

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАУЧНО- ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИК»  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
ИМ. Н. Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**БАЙКОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**  
**УПРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ**  
**СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Москва 2023

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	13
1.1 Полые микросферы.....	13
1.2 Области применения полых стеклянных микросфер.....	21
1.3 Связующие.....	23
ГЛАВА 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	27
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИНТАКТОВОГО КОМПОЗИТА (СФЕРОПЛАСТИКА) НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕЛЯННЫХ МИКРОСФЕР.....	37
3.1 Анализ существующих технологий.....	37
3.2 Подготовка полых стеклянных микросфер для синтактового композитного материала.....	40
3.3 Изготовление образцов для испытаний.....	45
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ СИНТАКТОВОГО КОМПОЗИТА С РАЗЛИЧНЫМ ОБЪЕМНЫМ НАПОЛНЕНИЕМ ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ .....	49
4.1 Экспериментальное оборудование и описание методики испытаний.....	49
4.2 Результаты экспериментальных исследований.....	50
ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ЧАСТОТНОГО РЕЗОНАНСА.....	57
5.1 Экспериментальное оборудование и описание методики испытаний.....	57
5.2 Результаты экспериментальных исследований.....	64

ГЛАВА 6. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР ПРИ РАСТЯЖЕНИИ.....	72
6.1 Описание модели исследования.....	72
6.2 Определение коэффициента Пуассона.....	76
6.3 Определение модуля упругости .....	86
6.4 Анализ полученных результатов.....	91
ПРИМЕНЕНИЕ.....	96
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	99

### **Перечень сокращений и обозначений**

СК – синтаксовый композит

ГА – глубоководный аппарат

ПСМ – полые стеклянные микросферы

ОС – объемное содержаниеуfgjkyty

ТЗП – теплозащитное покрытие

ПЭПА – полиэтиленполиамин

ТЭАТ – триэтаноламинотетанат

ГВ – гармоническая волна

СЗ – скорость звука

Об – объем

ОД – объемная доля

МС – микросферы

ССП – стеклосотопласт

АЧХ – амплитудно- частотная характеристика

ПД – поперечная деформация

ВА – возвращаемый аппарат

## Введение

**Актуальность темы исследования.** 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, благодаря чему нашли применение в различных отраслях промышленности и являются наиболее перспективными материалами с точки зрения создания легких и прочных конструкций. Синтактовые композиты (СК) незаменимы при изготовлении элементов плавучести для глубоководных аппаратов (ГА) с глубиной погружения до 10000 метров [1,2]. Из этих материалов изготавливаются не только блоки плавучести, но и различные высокопрочные элементы глубоководных аппаратов. Именно этим ГА 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 поплавок положительной плавучести (рис. 1а, 1б).



а)

б)

Рис.1 а - Необитаемый автономный глубоководный аппарат «Витязь» (Россия) (2020 год)

б - Обитаемый глубоководный аппарат (Китай) (2020 год)

В последние годы наблюдается стремительный рост использования полимерных синтактовых материалов при изготовлении высокоэффективной защиты от ударно-волнового воздействия. По способности диссипировать энергию ударной волны синтактовые композиты, превосходят большинство известных аналогов [3,4,5]. Однако главным стимулом развития технологии синтактовых композитов остается аэрокосмический комплекс. На основе полимеров, наполненных полыми стеклянными микросферами, изготавливается самая эффективная на сегодняшний день тепловая защита (ТЗП) абляционного типа для космических аппаратов (рис. 2) [6].

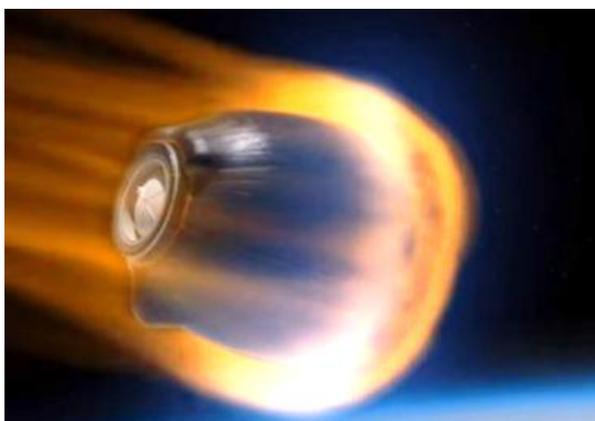


Рис. 2 Возвращаемый космический аппарат

Использование синтактовых материалов на основе ПСМ позволяет создавать сэндвич – структуры с самыми высокими удельными упруго-прочностными характеристиками [7,8,9]. Многослойные конструкции широко применяются в сложных инженерных решениях – в самолето- и судостроении, строительстве и других отраслях техники [10-23]. Например, трехслойная конструкция состоит из двух внешних высокопрочных силовых слоев, между которыми помещен слой материала с относительно небольшими плотностью и прочностью, получивший наименование заполнителя или среднего слоя. Задача заполнителя связать внешние силовые слои и обеспечить их совместную работу, а также препятствовать их потере устойчивости при сжатии. Применение такого рода конструкций позволяет повысить устойчивость пластин и оболочек, лучше использовать

механические свойства материалов, и снизить вес всего изделия, а в некоторых случаях и упростить конструкцию. Так как средний слой воспринимает местные нагрузки и обеспечивает устойчивость наружных слоев и совместную их работу, он должен быть жестким и прочным при сдвиге [99]. Традиционно используемыми материалами в качестве среднего слоя являются жесткие пенопласты и стеклосотопласты (ССП). Основными недостатками пенопластов являются низкие упруго-прочностные характеристики и водопоглощение. ССП имеет большую жесткость и прочность, но проблемным местом его является сложность их клеевого соединения с несущими слоями, особенно при формовании криволинейной поверхности. В данном случае синтактики выделяются прежде всего своими упруго- прочностными свойствами, водостойкостью, хорошей адгезией и возможностью широкого варьирования свойств за счет применения разнообразных связующих и наполнителей. На рисунке 3 представлена рама глубоководного аппарата - робота, которая спроектирована таким образом, что каждый слой эффективно работает при конкретном виде нагружения.

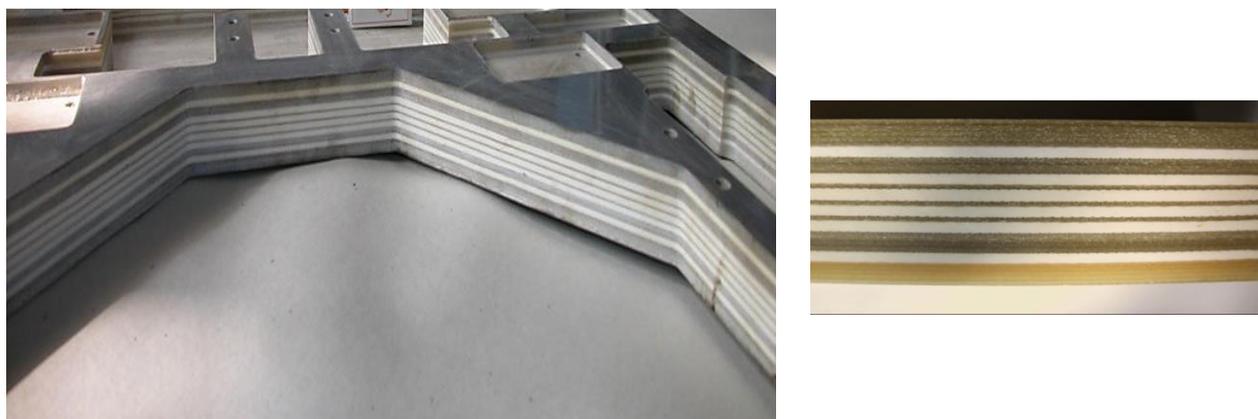


Рис. 3 Многослойная рама глубоководного аппарата - робота

Несмотря на то, что синтактовые композиты уже много лет используются в высокотехнологичных отраслях промышленности, поведение этих материалов при различных видах деформации изучено недостаточно. В последние годы основные усилия были направлены на изучение напряженно-

деформированного состояния синтактовых композитов при одноосном и всестороннем сжатии [24-26]. В то же время, упругое поведение композитов на основе ПСМ при растяжении, до сих пор остается практически не изученным, именно этот вид деформации является самым опасным для такого рода материалов. Это существенно осложняет разработку конструкций с использованием СК. 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 построение модели и разработка методов оценки и прогнозирования упругих характеристик синтактовых композитов при растяжении с различным наполнением и относительной толщиной стенки полых стеклянных микросфер.

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

1. Построение 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 3D моделирования;
2. Исследованы основные факторы, влияющие на упругие характеристики синтактового композита при растяжении - это относительная толщина стенки полых стеклянных микросфер и их объемное содержание (ОС) 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. Экспериментально подтверждена работоспособность формулы Липатова - Кановича при определении динамического модуля упругости резонансным методом.

**Теоретическая и 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 РКК «Энергия», и использовались конструкторами при проектировании теплозащиты нового поколения возвращаемого аппарата (ВА) «Орел».

**Методы исследования.** Основной подход к решению сформулированных задач и достижению поставленной цели заключался в экспериментальном исследовании, различными методами, поведения синтактовых композитов при растяжении с варьируемым наполнением полыми стеклянными микросферами в сочетании с теоретическим подходом в определении ключевых упругих характеристик в универсальном программном комплексе 3D моделирования. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных устанавливались зависимости «наполнение- упругие свойства»

**Положения выносимые на защиту. На защиту выносятся:**

- 1) Экспериментально полученные показатели упругих характеристик синтактовых композитов от степени наполнения их полыми стеклянными микросферами при квазистатическом нагружении и частотном резонансе.

- 2) Представленная теоретическая модель и исследованные упругие характеристики при растяжении синтактового композита с различной степенью наполнения полыми стеклянными микросферами с использованием универсальной программной системы 3D моделирования.
- 3) Возможность прогнозирования упругих характеристик синтактовых композитов с различной степенью наполнения полыми стеклянными микросферами при помощи предложенного теоретического подхода.

**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.

**Личный вклад автора.** В диссертации представлены результаты исследований, выполненных самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в участии во всех этапах выполнения работы, формулировке задачи, разработке экспериментальных и теоретических методов ее решения, в анализе полученных результатов и формулировке выводов. Лично автором были изготовлены экспериментальные образцы для определения упругих параметров синтактовых композитов при статическом растяжении и методом частотного резонанса, проведены все испытания, а также произведены все теоретические расчеты с помощью программного комплекса 3D моделирования.

**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; международная выставка композитов «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; научная конференция «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 печатных работ в том числе статей - 7, из списка ВАК - 7, Scopus - 1, Web of Science – 1.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 108 страницах и содержит 53 рисунка, 15 таблиц и библиографию из 103 наименований.

## ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сферопластики (синтактные пенопласты, синтактики) относятся к одному из видов полимерных композиционных материалов, как правило с плотностью 0,5-0,7 г/см<sup>3</sup>, на основе различного рода связующих, основным наполнителем которых являются полые микросферы. В составе синтактиков используют так же высокодисперсные порошкообразные наполнители, пигменты и целевые добавки. Применение, например, полых стеклянных микросфер позволяет существенно (на 20 – 30%) снизить вес композитных изделий, изготавливаемых из этих полуфабрикатов, практически сохраняя или повышая упруго- прочностные показатели [27-35].

### 1.1 Полые микросферы

Микросферы являются мелкодисперсным наполнителем, широко используемым в промышленности полимерных композитных материалов. Введение частичек микронных размеров в полимерную матрицу композита позволяет существенно снизить усадку и остаточные напряжения в формуемом материале, и, как следствие, повысить его трещиностойкость [36-39].

Большинство, традиционно используемых в промышленности полимерных композитных материалов, мелкодисперсных наполнителей (мел, тальк, каолин, нитрид бора, двуокись кремния и др.) имеют вид частичек неправильной формы размером от одного до десятков микрон. Однако, специалистов, работающих в области композитного материаловедения, всегда интересовали мелкодисперсные наполнители в виде частичек правильной сферической формы (микросфер). Особенно большой интерес вызывают полые микросферы, использование которых позволяет резко снизить плотность конечного продукта и создавать композиты с принципиально новыми свойствами, которые не удастся получить при использовании традиционных видов дисперсных наполнителей.

Сферическая геометрия наполнителя имеет много преимуществ по сравнению с частичками неправильной формы. Во-первых, правильная геометрия позволяет гораздо строже рассчитывать и контролировать степень наполнения полимера. Во-вторых, сферическая форма наполнителя позволяет добиться существенно большей однородности распределения наполнителя в композиции. В-третьих, при использовании наполнителей в виде микросфер удастся ввести в состав связующего значительно больший объем наполнителя. В-четвертых, распределение напряжений в полимерах, с наполнителем в виде частичек сферической формы, существенно более однородное, без ярко выраженных областей с высокой концентрацией напряжений. В-пятых, при введении микросфер в исходную полимерную композицию её вязкость увеличивается в значительно меньшей степени, чем при наполнении полимера обычными видами наполнителей. В отдельных случаях, при относительно невысоком наполнении полимера микросферами (5–10 % об.), происходит даже некоторое снижение вязкости исходной композиции. Так, например, текучесть расплава полипропилена, наполненного 30 % стекловолокна и 10 % полых стеклянных микросфер выше, чем текучесть полипропилена с таким же содержанием стекловолокна, но без микросфер. Очевидно, что всё это существенно упрощает технологические процессы формования изделий из полимеров с высоким содержанием наполнителей сферической формы.

В настоящее время мировая промышленность предлагает достаточно широкий ассортимент полых микросфер из различных материалов. Эти микросферы, обладая всеми преимуществами сферической формы, открывают принципиально новые возможности при создании конструкционных композитных материалов.

Больше половины объема полых микросфер, производящихся в настоящее время мировой промышленностью, используется в качестве мелкодисперсных наполнителей при производстве различных по составу,

структуре и назначению изделий из композитов. Полые микросферы, используемые в качестве мелкодисперсных наполнителей композитов конструкционного назначения, должны отвечать целому ряду требований. Основными являются следующие:

- микросферы должны иметь определенный уровень упруго-прочностных характеристик, соответствующий тому уровню напряжений, которые возникают в композитной конструкции при ее эксплуатации;
- полые микросферы не должны разрушаться во время их совмещения с другими исходными компонентами, а также в процессе формования композитного изделия;
- микросферы должны выдерживать не только воздействие температуры при которой происходит формообразование композитного изделия на их основе (для связующих на основе реактопластов – это температура полимеризации, для термопластичных связующих – температура плавления), но и заданную температуру эксплуатации изделия;
- материал микросфер должен быть устойчив к возможному химическому воздействию составляющих композит компонентов.

