модуля Юнга при растяжении; 5 – теоретические данные для толщины стенки МС 0,5 мкм; 6 - динамический модуль упругости по формуле 5.

Из полученных теоретических результатов видно, что модуль упругости увеличивается линейно с ростом наполнения композита полыми стеклянными микросферами. В отличие от коэффициента Пуассона относительная толщина стенки не влияет на степень изменения модуля упругости в зависимости от наполнения, а также, в меньшей степени влияет на скорость изменения модуля упругости в зависимости от наполнения нежели в случае с коэффициентом Пуассона (рис. 28).

Градиент изменения модуля Юнга реального композита заметно больше, чем у значений, определенных расчетным путем и динамическим модулем определенным методом частотного резонанса. Такого рода данные требуют дальнейшего, более детального исследования. В целом результаты проведенных экспериментальных исследований неплохо коррелируют с расчетами для рассмотренной кубической модели.

Очевидно, что «вклад» полимерной компоненты в упругие свойства высоконаполненных синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер относительно невелик. Упругие деформационные характеристики синтактика, наполненного ПСМ, определяются, в основном, двумя факторами. Во-первых, содержанием в композите полых стеклянных микросфер и, во-вторых, жесткостью самих микросфер. Известно, что прочность и жесткость (упругое формоизменение) тонкостенных оболочек, в т. ч. стеклянных, определяется, прежде всего, толщиной их стенок. Поскольку эта зависимость носит степенной характер, влияние относительной толщины стенки на упругую деформацию полой тонкостенной микросферы, а, следовательно, и на упругую деформацию композита на её основе, очень велико. Однако по мере увеличения относительной толщины стенки жесткость микросферы становится настолько высокой, что особенности упругого изменения её геометрии уже не оказывает большого влияния на жесткость композита в целом. Поэтому при достижении определенной относительной толщины стенки микросфер, повышение упругих характеристик композита начинает больше зависеть от увеличения объема, содержащихся в нем микросфер.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, выражена благодарность помогавшим мне людям.

### **Основные результаты и выводы диссертации**

1. На основе выбранной модели синтактового композита, представляющей собой полую тонкостенную стеклянную сферу, помещенную в полимерную (эпоксидную) матрицу кубической формы исследованы упругие характеристики при растяжении синтактового композита с различным наполнением его полыми стеклянными микросферами, а также, с варьируемым показателем относительной толщины стенки, при помощи универсальной программы 3-D моделирования.
2. Проведен комплекс экспериментальных исследований по определению упругих характеристик образцов синтактовых композитов. Определены модуль Юнга и коэффициент Пуассона при статическом растяжении на разрывной машине, а также, определен динамический модуль методом частотного резонанса. Обнаружено явление снижения динамического модуля с увеличением наполнения композита полыми стеклянными микросферами, рассчитанного по классической формуле.
3. Изучено влияние относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер на упругие характеристики синтактовых композитов при растяжении. Установлено что оно не подчиняется линейному закону, а производная этой функции плавно снижается по мере увеличения относительной толщины стенки полых стеклянных микросфер.
4. Исследовано влияние наполнения полыми стеклянными микросферами синтактового композита на его упругие характеристики при растяжении. Установлено что оно носит линейный характер.
5. На основе экспериментальных и расчетных данных определены зависимости и проведено сравнение упругих характеристик при растяжении синтактовых

композитов от степени наполнения его полыми стеклянными микросферами и от относительной толщины их стенки.

6. Обнаружено различие в величинах модулей упругости синтактика, измеренных акустическим (резонансным) методом и методом статического растяжения. Показано, что значения динамического модуля синтактового композита рассчитанные по классической формуле (4) не согласуются с экспериментальными данными при растяжении.
7. Данные динамического модуля полученные по формуле Липатова-Кановича оказались меньше полученных методом статического растяжения и рассчитанных путем программного моделирования.
8. Значения коэффициента Пуассона, полученные методом статического растяжения хоть и больше теоретически рассчитанных, но в целом не плохо коррелируются с ними.

#### **Список основных публикаций по теме диссертации**

1. А.В. Байков, Р.А. Корохин, В.И. Солодилов, А.Я. Горенберг, В.Г. Иванова-Мумжиева, У.Г. Зверева, А.М. Куперман. Влияние фракционирования стеклянных микросфер на упруго- прочностные свойства синтактиков // Композиты и наноструктуры. – 2017, том 9, №1, с. 2-12.
2. A. V. Baikov, R. A. Korokhin and V. I. Solodilov. Fracture Toughness of Syntactic Composites// Polymer Science, Series D, 2021, Vol. 14, No. 2, pp. 237–240
3. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер// Пластические массы. – 2020 г. № 11-12, с. 15-19.
4. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств// Пластические массы. – 2021 г. № 1-2, с. 33-37.
5. Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер// Пластические массы. – 2021 г. № 3-4, с. 32-36.
6. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности// Пластические массы. – 2021 г. № 5-6, с. 44-46.
7. Байков А.В., Турусов Р.А., Трофимов А.Н., Плешков Л.В. Численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении// Проблемы прочности и пластичности. – 2021, том 83, №1, с. 22-33.