Все микросферы разделяют на два больших класса:

- полые микросферы из органических материалов
- полые микросферы из неорганических материалов

Полимерные терморасширяющиеся микросферы, также как и микросферы из неорганических материалов, представляют собой тонкодисперсный сыпучий порошок, состоящий из полых сферических частиц размером от 10 до 600 мкм. Конечное формообразование (расширение) полых полимерных микросфер производится путем нагрева исходных полых микросфер из термопластичного материала, внутри которых находится вспенивающий агент – пропеллент [40-44].

Полимерные микросферы широко используются для решения различных задач в клеточной и молекулярной биологии в качестве носителей

биологически активных соединений, биотехнологии, фармацевтике и медицине (иммунологии, энзимологии, диагностики). Для этого используются микросферы на основе как натуральных (альбумин, желатин, декстран, хитозан и др.), так и синтетических (стирол, 4-винилпиридин, 2-гидроксиэтил метакрилат, метиленбис – акриламид и др.) материалов. Микросферы, получаемые из натуральных компонентов, являются биосовместимыми и биodeградируемыми.

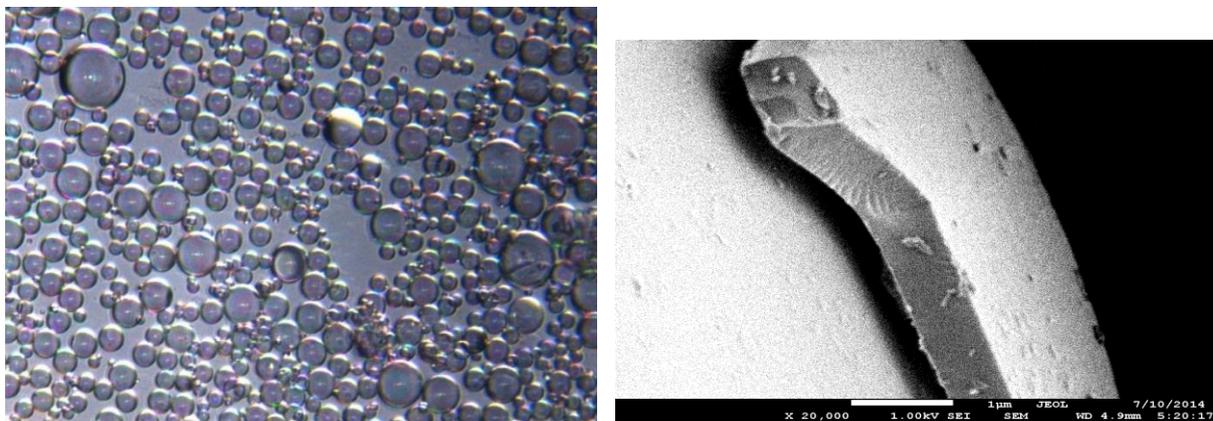
Наиболее распространенными полимерными микросферами технического назначения являются фенольные, полиэтиленовые, полистирольные и, в меньшей степени, микросферы из некоторых других полимерных материалов.

Полимерные микросферы широко используются как сенсibilизаторы при производстве промышленных взрывчатых веществ. Термически расширяющиеся полимерные микросферы на основе термопластов нашли широкое применение при изготовлении полиуретановых блочных материалов, предназначенных для моделирования и прототипирования.

Большие объемы полых полимерных микросфер используются в качестве наполнителей при изготовлении специальных красок, теплоизолирующих шпатлевок, заливочных компаундов мастик и герметиков.

К сожалению, невысокие упруго-прочностные характеристики, а также относительно низкая тепло- и термостойкость синтактовых композитов существенно ограничивают использование полимерных полых микросфер в промышленности композитных материалов. Микросферы же из неорганических материалов превосходят по этим характеристикам ранее описанный класс. К неорганическим микросферам относят: полые микросферы из природного сырья (зольные) [45,46], полые керамические микросферы, полые углеродные микросферы, полые силикатные микросферы и полые стеклянные микросферы.

Так же, как и большинство полых микросфер другого вида, полые стеклянные микросферы представляют собой белый сыпучий порошок, состоящий из крошечных полых шариков диаметром от 5 до 150 микрон с толщиной стенки 0,5 – 2 мкм /47-50/.



а)

б)

Рис. 4 а - Микрофотография исходных полых стеклянных микросфер  
б - микрофотография фрагмента полых стеклянных микросфер.

Технология получения полых стеклянных микросфер в нашей стране была разработана в НПО "Стеклопластик" более 50 лет назад, прежде всего, по заказу судостроительной отрасли для создания элементов плавучести глубоководных аппаратов.

В основе технологии получения полых стеклянных микросфер лежит хорошо известное свойство растворов силикатов натрия и калия вспениваться при нагревании [51]. Оказалось, что подобный процесс можно осуществить и для частиц твердых силикатов, если в них предварительно введено определенное количество вспенивателя [52,53]. Это могут быть карбонаты, бикарбонаты, сульфиты, нитраты, органические кислоты и др. Компонент вспенивателя вводится в раствор силикатов и после сушки и дробления полученной композиции оказывается распределенным в исходной шихте. В специальной установке с помощью пламенной горелки диффузионного типа формируется поток горячего газа, в котором происходит саморегулирующийся процесс расплавления и раздува

микрочастиц шихты. Раздув происходит в результате образования в расплавленной частичке субмикронных газовых пузырьков, которые объединяясь в общую газовую полость, формируют полую микросферу [36]. Эта технология требует очень строгого контроля содержания вспенивателя в шихте и всех параметров технологического процесса. Даже незначительное нарушение технологического режима может привести к тому, что выделяющегося газа может оказаться недостаточно для раздува микрочастиц или, наоборот, при избыточном газовыделении может произойти разрыв и схлопывание чрезмерно раздувающихся оболочек с превращением их в сплошные микрошарики. Для повышения гидролитической устойчивости полых стеклянных микросфер к силикатам в процессе приготовления шихты добавляют десенсибилизаторы – оксиды или соли различных металлов.

Наиболее оптимальной для получения полых стеклянных микросфер оказалась система на основе силиката натрия и борной кислоты. Для расплавов натрийборосиликатных стекол характерна малая энергия активации вязкого течения. Эта обстоятельство играет важную роль, поскольку процесс раздува микрочастиц становится не столь жестко зависимым от температурного режима в зоне формообразования полых микросфер [36]. Проблема разрушения зернистых композитов в конструкциях определяет задачу о концентрации напряжений, вызванных наличием включений, как одну из основных. Упруго-прочностные свойства композитов с зернистой структурой определяются не только лишь свойствами составляющих их компонентов, но и зависят от явлений, происходящих на границе раздела связующее- наполнитель /54,55/. По этой причине для улучшения связей между наполнителем и связующим первый покрывают аппретами [56,57].

Со временем технология получения ПСМ совершенствовалась. Взамен многостадийного процесса приготовления шихты из геля боросиликата натрия была разработана одностадийная технология, основанная на

распылительной сушке водного золя боросиликата [58]. Это позволило не только существенно увеличить производительность процесса, но и добиться большей однородности характеристик стеклянных микросфер, а также снизить их плотность.

Как уже отмечалось, основные потребительские свойства полых стеклянных микросфер определяются двумя главными показателями: истинной плотностью и прочностью. Очевидно, что эти характеристики взаимосвязаны: повышение прочности микросфер неизбежно влечет за собой повышение их плотности, поскольку прочность ПСМ определяется относительной толщиной их стенок [59-61]. Для получения ПСМ различной прочности приходится изменять соотношение исходных компонентов в химическом составе стекла, а также некоторые технологические параметры процесса формования микросфер. Эти изменения приводят не только к изменению толщины стенки, но и к изменению диаметров микросфер. В таблице 1 представлены основные характеристики промышленных полых стеклянных микросфер, в которой прослеживается увеличение минимальной прочности с ростом плотности полых стеклянных микросфер.

Таблица 1 Основные характеристики промышленных полых стеклянных микросфер

№ п/п	Наименование показателей	Марки МС-ВП, МС-ВП-А9					
		Группа 1Л	Группа 2Л	Группа 2	Группа 3	Группа 4	Группа 5
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,21-0,25	0,21-0,25	0,26-0,32	0,27-0,31	0,28-0,32	0,37-0,42
2	Прочность на гидростатическое сжатие (10% уровень разрушения), кгс/см <sup>2</sup> , не менее	30	50	60	80	115	150
3	Коэффициент заполнения объема, %, не менее	55	60	60	60	60	60

1	2	3	4	5	6	7	8
4	Влажность, массовая доля, %, не менее	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
5	Плавучесть, объемная доля, %, не менее	95	97	97	97	97	97
6	Массовая доля аппарата АГМ-9 или А-1100, % (для марки МС-ВП-А9)	0,10-0,35	0,10-0,35	0,10-0,35	0,15-0,35	0,10-0,35	0,10-0,35

На рисунке 5 Представлены кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различных плотностей по диаметрам. Анализ проведен в АО «НПО Стеклопластик» с использованием ситового анализатора частиц HOSOKAWA ALPINE e200 LS.

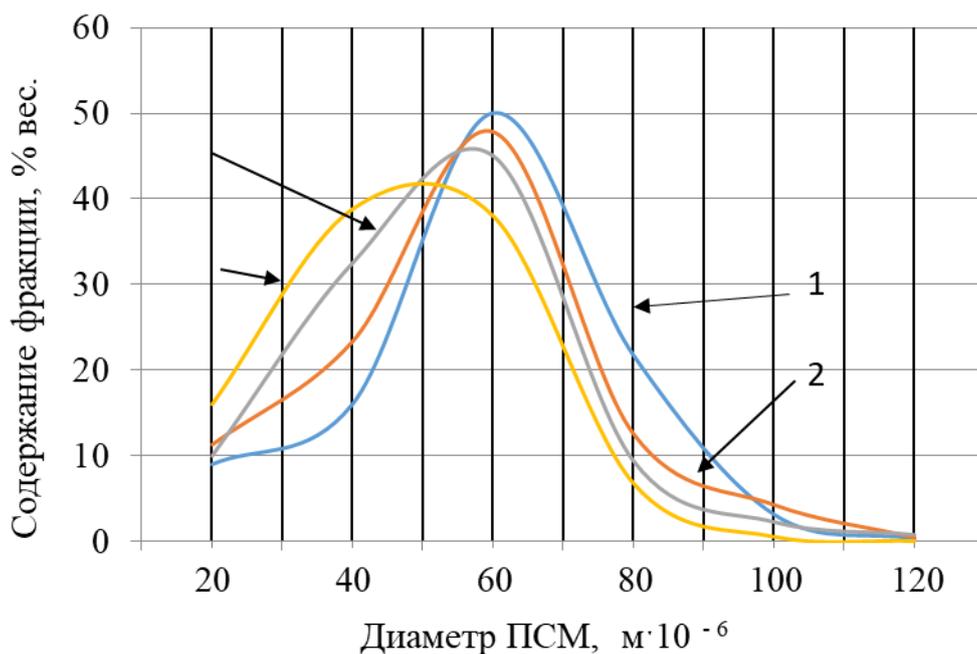


Рис. 5

Кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 - МС-ВП-А-9 гр.1 ( $0,22 \text{ г/см}^3$ ); 2 - МС-ВП-А-9 гр. 2 ( $0,24 \text{ г/см}^3$ ); 3 - МС-ВП-А-9 гр.4 ( $0,29 \text{ г/см}^3$ ); 4 - МС-ВП-А-9 гр.4 ( $0,31 \text{ г/см}^3$ ).

Очевидно, что между диаметром и прочностью ПСМ также должна существовать определенная взаимосвязь, поскольку прочность полых стеклянных микросфер непосредственно зависит от их плотности.

В работах [49, 62] было показано, что плотность и прочность промышленных полых стеклянных микросфер, практически всех марок от всех ведущих мировых производителей, увеличиваются по мере уменьшения их диаметра. С помощью ситового анализатора HOSOKAWA ALPIN e200 LS исходная партия промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 была разделена на 5 размерных групп (менее 20 мкм, 20 – 40 мкм, 40 -60 мкм, 60 -80 мкм и 80 – 100 мкм). По стандартным методикам для каждого размерного диапазона были определены средние значения диаметра, плотности и прочности микросфер каждого размерного ряда. На рисунке 6 приведено графическое изображение зависимости плотности ( $\rho_{\text{псм}}$ ) и прочности (Р) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (D).

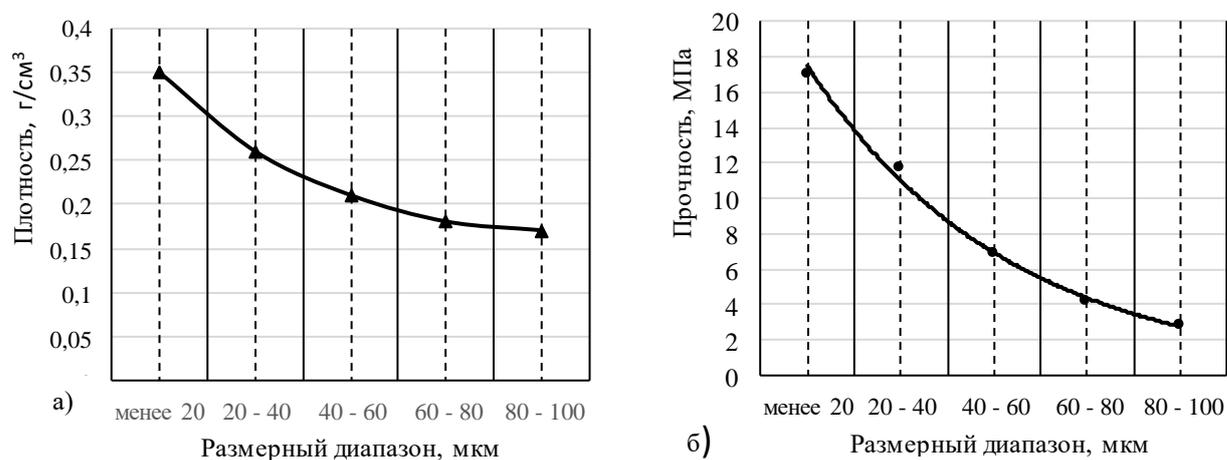


Рис. 6 Зависимости плотности (а) и прочности (б) полых стеклянных

## 1.2 Области применения полых стеклянных микросфер

К числу основных областей применения можно отнести следующие:

- полые стеклянные микросферы используются в качестве легковесного наполнителя композиционных полимерных материалов различного назначения;
- создание защитных поверхностных слоев для предотвращения улетучивания токсичных и легколетучих жидких веществ (нефти, нефтепродуктов) из открытых хранилищ;
- криогенная техника;
- изготовление промышленных взрывчатых веществ;
- изготовление звуко- и теплоизоляционных материалов;
- использование в качестве наполнителя лаков и красок;
- изготовление композиционных полимерных шпатлевок (например, автомобильных) и замазок для заделки технологических дефектов поверхности;
- использование в качестве мишеней для лазерного термоядерного синтеза;
- изготовление полимерных композиций со специальными свойствами для электроники и электротехники;
- изготовление абразивных материалов.

Впервые полые стеклянные микросферы были применены компанией «Standart Oil Co» как защитный изолирующий слой для предотвращения испарения легколетучих продуктов [63, 64]. Эти микросферы имели низкую плотность, обладали достаточной прочностью, и были устойчивыми к воздействию компонентов, входящих в состав нефтепродуктов.

Со временем решение этой проблемы при помощи использования полых стеклянных микросфер потеряло свою актуальность, так как для решения этой задачи были разработаны другие методы и материалы, значительно более доступные и дешевые. Но нефтегазовая промышленность по сей день остается одним из крупных потребителей полых стеклянных

микросфер. Добавка микросфер к бурильным растворам не только интенсифицирует процесс бурения скважин, но и существенно увеличивает срок службы бурильного оборудования. Кроме этого, наполнение цементных растворов микросферами позволяет получить безусадочный, теплоизолирующий, быстро твердеющий материал, обеспечивающий надежную связь пласта с обсадными трубами [65].

Основной областью применения, определившей резкое увеличение объемов производства полых стеклянных микросфер, является производство композитных материалов. Полые стеклянные микросферы обладают хорошей адгезией к полимерным связующим, что позволяет создавать композиты низкой плотности с уникальным комплексом свойств [97]. Так же растут объемы потребления полых стеклянных микросфер при производстве материалов типа SMC (полиэфирные препреги) и BMC (полиэфирные премиксы). При введении в эти материалы небольшого количества полых стеклянных микросфер можно уменьшить плотность отформованных композитов без существенного снижения их упруго-прочностных свойств. Так же при применении полых стеклянных микросфер не происходит такого интенсивного увеличения вязкости компаунда как при использовании другого вида наполнителей, так как сферическая форма полых стеклянных микросфер позволяет компаунду сохранять свою текучесть и при высоком наполнении.

### **1.3 Связующие**

При изготовлении сферопластиков (синтактиков) в качестве связующего могут быть использованы различные полимерные матрицы, чаще всего это фенолоформальдегидные, полиэфирные и кремнийорганические смолы, но самое массовое производство сферопластиков в мире осуществляется на основе эпоксидных смол.

Неотвержденные эпоксидные смолы представляют собой термопластичные вязкие жидкости или твердые стеклообразные вещества,

характеризующиеся хорошей адгезией ко многим материалам и малой усадкой при отверждении. В процессе отверждения эпоксидных смол летучие вещества практически отсутствуют, что определяет сравнительно простую технологию переработки смол. Эпоксидные смолы отверждаются по полимеризационному механизму с участием отвердителей или в присутствии катализаторов как при нормальной, так и при повышенных температурах. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол являются уникальными конструкционными материалами и характеризуются меньшей хрупкостью и более высокой адгезией ко многим материалам, чем полимерные композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол.

Эпоксидные смолы характеризуются высокой химстойкостью и водостойкостью.

Изготовление композиционных материалов на основе эпоксидных смол заключается в пропитке тканей, волокон, нетканых волокнистых материалов, бумаги и др., или смешение смолы с различными наполнителями, такими как мел, алебастр, древесная мука, тальк и прочие. Отверждение совмещается с формованием, которое осуществляется методом прямого прессования, контактного, вакуумного или автоклавного формования.

Холодное отверждение эпоксидных смол реализуется с помощью алифатических аминов таких, как полиэтиленполиамин (ПЭПА), триэтилентетрамин (ТЭТА), гексаметилендиамин (ГМДА) и др. Для отверждения при повышенных температурах используют ароматические амины и ангидриды дикарбоновых кислот. [66].

При изготовлении образцов для проведения экспериментальных исследований было выбрано связующее на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20.

Эпоксидно - диановая смола ЭД-20 изготавливается по ГОСТ 10587-84, и имеет следующие характеристики:

- Цвет: желтая или желтая с коричневым оттенком прозрачная жидкость
- Концентрация эпоксидных групп (среднее значение): 20%
- Химически активный состав: на основе эпихлоргидрина и дифенилопропана
- Ионы хлора: 0,001 – обычный хлор; 0,3 – омыляемый хлор
- Вещества гидроксильных групп: 1,7%
- Летучие соединения: 0,2%
- Консистенция: вязкий однородный продукт без посторонних включений и механических примесей
- Значение динамической вязкости:  $16,5 \pm 3,5$  ПА/сек
- Температура для проведения размягчения: не более  $60^{\circ}\text{C}$
- Время первичного затвердевания: около 8-ми часов
- Время полного затвердевания: около суток
- При длительном хранении продукт может кристаллизоваться

Таблица 2 Характеристики эпоксидного связующего холодного и горячего отверждения

№ п/п	Название характеристики	Связующее ЭД-20 холодного отверждения (отвердитель ПЭПА)	Связующее ЭД-20 горячего отверждения (отвердитель ТЭАТ)
1	2	3	4
1	Плотность, кг/см <sup>3</sup>	1110-1230	1200-1270
2	Разрушающее напряжение, МПа: - при растяжении - при изгибе - при сжатии	35-70 60-100 110-130	70-98 90-130 100-160
3	Прочность при отрыве от стекловолокна, МПа	9,3-11	14-18
4	Относительное удлинение при разрыве, %	3,0-6,5	1,2-4,0
5	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	2,9-10,8	3,9-24,5
6	Теплостойкость по Вика, К	656-691	766-816
7	Жизнеспособность приготовленного связующего	Менее суток	До 6 суток
8	Усадка при отверждении, %	0,5-3,6	0,1-2,5

1	2	3	4
9	Модуль сдвига, ГПа	0,15-1,87	0,2-0,25
10	Коэффициент Пуассона	0,14-0,27	0,15-0,3
11	Твердость, МПа	2,45-19,6	3,1-21,5
12	Водопоглощение, %, массы	0,03-0,3	0,025-0,25
13	Температуропроводность, м <sup>2</sup> /ч	-	0,1-4,0
14	Удельная теплоемкость, кДж/(кг*К)	-	0,46-2,93
15	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)	-	0,17-0,92
16	Коэффициент термического расширения $\times 10^5$ , К <sup>-1</sup>	-	3,0-11,7
17	Модуль упругости при растяжении $\times 10^4$ , МПа	-	1,9-4,9
18	Удельное объемное электрическое сопротивление $\times 10^{12}$ , Ом*м	-	1-320
19	Диэлектрическая проницаемость при $10^6$ Гц	-	2,37-6,8
20	Тангенс угла диэлектрических потерь при $10^6$ Гц	-	0,002-0,05
21	Теплостойкость по Мартенсу, К	250-380	383-438
22	Рабочая температура длительной эксплуатации, К	350-400	473-480
23	Температура начала интенсивной деструкции, К	450-500	500-553

Выбор смолы ЭД-20 в качестве основного компонента связующего обусловлен ее хорошей адгезией ко многим материалам, в частности к стеклу, низким показателем усадки и высокими физико - механическими характеристиками.

## ГЛАВА 2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Как показал анализ доступных информационных источников, напряженно-деформированное состояние сферопластиков изучено крайне недостаточно, и это преимущественно зарубежные статьи. В составе синтактика основным компонентом являются микросферы, морфология которых крайне мало известна, поэтому в данной главе рассмотрены информационные источники не только касающиеся рассмотрения напряженно деформированного состояния и определения упруго-прочностных характеристик сферопластика, но и исследования морфологии микросфер.

Так в статье журнала «Polymer composites», за апрель 1984 года, под названием «Three-Phase Syntactic Foams» авторами M. Narkis, S. Kenig, и M. Puterman были рассмотрены трехфазные синтактические пены (сферопластики), состоящие из плотно упакованных микросфер, полимерного связующего и воздушных пустот. В статье упоминаются два абсолютно разных метода изготовления сферопластиков. Первый, это простое сухое смешение микросфер с полимером в виде порошка [67]. Второй, так называемый растворный метод, при котором полимер из раствора наносится на микросферы [68-71]. Наименьшую плотность двухфазного сферопластика, состоящего из плотно упакованных микросфер и полимерного связующего, которую удалось получить авторам составляла 0,5- 0,6 г/см<sup>3</sup>. А меньшие плотности, по их мнению, можно достичь лишь намеренным введением воздушных пустот в двухфазную систему, получив трехфазный сферопластик [72,73]. Полученные в результате этой работы сферопластики были на основе микросфер диаметром от 40 до 175 мкм, а в качестве полимерных связующих использовались порошок полиимидной и эпоксидной смолы, либо раствор ее в ацетоне.

На рисунке 7 представлены зависимости прочности и модуля при изгибе в зависимости от плотности сферопластика и объемной доли (ОД)

полиимидной смолы. На рисунке 8 изображены корреляционные зависимости для прочности и модуля на сжатие и изгиб для сферопластиков на эпоксидном связующем. Эти данные указывают на изменение механических характеристик более чем на порядок для исследованного интервала составов сферопластика. Следует также отметить, что изменение величин прочности на сжатие и изгиб очень близки к изменениям величин модулей.

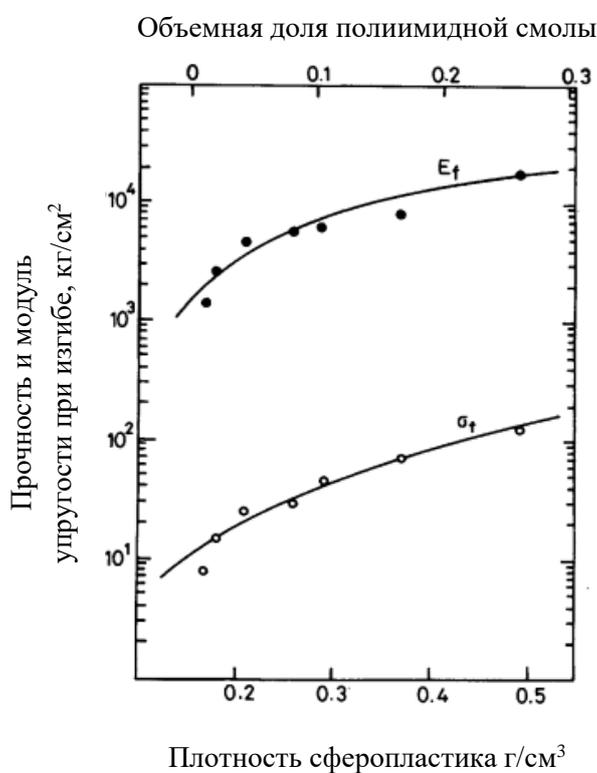


Рис.7 Зависимости прочности и модуля при изгибе в зависимости от плотности сферопластика и ОД полиимидной смолы

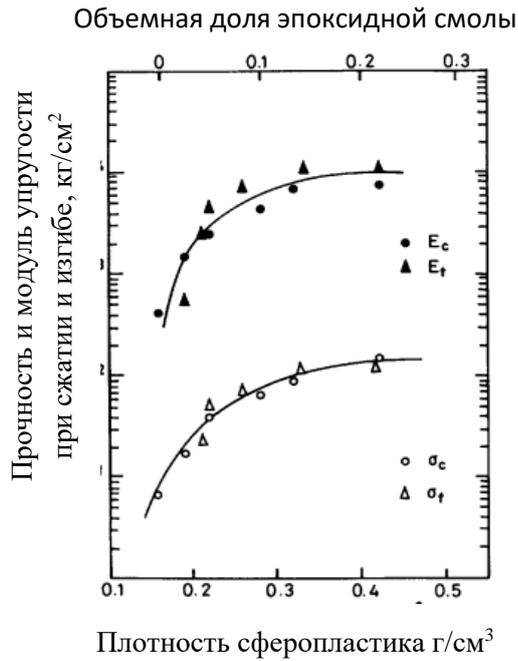


Рис. 8 Зависимости прочности и модуля при сжатии и изгибе в зависимости от плотности сферопластика и ОД эпоксидной смолы.

Так же для образцов на основе полиимидной смолы были проведены исследования по изменению прочности и модуля упругости при сжатии, при повышенных температурах (рис.9).

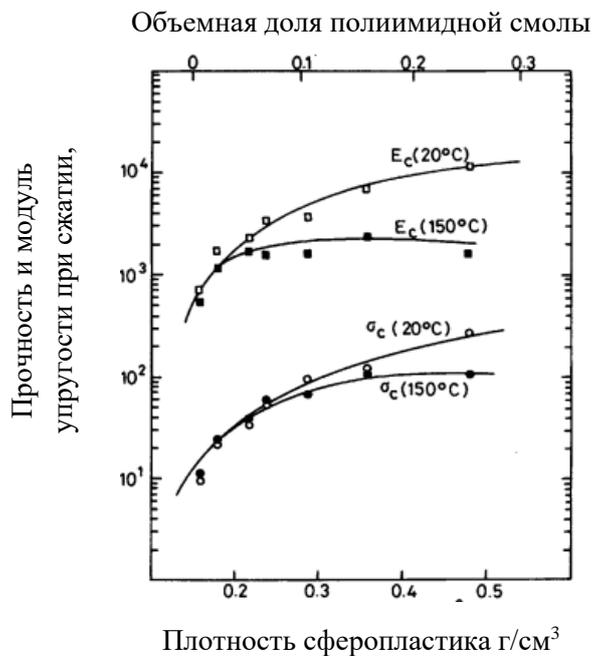


Рис. 9 Зависимости прочности и модуля при сжатии в зависимости от плотности сферопластика и ОД полиимидной смолы при повышенных температурах

Представленные сравнительные прочностные характеристики для температур 20° и 150°С, указывают на повышенную термочувствительность сферопластика с большим содержанием связующего.

Порошки для прессования из микросфер с эпоксидным покрытием были получены нанесением полимера из растворов с последующей фильтрацией, осаждением и сушкой. Варьируя концентрацию полимера в растворах можно было контролировать толщину покрытия на микросферах (или отношение полимер/стекло) и изменять тем самым плотность упакованных структур от 0.18 г/см<sup>3</sup> до 0.4 г/см<sup>3</sup>, и объемную долю связующего до 0.22. Прочностные показатели при сжатии и изгибе практически не отличаются, а модули при сжатии и изгибе имеют ту же тенденцию хотя и немного сдвинуты друг относительно друга.

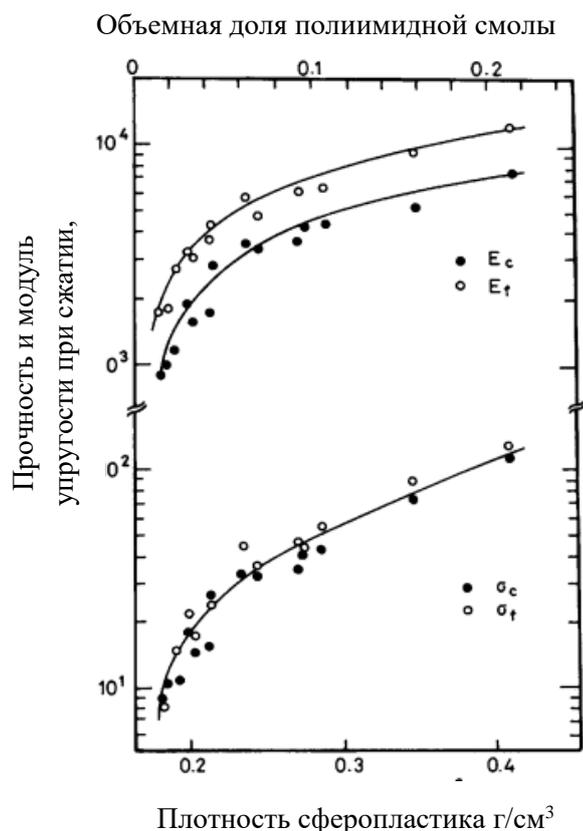


Рис.10 Зависимости прочности и модуля при сжатии и изгибе в зависимости от плотности сферопластика и ОД полиимидной смолы.

Упругие характеристики трехфазных композитов были проанализированы учеными Ишай и Кохен [74, 75]. Ими была предложена простейшая модель. В ней рассматривались кубические включения внутри кубической матрицы. Где модуль упругости  $E_c$  двух- фазной, системы состоящей из матрицы и сплошных включений можно было определить по формуле:

$$E_c = E_m \left( 1 + \frac{\Phi_f}{\frac{m}{m-1} - \Phi_f^{1/3}} \right) \quad (1)$$

где  $E_m$ - модуль упругости матрицы, не содержащей пустот,  
 $m = E_f/E_m$ , где  $E_f$ - модуль упругости наполнителя,  $\Phi_f$ - объемная доля наполнителя.

Модуль упругости  $E_{cv}$  для двухфазного композита в котором наполнителем являются пустоты, выражается уравнением , в котором  $E_f=0$  и  $m=0$ :

$$E_{cv} = E_m (1 - \Phi_v^{2/3}) \quad (2)$$

Модуль упругости трехфазной системы состоящей из пористой матрицы, в которой диспергированы частицы наполнителя получится из уравнения (1) в котором для модуля матрицы нужно взять значение из уравнения (2)

$$E_c = E_m (1 - \Phi_v^{2/3}) \left( 1 + \frac{\Phi_f}{\frac{m}{m-1} - \Phi_f^{1/3}} \right) \quad (3)$$

где  $m = E_f/E_{cv}$ , где  $E_f$ - модуль упругости наполнителя,  $\Phi_f$ - объемная доля наполнителя,

$\Phi_f$ - объемная доля наполнителя (в системе наполнитель-связующее-воздух),

$\Phi_v$ - объемная доля пустот (в системе связующее-воздух)

Такое приближение можно использовать наряду с известным уравнением Кернера для оценки модуля упругости трехфазной системы. Нильсон и Льюис [76] модифицировали уравнение Кернера для максимально плотной упаковки наполнителя, и получили:

$$E_c = \frac{E_f}{m} \left( \frac{1 + A\phi_f(3\phi_r m - 1)/(3\phi_r m + A)}{1 - (3\phi_r m - 1)/(3\phi_r m + A)} \right) \quad (4)$$

Где

$$m = \frac{E_f}{E_m} \left( \frac{1 - \phi_r}{\phi_r} + \frac{1 - \phi_r}{A_v \phi_r} - \frac{1}{A_v} \right) \quad (5)$$

$$A = A_v = \frac{7 - 5\nu_r}{8 - 10\nu_r} \quad (6)$$

$\phi_r$ - объемная доля смолы.

Доля пустот в синтактовых пенопластах, исследовавшихся в настоящей работе, была значительно выше, чем у Ишаи и Кохена, что привело к проблеме, связанной с переносом напряжений в синтактовом пенопласте, благодаря случайному распределению связующего в виде мостиков (перемычек) между микросферами.

Косвенное определение модуля единичной микросферы было выполнено измерением модуля двухфазной систем, не содержащей пустот (смола и микросферы), расчетом  $m$  по уравнению (1) и  $E_f$ - модуля микросферы из соотношения  $E_f = mE_m$  (модули для связующих  $E_{mPi} = 25000$  кг/см<sup>2</sup>,  $E_{mEP} = 22500$  кг/см<sup>2</sup>) Такой расчет дает для модуля на сжатие единичной микросферы среднее значение  $E_f = 15300$  кг/см<sup>2</sup>. Уравнение Ишаи и Кохена, описывающее трехфазный синтактовый пенопласт с плотно упакованными микросферами, с учетом модифицированного уравнения Кернера можно записать в следующем виде:

$$E_c = \frac{E_f}{m} \left( 1 + \frac{\phi_f}{\frac{3\phi_r m}{3\phi_r m - 1} - \phi_f^{1/3}} \right) \quad (7)$$

В таблице 3 представлены расчетные значения модуля упругости при сжатии с использованием уравнения Ишае и Кохена (5) и рассчитанные Льюисом и Нильсоном (4) в соответствии с модифицированным уравнением Кернера.

Таблица 3 Расчетные значения модуля упругости при сжатии.

Объемная доля смолы	Эпоксидное связующее		Полиимидное связующее	
	Уравнение 5	Уравнение 4	Уравнение 5	Уравнение 4
1	2	3	4	5
0,02	854	853	839	842
0,05	2137	2145	2104	2118
0,10	4315	4344	4255	4281
0,15	6543	6577	6438	6482
0,20	8828	8919	8685	8770
0,25	11202	11282	11002	11121
0,30	13689	13789	13418	13560
0,35	16387	16420	15961	16109
0,40	19940	19246	18745	18812

Авторы отмечают прекрасное соответствие между расчетными результатами по уравнениям (4) и (5).

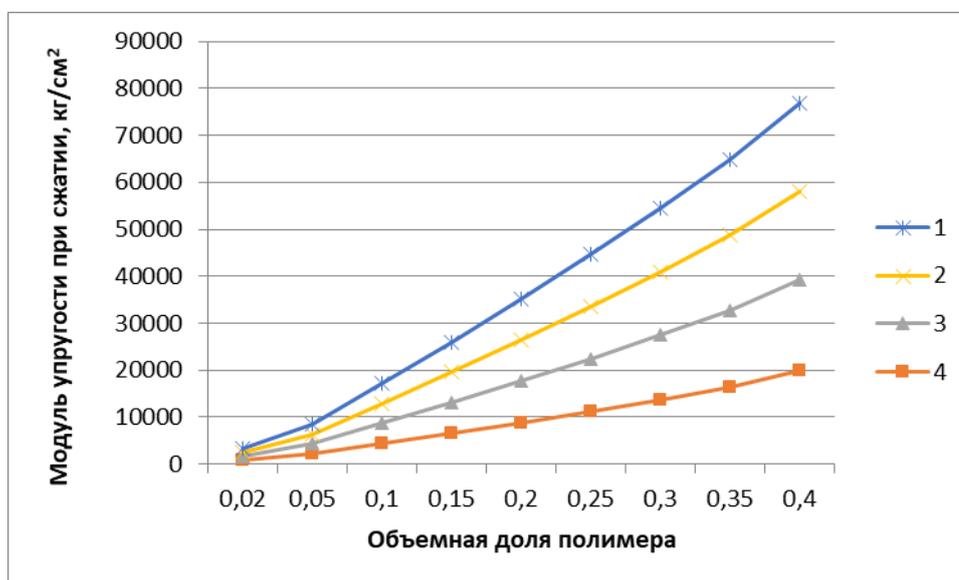


Рис. 11 Модуль упругости при сжатии трехфазного синтактового пенопласта.

- 1- на основе эпоксидного связующего, рассчитанное по уравнению 5
- 2- на основе эпоксидного связующего, рассчитанное по уравнению 4
- 3- на основе полиимидного связующего, рассчитанное по уравнению 5
- 4- на основе полиимидного связующего, рассчитанное по уравнению 4

Можно отметить одинаковую тенденцию роста модуля упругости при увеличении объемной доли полимера, с сохранением объемной доли наполнителя(микросфер). Тем самым можно сделать вывод, что при уменьшении пористости наблюдается рост модуля упругости при сжатии трехфазных синтактовых пенопластов.

В статье В.В. Будова «Прочность полых стеклянных микросфер разного типа» в журнале «Проблемы прочности», №5, 1991года приведены результаты сравнительных испытаний гидростатической прочности полых стеклянных микросфер, полученных разными способами: методом золь-гель и из порошков предварительно синтезированного стекла. Методики определения истинной плотности и испытаний прочности полых стеклянных микросфер при внешнем гидростатическом давлении были разработаны в ОАО «НПО Стеклопластик».

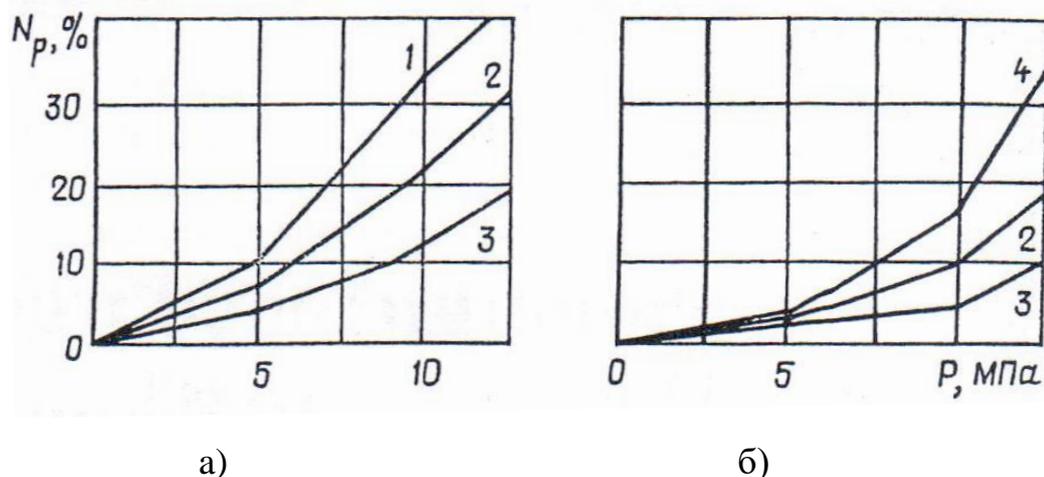


Рис. 12 Зависимость количества разрушенных полых стеклянных микросфер  $N_p$  от величины гидростатического давления  $P$ , полученных золь-гель методом(а) и из стекла (б): 1- плотность микросфер равна  $0,28 \text{ г/см}^3$ ; 2 - плотность микросфер равна  $0,32 \text{ г/см}^3$ ; 3- плотность микросфер равна  $0,36 \text{ г/см}^3$ ; 4 - плотность микросфер равна  $0,27 \text{ г/см}^3$ .

Там же описаны основные стадии двух способов изготовления полых стеклянных микросфер. Сравнив значения прочности микросфер полученных двумя разными способами и с близкими значениями плотности (рис. 12),

можно сказать, что прочность при внешнем гидростатическом давлении полых стеклянных микросфер, изготовленных из порошков предварительно синтезированного стекла существенно превышает прочность микросфер полученных золь-гель методом, а повышение значения прочности при внешнем гидростатическом давлении для микросфер с более высокой плотностью объясняются большей толщиной стенки [77]. Результаты данной работы необходимо учитывать при выборе областей применения полых стеклянных микросфер разного типа, особенно при использовании их в качестве наполнителя композиционных полимерных материалов конструкционного назначения.

Работа «On the elastic behavior of syntactic foams», Lorenzo Bardella, Fransco Genna, International Journal of Solids and Structures 38 (2001) 7235-7260 касается композитных материалов, называемых «синтактовые пены». В статье говорится о том, что расчет упругих свойств синтактовых пен можно осуществлять посредством усредненных методов, и рассматриваются четыре различных способа расчета модуля упругости этого материала найденных в литературе. Так же представлены некоторые сравнения теоретически полученных значений модуля упругости с экспериментальными. В таблице 4 представлены характеристики, теоретические и экспериментальные результаты исследуемых материалов

Таблица 4 Характеристики, теоретические и экспериментальные результаты исследуемых материалов

Specimen	$f$ [%]	$m$ [%]	$v$ [%]	$E$ [MPa]	$E$ [MPa] (12)–(14)
$D_1$	0.00	100.00	0.00	4890	4890
$D_2$	2.41	97.21	0.38	4770	4734
$D_3$	5.17	92.79	2.04	4340	4451
$D_4$	8.31	89.48	2.21	4370	4293
$D_5$	9.41	88.53	2.06	3300	4256
$D_6$	17.54	77.66	4.80	3330	3681
$D_7$	17.19	74.07	8.74	3120	3390
$D_8$	18.45	71.19	10.36	2860	3220
$D_9$	24.51	65.62	9.87	2680	3027
$D_{10}$	27.17	59.61	13.22	2320	2697
$D_{11}$	30.20	56.20	13.60	2290	2566
$D_{12}$	35.33	46.97	17.70	2170	2136

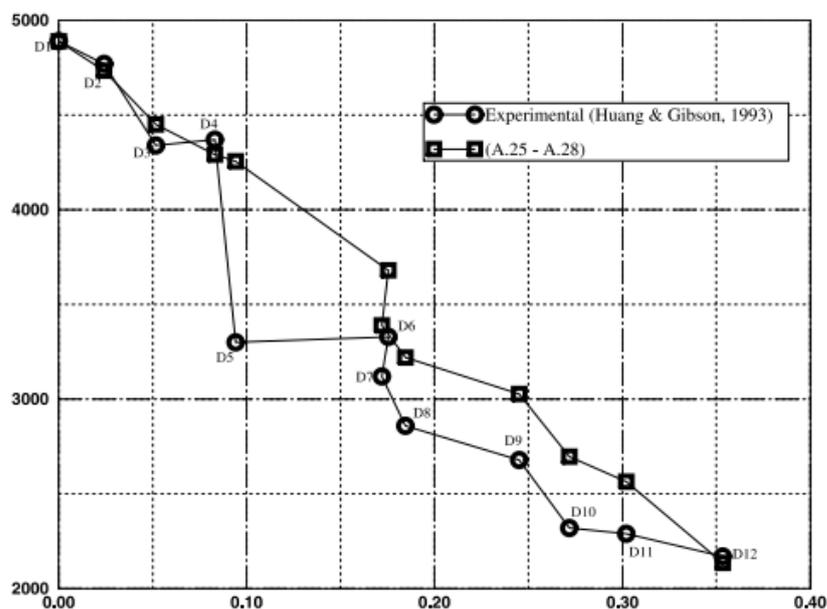


Рис. 13 Аналитические и экспериментальные результаты испытаний синтактовой пены.

Однако использование стандартных способов затруднительно из-за присутствия пористой фазы.

В Вестнике МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение», 2012, в статье «Влияние связующих на свойства новых теплоизоляционных покрытий с использованием стеклянных микросфер» предложены методика экспериментальных исследований и схема испытаний цилиндрических образцов сферопластика с полимерными и органосиликатными связующими. Определены теплофизические свойства теплоизоляционных материалов, даны рекомендации по их выбору для длительной работы в условиях высоких температур.

Обзор дополнительных источников показал, что упругие характеристики синтактовых композитов при растяжении крайне мало изучены.

### **ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИНТАКТОВОГО КОМПОЗИТА (СФЕРОПЛАСТИКА) НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР.**

#### **3.1 Анализ существующих технологий**

Технология получения полимерных композитов на основе полых стеклянных микросфер существенно отличается от технологии получения композитов, наполненных традиционными видами мелкодисперсных наполнителей (тальк, мел, каолин). Основная проблема заключается в том, чтобы добиться максимально однородного распределения наполнителя в связующем компоненте, для этого обычно используется специальное оборудование (смесители-диспергаторы). В таких устройствах компоненты не только интенсивно перемешиваются, но и производится дополнительное разрушение крупных или слипшихся в агломераты частичек наполнителя. Интенсивное перемешивание позволяет получать однородные по составу компаунды, в том числе, с высокой конечной вязкостью. К сожалению, подобные жесткие режимы смешения компонентов не применимы при изготовлении компаундов на основе полых стеклянных микросфер. Причина заключается в том, что высокая хрупкость полых стеклянных микросфер требует особых (мягких) условий их совмещения со связующим компонентом. Кроме этого, плотность ПСМ может отличаться от плотности полимерного связующего более чем в пять раз. Поэтому даже в высоковязких смесях через сравнительно короткое время после окончания перемешивания наблюдается частичное всплытие (разделение) наиболее легких микросфер. Это, естественно, приводит к существенной неоднородности конечного продукта.

В настоящее время существует три основных метода получения синтактового композитного материала [78-81]:

- 1) Так называемая технология смешения и заливки, которая представляет собой традиционное смешение ПСМ со связующим в обычном

смесителе лопастного типа и заливка приготовленной композиции в заранее подготовленную форму. Перемешивание при таком методе рекомендуется осуществлять при относительно небольших скоростях, не более 100 об/ мин. Одним из основных критериев по которому выбирается связующее для изготовления синтактовых композитов является его вязкость. Очевидно, что минимальную плотность материала можно обеспечить при максимально возможном его наполнении полыми стеклянными микросферами. Поскольку вязкость смеси растет по мере увеличения содержания в ней ПСМ, это накладывает определенные ограничения на ОС микросфер. По этой причине целесообразно использовать полимерные связующие низкой вязкости. Однако даже при использовании полиэфирных или винилэфирных смол с минимальной вязкостью максимально возможное содержание полых стеклянных микросфер в таких композициях не может превышать 50 % объемных. При более высоком содержании микросфер в компаунде его заливка в формы становится практически невозможной. Кроме этого, очень высокая вязкость высоконаполненных композиций не позволяет обеспечить равномерное, без образования агломератов, распределение микросфер в композите. С другой же стороны, как говорилось ранее, 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. Обычно для изготовления синтактовых композитов методом прямого смешения компонентов с последующей заливкой в форму используют полимерные связующие реактивного типа с активной системой «холодного» отверждения. Это позволяет существенно сократить время гелеобразования, а, следовательно, и уменьшить риск разделения компонентов. Однако при этом возникает другая серьезная проблема. Процессы полимеризации компаундов на основе связующих с высокой реакционной способностью происходят с большим выделением

тепла (экзотермические процессы). Поскольку синтактовые композиты имеют низкую теплопроводность (не более  $0,1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), температура внутри материала может существенно превысить температуру деструкции связующего компонента. Поэтому изготовление заливок большого объема осуществляется обычно в несколько этапов (послойно). Одним из способов решения проблемы разделения компонентов при изготовлении синтактовых композитов методом прямого смешения с последующей заливкой является отверждение компаунда во вращающейся форме.

Все вышеизложенные ограничения не позволяют использовать данный метод для наших экспериментов.

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. Вопрос разделения компонентов при использовании данного метода не стоит, так как микросферы находятся в плотно упакованном состоянии, таким образом, не имея возможности мигрировать. При таком подходе, как правило, используют полимерные связующие низкой вязкости с долгим сроком «жизни», в связи с тем, что процесс пропитки плотно упакованных полых микросфер зависит прежде всего от размеров изготавливаемого изделия и в целом очень длительный. В данном методе 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) И третий, наиболее подходящий нам, 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.

### **3.2 Подготовка полых стеклянных микросфер для синтактового композитного материала**

Материал «Синлэй» («Sinlay»), который является полуфабрикатом, изготавливается методом совмещения полых стеклянных микросфер с заранее приготовленным раствором связующего и последующей сушкой для удаления растворителей (так называемая «растворная» технология), и последующим формованием получившегося компаунда в виде листового препрега, либо в какую-то другую заданную геометрию.

Известно, что размеры и толщина стенок полых стеклянных микросфер варьируются в весьма широких пределах. Так, например, разброс диаметров промышленных ПСМ составляет от 10 до 130 мкм, а толщина стенки может изменяться от 0,4 до 2,5 мкм [47,48,82].

С целью снижения влияния вариативности геометрических характеристик микросфер на свойства синтактового композита, отбор ПСМ, используемых для проведения запланированных экспериментальных исследований, производился следующим образом. Прежде всего, выбирается марка полых стеклянных микросфер МС-ВП А9 2 гр., и затем отбирается единовременно наработанная партия. Средний диаметр этой партии определялся с помощью ситового анализатора частиц HOSOKAWA ALPINE e200 LS. По значению моды на дифференциальной кривой распределения он составил около 60 мкм (Рис. 14).

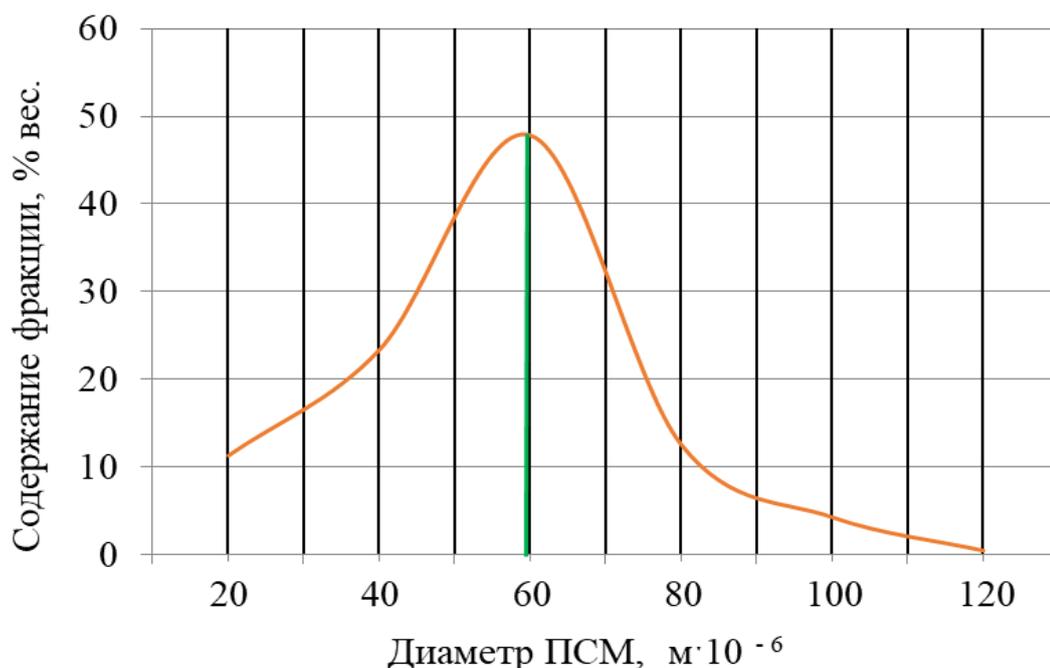


Рис. 14 Кривая весового распределения полых стеклянных микроффер марки МС-ВП-А9 гр.2

Для изготовления синтактового композитного материала важно знать истинную плотность полых стеклянных микроффер [97]. Именно эта характеристика позволяет прогнозировать плотность разрабатываемых материалов, наполненных ПСМ. Истинная плотность полых стеклянных микроффер, определяется её объемом и массой сформировавшего её стекла. Обычно её определяют в соответствии с методикой, описанной в ТУ 6-48-91-92 «Микрофферы стеклянные полые марок МС-ВП, МС-ВП-А9, МС-В и МС-В(Г)». В основу этого метода положено определение разностей масс навески микроффер, взвешенной на воздухе и в воде. Взвешивание микроффер производится в калиброванной по весу капсуле. Капсула представляет собой бронзовую емкость объемом 8 см<sup>3</sup> с крышкой, снабженной несколькими слоями мелкоячеистой сетки, которая препятствует всплыванию микроффер из этой емкости (рис 15).

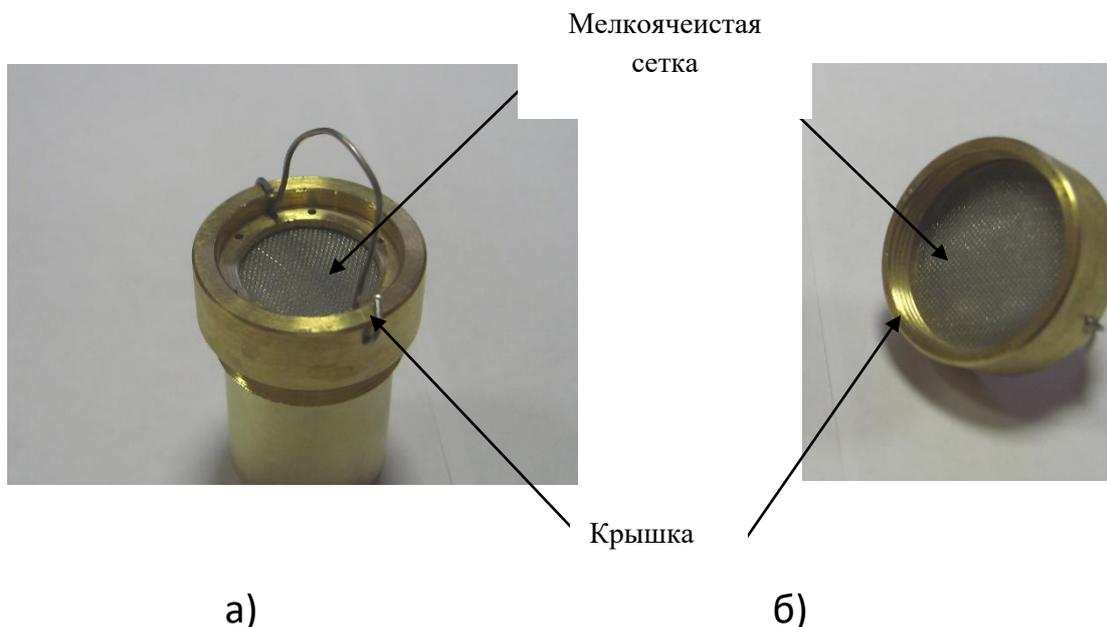


Рис. 15 Капсула для определения истинной плотности полых микросфер методом гидростатического взвешивания  
а - капсула в сборе; б – крышка капсулы

Калибровка капсул осуществляется методом её гидростатического взвешивания. Для этого капсула помещается в стеклянный сосуд с дистиллированной водой, налитой до заранее определенного уровня, обозначенного меткой на стенке сосуда. После вакуумирования в течение 15 минут сосуда с капсулой, его встряхивают для удаления прилипших к капсуле пузырьков воздуха и проводят повторное вакуумирование. Затем, не вынимая капсулу из воды, устанавливают сосуд на опорную подставку и, подвесив капсулу, производят её гидростатическое взвешивание. Калибруют капсулы не менее трех раз, принимая за результат гидростатической массы ( $W_k$ ) среднее арифметическое значение выполненных измерений. Масса, засыпаемых в подготовленные капсулы полых микросфер, должна составлять 1,0000 г. Взвешивание микросфер производится в капсуле, в которой, добавляя или удаляя микросферы, добиваются необходимой массы навески.

Калибровку капсул, также, как и взвешивание навески микросфер производят на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,0002$  г.

Перед гидростатическим взвешиванием навеску микросфер вакуумируют в откалиброванной капсуле находящейся в воде в течение 20 минут. Взвешивание производится в специальном устройстве, схема которого приведена на рисунке 16.

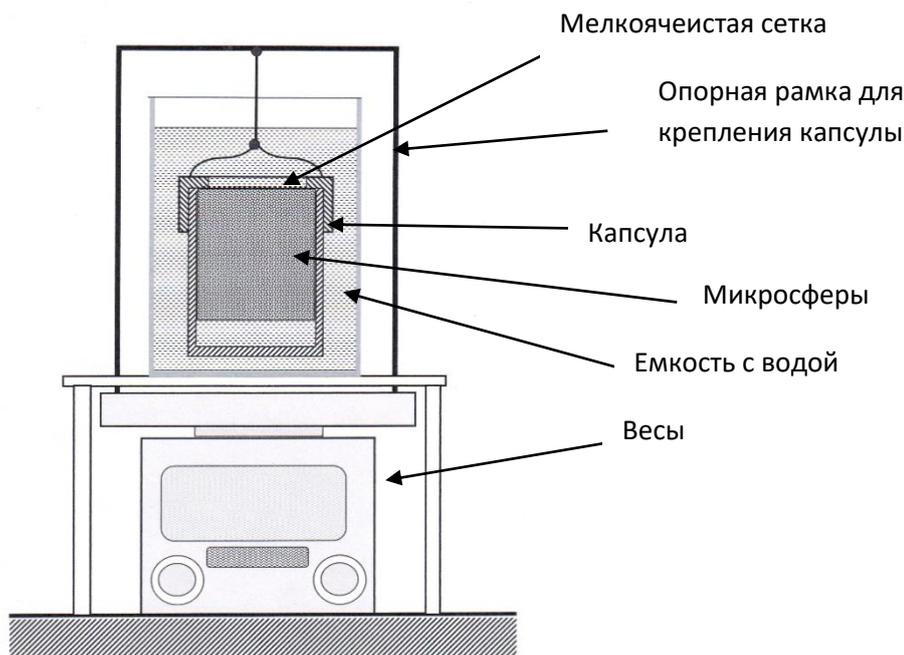


Рис. 16 Устройство для гидростатического взвешивания полых стеклянных микросфер

Определив подъемную силу микросфер в воде, вычисляют плотность микросфер ( $\gamma_{\text{псм}}$ ) по формуле:

$$\gamma_{\text{псм}} = \frac{m_{\Sigma \text{возд}} - m_{\text{к.возд.}}}{(m_{\Sigma \text{возд}} - m_{\text{к.возд.}}) + (m_{\text{к.вд.}} - m_{\Sigma \text{вд}})} * \gamma_{\text{вд}} \quad (8)$$

где  $m_{\Sigma \text{возд}}$  - масса капсулы с микросферами на воздухе;  $m_{\text{к.возд.}}$  - масса капсулы на воздухе;  $m_{\Sigma \text{вд}}$  - масса капсулы с микросферами в воде;  $m_{\text{к.вд.}}$  - масса капсулы в воде;  $\gamma_{\text{вд}}$  - плотность воды, которую принимают равной  $1,000 \text{ г/см}^3$ .

Для выбранной и отобранной одновременно наработанной партии полых стеклянных микросфер были получены следующие результаты:

Таблица 5. Результаты определения истинной плотности полых стеклянных микросфер.

№	$m_{к.возд, г.}$	$m_{\Sigma возд, г.}$	$m_{к.вд, г.}$	$m_{\Sigma вд, г.}$	$\gamma_{псм, гр/см^3}$
1	29,9576	30,9191	40,0745	36,8970	0,2323
2	30,4620	31,4342	40,8991	37,6864	0,2323
3	32,5460	33,4922	42,7508	39,6395	0,2330
Среднее значение					<b>0,232</b>

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

$$t = \frac{\gamma_{псм} * R}{\gamma_{ст}} \quad (9)$$

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

Таким образом, подставляя полученные характеристики в формулу 9, получаем среднее значение толщины стенки примерно равное 0,9 мкм.

В дальнейшем были произведены расчеты компонентов для приготовления материала «Sinlay» с 30, 40, 50 и 70 % наполнением полыми стеклянными микросферами.

При изготовлении материала «Sinlay» на первом этапе изготавливается связующее с долгим сроком «жизни», на основе эпоксидной смолы, отвердителей, растворителей и других добавок. Затем полученное связующее в определенных пропорциях совмещают путем тщательного щадящего перемешивания с расчетным количеством полых стеклянных микросфер.

Полученная таким образом однородная пастообразная масса раскладывается на подложку и подсушивается до определенного состояния (рис. 17а), при котором возможно измельчение материала до необходимого размера гранул на (рис. 17б). Измельчение производится вручную через металлическую сетку с размером ячейки 2x2 мм

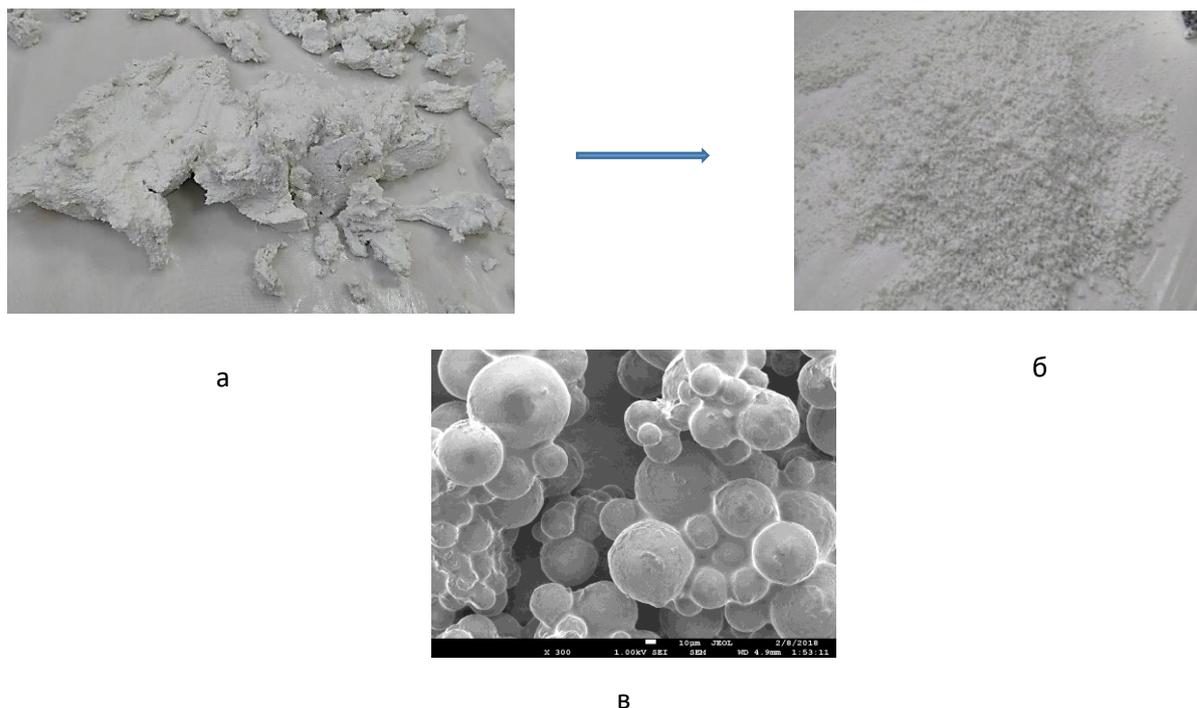


Рис. 17 Стадии получения материала «Синлэй»

а – однородная пастообразная масса

б – измельченный до нужного размера гранулированный материал

в – микрофотография полученных гранул

И на последнем этапе материал окончательно высушивается в течение 8 часов, с периодичностью перемешивания один раз в 20-30 минут до полного удаления растворителей в вакуумном шкафу. Таким образом были получены синтактовые композитные материалы с различным содержанием полых стеклянных микросфер 30%, 40%, 50% и 70%. На рис. 17в представлена микрофотография полученного гранулированного материала.

### 3.3 Изготовление образцов для испытаний

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. 18)

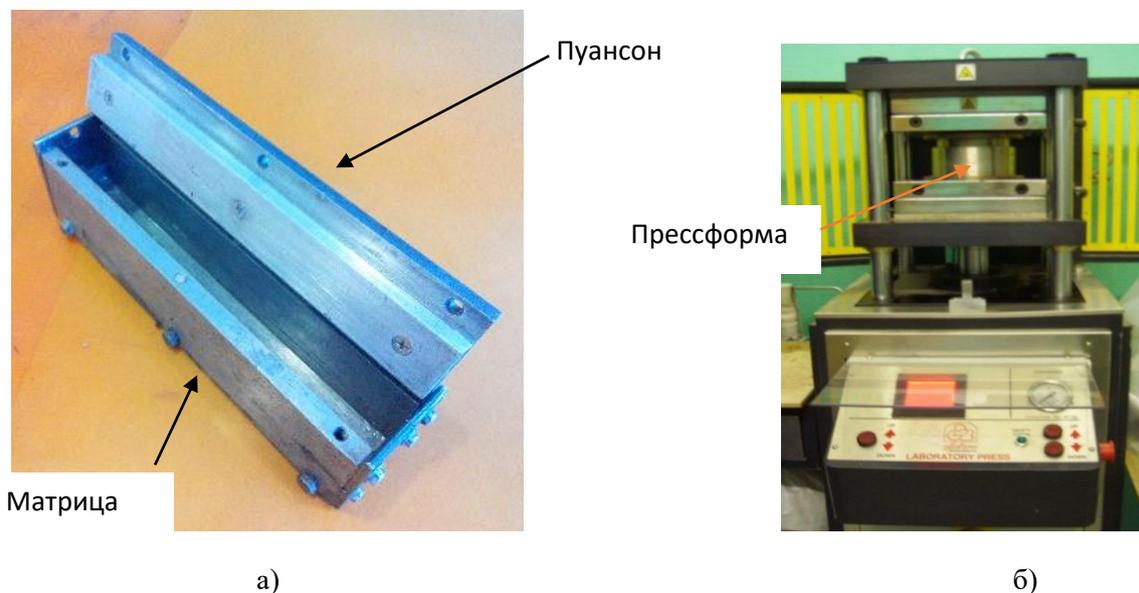


Рис.18 Процесс изготовления образцов синтактового композитного материала для испытаний  
 а - прессформа для изготовления брусков и синтактового композитного материала.  
 б – гидравлический пресс с обогреваемыми плитами

Материал в виде гранулированного полуфабриката засыпали в матрицу прессформы, разравнивали, закрывали матрицу пуансоном и помещали в пресс с обогреваемыми плитами. При температуре 100 °С производили опрессовку материала до расчетного размера. После опрессовки, заготовку отверждали при 150 °С в течение 2 часов, а затем давали остыть до комнатной температуры. Заготовку извлекали из остывшей прессформы, взвешивали и определяли ее размеры для расчета плотности (рис. 19а).

Затем каждый брусок с помощью алмазного круга на отрезном станке разрезался на 4 бруска меньшего сечения для последующей проточки на токарном станке (рис. 19б).

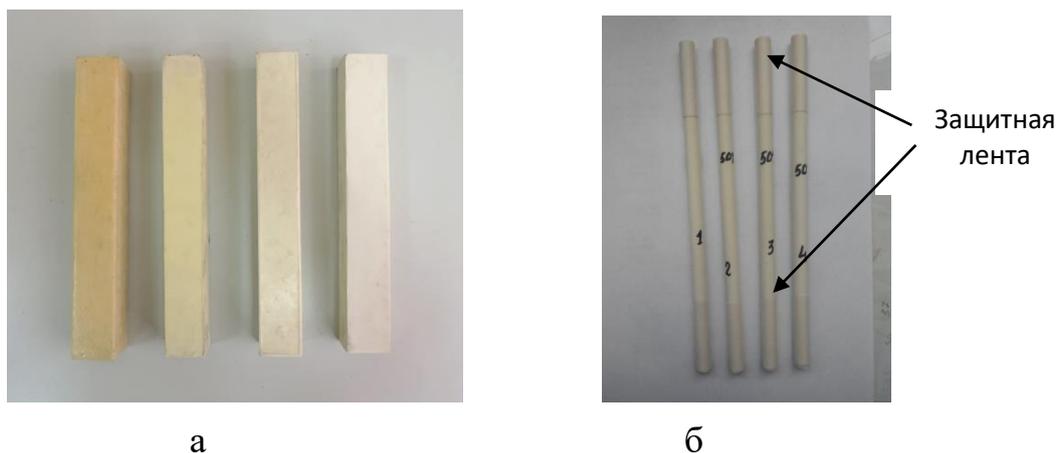


Рис. 19 а) Отпрессованные бруски с разным объемным содержанием микросфер – 30%, 40%, 50% и 70%. б) Готовые образцы синтактика для испытаний.

В местах зажима захватами испытательной машины готовые стержни оборачивались защитной клейкой бумажной лентой, чтобы избежать воздействия насечек захватов.

Аналогичным способом были изготовлены образцы из синтактового композитного материала в виде прямоугольных брусков с различным наполнением полыми стеклянными микросферами для определения динамического модуля упругости. Микрофотографии образцов синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами с электронного микроскопа представлены на рисунке 20.

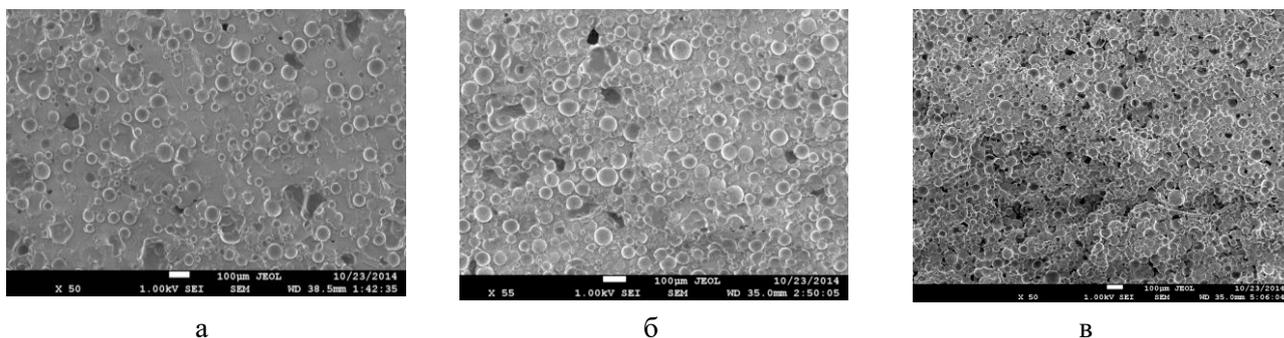


Рис. 20 Микрофотографии образцов синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами: а) наполнение 30% об., б) наполнение 50% об., в) наполнение 70% об.

Все образцы изготавливались из той же одновременно наработанной партии ПСМ.

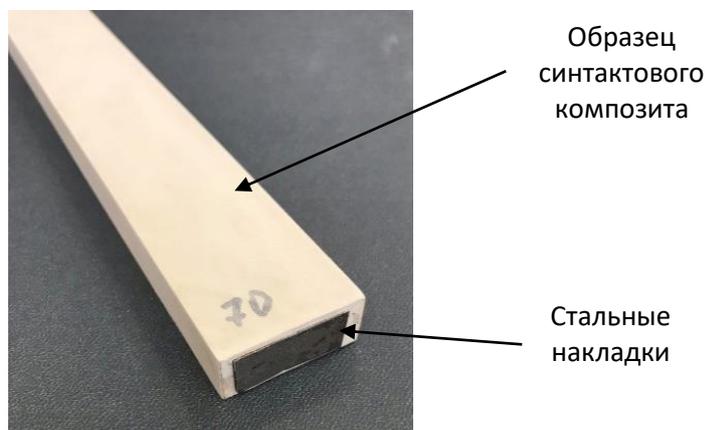


Рис. 21 Образец синтактового композитного материала для определения динамического модуля упругости.

Так как при определении динамического модуля упругости использовался резонансный метод, к торцам изготовленных образцов приклеивали тонкие стальные пластины. В качестве материала для приклейки была выбрана тонкая двухсторонняя клейкая лента (рис. 21).

## ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ СИНТАКТОВОГО КОМПОЗИТА С РАЗЛИЧНЫМ ОБЪЕМНЫМ НАПОЛНЕНИЕМ ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

### 4.1 Экспериментальное оборудование и описание методики испытаний

Испытания проводились на испытательной машине MTS Insight 100, с использованием высокочувствительного датчика силы на 1 кН (рис.22). Скорость испытания, 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. 22). Во время испытания снимались показатели нагрузки, продольной и поперечной деформации (ПД).

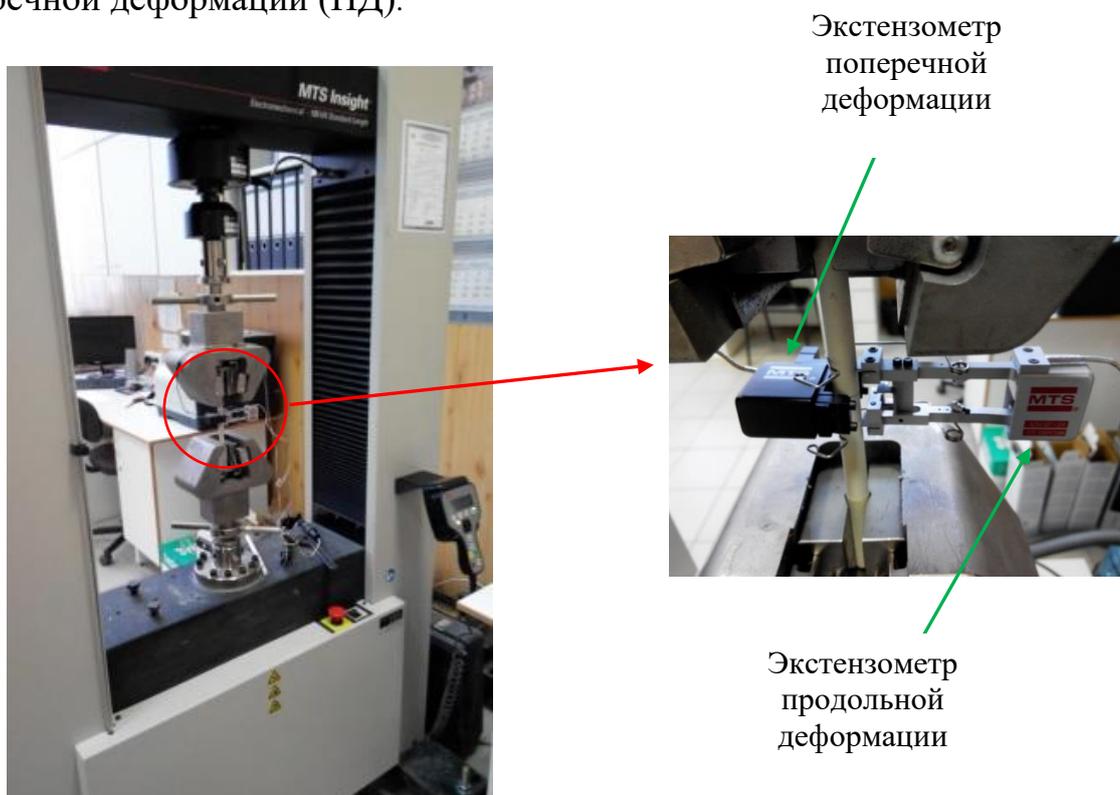


Рис. 22 Цилиндрический синтактовый образец в испытательной машине MTS Insight 100

## 4.2 Результаты экспериментальных исследований

На рисунке 23 представлена типичная диаграмма нагружения синтактика с 30 % наполнением полыми стеклянными микросферами при определении модуля упругости. Нагружение происходило плавно без рывков и скачков. На диаграмме видна линейная зависимость нагрузки от деформации, что свидетельствует нам о том, что мы работаем в упругой области нагружения. Зависимость относительной продольной от относительной ПД для определения коэффициента Пуассона выглядит аналогично (рис. 24).

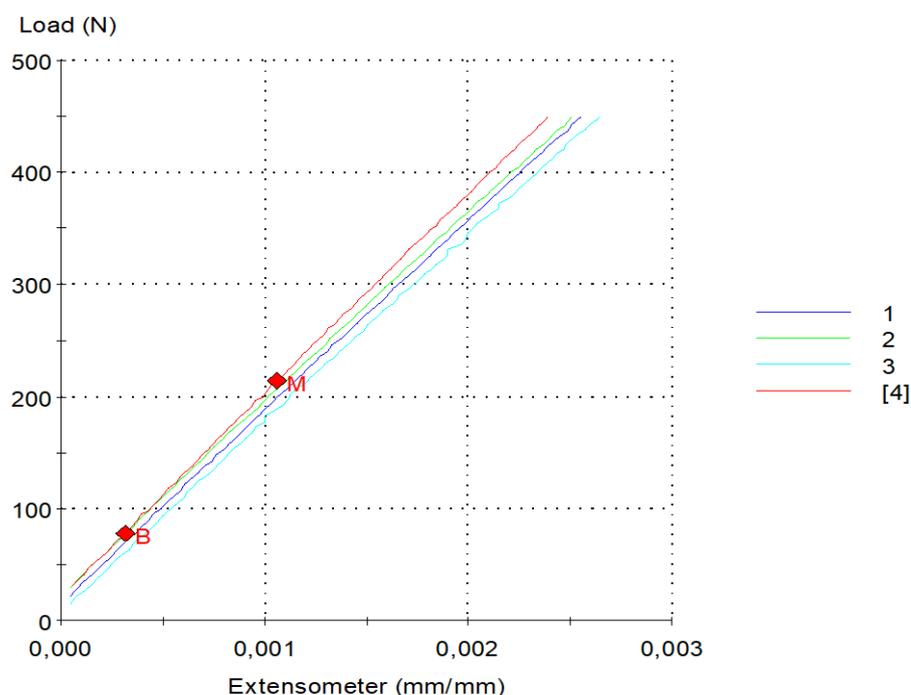


Рис. 23 Диаграмма растяжения образцов синтактового композита при определении модуля упругости

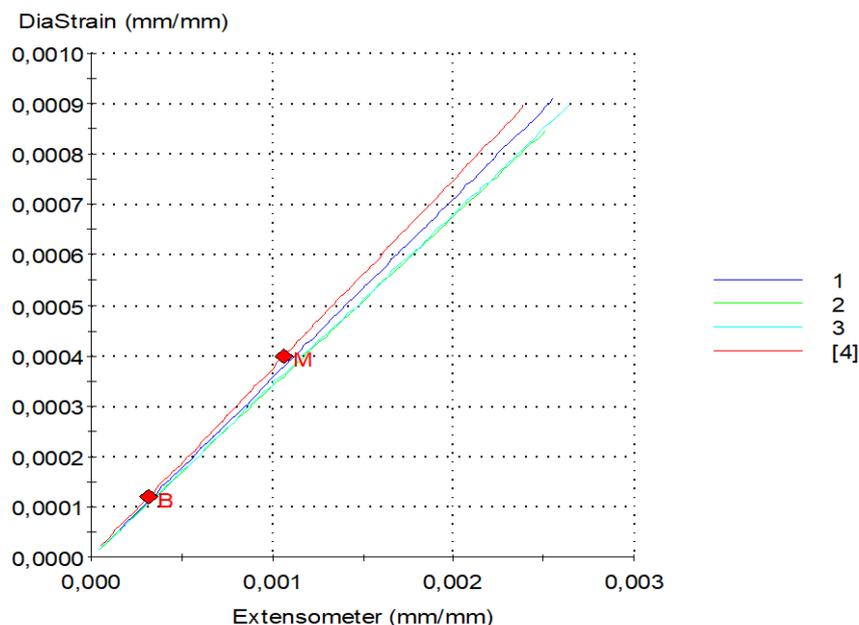


Рис. 24 Диаграмма растяжения образцов синтактового композита при определении коэффициента Пуассона

Исходя из полученных данных, рассчитывали Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для всех исследуемых наполнений композита полыми стеклянными микросферами. В таблице 6 приведены результаты проведенных испытаний по определению Модуля Юнга и коэффициента Пуассона на разрывной машине, анализируя которые прослеживается определенное влияние наполнения композита полыми стеклянными микросферами на эти характеристики.

Таблица 6 Результаты определения модуля Юнга и коэффициента Пуассона методом статического растяжения.

Наполнение микросфер, %	Номер образца	Модуль упругости E, МПа	Коэффициент Пуассона, $\nu$
1	2	3	4
30%	1	1991.76	0.367
	2	1818.78	0.361
	3	2182.37	0.375
	4	2278.76	0.350
	Среднее значение	<b>2067.92</b>	<b>0.363</b>
40%	1	2532.59	0.361
	2	2592.89	0.358
	3	2476.64	0.348
	4	2397.47	0.361
	Среднее значение	<b>2499.90</b>	<b>0.357</b>

1	2	3	4
50%	1	2817.75	0.352
	2	2706.68	0.352
	3	2757.87	0.337
	4	2862.73	0.347
	Среднее значение	<b>2786.26</b>	<b>0.347</b>
70%	1	3017.16	0.305
	2	2937.39	0.302
	3	2783.87	0.301
	4	2982.73	0.288
	Среднее значение	<b>2930.26</b>	<b>0.299</b>

На основе полученных экспериментальных данных был построен график зависимости модуля упругости от наполнения полыми стеклянными микросферами композита (рис. 25), на котором отчетливо виден рост модуля упругости с увеличением объемного наполнения полыми стеклянными микросферами. Следует отметить, что эта зависимость носит не линейный характер.

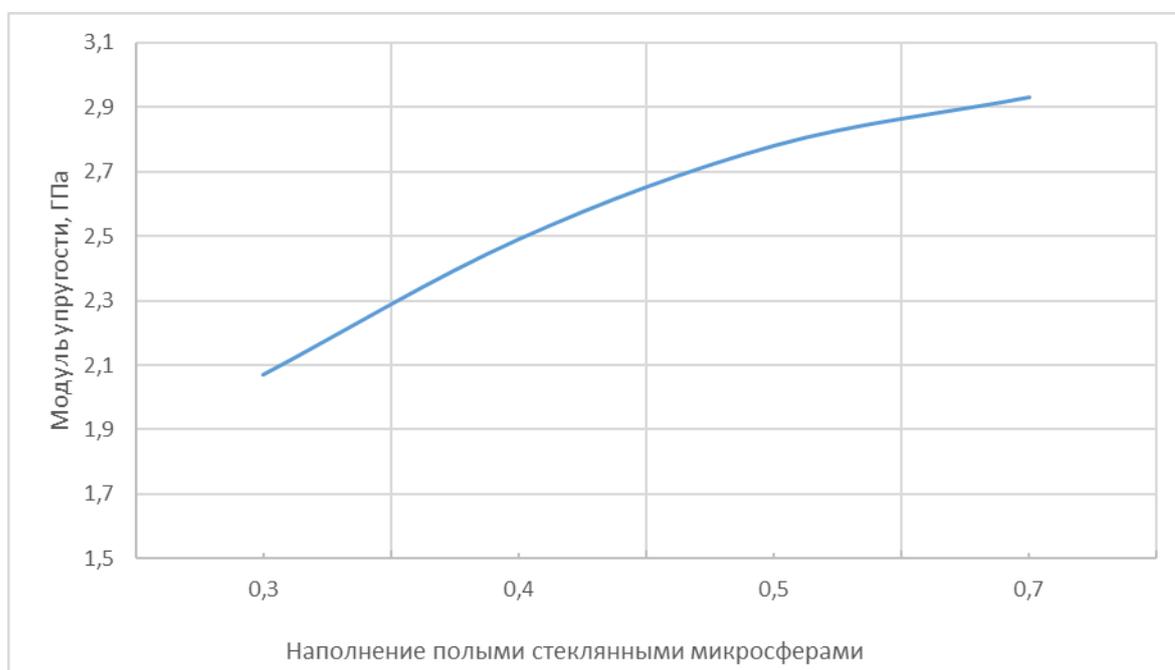


Рис. 25 Зависимость модуля упругости от наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

По полученной кривой можно получить зависимость, которая позволяла бы прогнозировать в первом приближении модуль упругости

синтактового композитного материала с различным наполнением полыми стеклянными микросферами 2 группы с плотностью  $0.24 \text{ г/см}^3$ :

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

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

Аналогичным образом на основе проведенных экспериментов был построен график зависимости коэффициента Пуассона от наполнения полыми стеклянными микросферами композита (рис. 26).

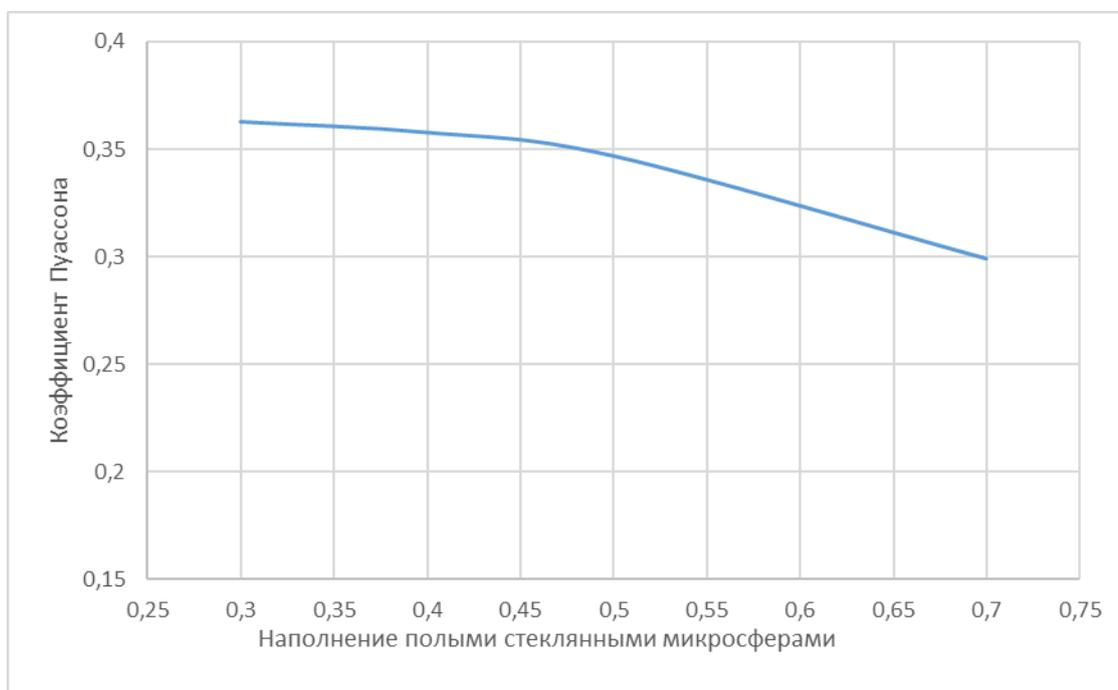


Рис. 26 Зависимость коэффициента Пуассона от наполнения композита полыми стеклянными микросферами.

По полученной кривой можно вывести зависимость, которая позволяла бы прогнозировать в первом приближении коэффициент Пуассона синтактового композитного материала с различным наполнением полыми стеклянными микросферами 2 группы с плотностью  $0.24 \text{ г/см}^3$ :

$$E = k(0,1 - 0,2k) + 0,36 \quad (10)$$

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

Такого рода зависимости на основе экспериментальных данных могут быть получены для основных, ходовых марок микросфер для прогнозирования упругих характеристик в первом приближении синтактовых композитных материалов с различным наполнением ПСМ.

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. Отчетливо видно, что эта зависимость также носит нелинейный характер.

Нелинейность полученных зависимостей может говорить о влиянии пористости на исследуемые характеристики. Как известно, невозможно получить абсолютно беспористый композитный материал. 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. Таким образом, исходя из полученных данных видно, что производная функции снижается из-за увеличения влияния пористости, которая растет с увеличением наполнения синтактового композита полыми стеклянными микросферами растет и его пористость. 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) [83, 84].

Статистический анализ для подтверждения достоверности полученных данных проводили по критерию Стьюдента.

Так, для значений Модуля упругости образцов с 30% наполнением полыми стеклянными микросферами мы получаем:

$n=4$ - количество образцов;

$t = 3.182$  – коэффициент Стьюдента взятый из таблицы с учетом доверительной вероятности  $\alpha = 95\%$  и количества образцов  $n$  минус единица  
Значения для проведения анализа

$$X_1 = 1991,76$$

$$X_2 = 1818,78$$

$$X_3 = 2182,37$$

$$X_4 = 2278,76$$

Среднее арифметическое:

$$X_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x^i \quad X_{\text{cp}} = 2067,92 \quad (11)$$

Дисперсия:

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - x_{\text{cp}})^2 \quad S = 4.181 \cdot 10^4 \quad (12)$$

$$S_x = \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

$$z = t * S_x \quad z = 325.311 \quad - \text{отклонение от среднего значения} \quad (14)$$

Доверительный интервал

$$a = x_{\text{cp}} - z \quad a = 1.743 \times 10^3 \quad - \text{нижняя граница доверительного интервала} \quad (15)$$

$$b = x_{\text{cp}} + z \quad b = 2.393 \times 10^3 \quad - \text{верхняя граница доверительного интервала} \quad (16)$$

Из полученных данных видно, что все полученные значения модуля упругости для синтактового композиционного материала с 30 %-ым наполнением полыми стеклянными микросферами входят в доверительный интервал, и различия полученных значений не значимы с доверительной вероятностью 95 %.

Таким образом были просчитаны значимости различий всех полученных экспериментальных данных модуля упругости и коэффициента Пуассона, и сведены в таблицы 7 и 8.

Таблица 7 Результаты статистического анализа данных модуля упругости при статическом растяжении.

Наполнение микросфер, %	Дисперсия	Отклонение от среднего значения	Доверительный Интервал
30%	$4.181 \cdot 10^4$	325.311	a= $1.743 \times 10^3$ b= $2.393 \times 10^3$
40%	$6.916 \cdot 10^3$	132.314	a= $2.367 \times 10^3$ b= $2.632 \times 10^3$
50%	$4.659 \cdot 10^3$	108.602	a= $2.678 \times 10^3$ b= $2.895 \times 10^3$
70%	$1.060 \cdot 10^4$	163.77	a= $2.766 \times 10^3$ b= $3.094 \times 10^3$

Таблица 8 Результаты статистического анализа данных коэффициента Пуассона при статическом растяжении.

Наполнение микросфер, %	Дисперсия	Отклонение от среднего значения	Доверительный Интервал
30%	$1.109 \cdot 10^{-5}$	0.017	a= 0.346 b= 0.380
40%	$3.800 \cdot 10^{-5}$	0.010	a= 0.347 b= 0.367
50%	$5.000 \cdot 10^{-5}$	0.011	a= 0.336 b= 0.358
70%	$5.667 \cdot 10^{-5}$	0.012	a= 0.287 b= 0.311

Проведенный статистический анализ подтверждает достоверность полученных экспериментальных данных.

Представлял интерес сравнить полученные результаты с динамическим модулем упругости.

## ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ЧАСТОТНОГО РЕЗОНАНСА

### 5.1 Экспериментальное оборудование и описание методики испытаний

Модуль упругости может быть определен не только статическими методами при растяжении, сжатии и изгибе, но и динамическими (динамический модуль упругости), в основе которых при продольных колебаниях лежит зависимость частоты вынужденных колебаний от модуля упругости. Динамический подход к измерению модуля упругости наиболее распространен, так как является гораздо более дешевым и простым по сравнению со статическим методом измерений. Поэтому возникает задача найти связь между динамическими и статическими упругими модулями для данного материала.

Динамический модуль упругости 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. Для гармонической волны  $P = A \cdot \cos(\omega t + Kx + \varphi)$  скорость звука выражается через круговую частоту  $\omega$  и волновое число  $K$  формулой:

$$C = \frac{\omega}{K}; C = \lambda * f \quad (17)$$

где:  $\omega = 2 * \pi * f$  ;

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} ; \lambda - \text{длина волны.}$$

Скорость гармонической волны (ГВ) называется также фазовой скоростью звука. Если форма ГВ меняется по мере ее движения, то фазовая скорость оказывается различной для различных частот, т.е. имеет место

дисперсия скорости звука. В этих случаях пользуются также понятием групповой скоростью звука.

Скорость звука ( $C_3$ ) в изотропных твердых телах определяется модулями упругости вещества. В неограниченной твердой среде распространяются продольные и сдвиговые (поперечные) упругие волны, причем фазовая скорость звука для продольной волны равна:

$$C_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (18)$$

а сдвиговой

$$C_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (19)$$

где:  $E$  – модуль Юнга;

$G$  – модуль сдвига;

$\sigma$  – коэффициент Пуассона;

$K$  – модуль объемного сжатия.

Скорость распространения продольных волн всегда больше, чем скорость сдвиговых волн, а именно выполняется соотношение  $C_l > C_t\sqrt{2}$ .

В монокристаллических твердых телах  $C_3$  зависит от направления распространения волны. В тех направлениях, в которых возможно распространение чистых продольных и чистых поперечных волн, в общем случае имеется одно значение  $C_l$  и два  $C_t$ . Если значения  $C_t$  различны, то соответствующие волны иногда называют быстрой и медленной поперечными волнами. В общем случае для каждого направления распространения волны в кристалле могут существовать три волны с разными скоростями распространения, которые определяются соответствующими комбинациями модулей упругости, причем векторы колебательного смещения частиц в этих трех волнах взаимно перпендикулярны. Во многих веществах скорость звука зависит от наличия

посторонних примесей. В полупроводниках и диэлектриках скорость звука чувствительна к концентрации примесей. Так при легировании полупроводника примесью, увеличивающей число носителей тока, скорость звука уменьшается с увеличением концентрации; скорость звука в полупроводниках слабо возрастает при уменьшении температуры.

Скорость звука в металлах и сплавах в значительной степени зависит от обработки, которой был подвергнут металл: отжиг, ковка, прокат и т.д. Частично это явление связано с дислокациями, наличие которых так же влияет на СЗ. Как правило, в металлах скорость звука уменьшается с ростом температуры. При переходе металла в сверхпроводящее состояние этот характер зависимости меняется: в точке перехода изменяется знак величины  $\frac{\partial c}{\partial T}$ . В сильных магнитных полях проявляются некоторые эффекты в зависимости скорости звука от магнитного поля, которые отражают особенности поведения электронов в монокристалле металла. Так, при распространении звука по некоторым направлениям в кристалле появляются осцилляции скорости звука как функции магнитного поля. Измерение зависимости скорости звука от магнитного поля являются чувствительным методом исследования внутренней структуры металлов. В пьезоэлектриках и сегнетоэлектриках скорость звука определяется не только модулями упругости, но и пьезомодулем и проводимостью вещества: наличие электромеханической связи делает вещество менее жестким и, следовательно, уменьшает его скорость звука. Аналогичное явление наблюдается в магнито-стрикционных материалах. Наличие магнитоупругой связи приводит для них, кроме того, к появлению заметной зависимости скорости звука от напряженности магнитного поля, обусловленной так называемым дельта E-эффектом, т.е. зависимостью модуля Юнга от величины поля. Эти изменения СЗ могут достигать нескольких процентов (иногда и десятков процентов). В сегнетоэлектриках имеется аналогичная зависимость скорости звука от напряженности электрического поля [85].

В ограниченных твердых телах, кроме продольной и поперечной волн, имеются и другие типы волн. Так, вдоль свободной поверхности твердого тела или вдоль границы его с другой средой распространяется специфический вид волн – поверхностные волны, скорость которых меньше, чем все остальные скорости звука для данного твердого тела. В пластинах, стержнях и других твердых акустических волноводах распространяются нормальные волны, скорость которых определяется не только упругими характеристиками вещества, но и геометрией тела. Так, например, скорость звука для продольной волны в стержне, поперечные размеры которого много меньше длины волны, равна:

$$C = \sqrt{\frac{E_{\text{дин}}}{\rho}} \quad (20)$$

где  $E_{\text{дин}}$  - динамический модуль упругости, ГПа,  $\rho$  - плотность образца, кг/м<sup>3</sup>

Из этой формулы без труда можно выразить динамический модуль упругости:

$$E_{\text{дин}} = C^2 * \rho \quad (21)$$

Расчет скорости звука производится через частоту собственных колебаний (резонансную частоту, например, первая гармоника) в соответствии с формулой:

$$C = 2 * l * f \quad (22)$$

где  $l$  – длина образца, м

$f$  – резонансная частота образца, Гц.

Следовательно, определить модуль упругости можно используя резонансную частоту в соответствии с формулой:

$$E_{\text{дин}} = 4 * l^2 * f^2 * \rho \quad (23)$$

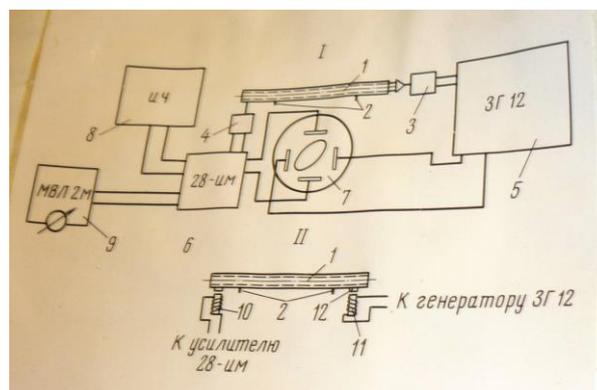
Основой для разработки оборудования по определению динамического модуля упругости СК резонансным методом послужили работы С.П.Тимошенко, описывающие колебания в инженерных конструкциях [86].

Установка состоит из генератора колебаний звуковой частоты, усилителя мощности сигнала, электромагнитного преобразователя для создания вынужденных колебаний в твёрдом теле, электромагнитного датчика колебаний твёрдого тела, усилителя напряжения сигнала, осциллографа и частотомера. В проектируемой установке частотомер был заменен более современным и эффективным анализатором спектра. Прототип подобной установки был разработан А.Л. Рабиновичем и А.Я. Гольдманом в лаборатории армированных пластиков в 60-е годы прошлого века [87, 88].

На рисунке 27(а,б) приведена фотография и блок-схема этой установки - прототипа.



а)



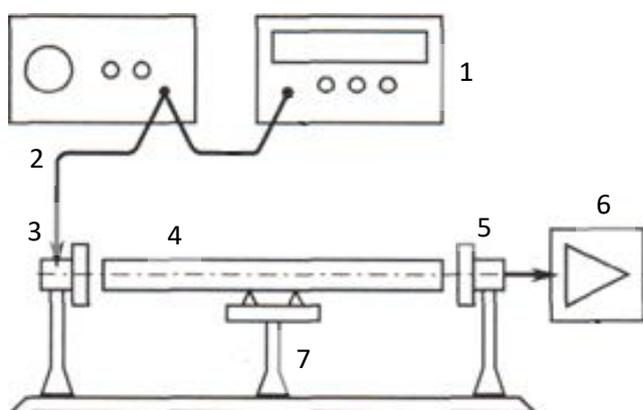
б)

Рис. 27 Общий вид (а) и блок-схема (б) устройства для определения упругих характеристик материалов резонансным методом

По аналогии с этой устаревшей установкой была разработана и изготовлена новая версия на базе персонального компьютера. Принципиальная схема новой установки изображена на рисунке 28-а.

Новая установка состоит из генератора колебаний SCGU-1000 и осциллографа SCSU-1000, оба виртуальных прибора фирмы Velleman Components (Бельгия), которые подключаются к компьютеру через USB-порт и управляются одной и той же программой Soft-2000 одновременно.

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. Это улучшает амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) генератора сигнала и осциллографа. 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.



а)

б)

Рис. 28 Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) оборудования для определения динамического модуля упругости синтактовых композитов резонансным методом.

1 - генератор звуковой частоты, 2 - усилитель, 3 - электромагнит-возбудитель, 4 - образец, 5 - электромагнит-приемник, 6 – осциллограф, 7 - стойка крепления образца.

Сигнал с генератора SCGU-1000 подаётся на усилитель мощности А-10 фирмы Pioneer, который питает электромагнитный преобразователь колебаний. Сам электромагнитный преобразователь является телефонным капсюлем марки ТН-67-II, с которого сняты крышка и мембрана. Электромагнит служит для возбуждения упругих механических колебаний в образце. Он создает переменное синусоидальное магнитное поле, которое воздействует на стальную пластинку, прикрепленную к торцевой

поверхности образца. Соответственно, вторая пара стальная пластинка – электромагнит является датчиком (приемником) колебаний образца. Приемный электромагнит служит для преобразования механических колебаний в электрические. Сигнал с него передается на осциллограф. Запускаемый в программе Spectralab генератор колебаний работает в режиме свипа. При этом частота синусоидальных колебаний изменяется от минимального до максимально установленного значения в течение заданного промежутка времени. Сигнал такого типа, приложенный к образцу, создаёт в нём вынужденные колебания. Амплитуда таких колебаний при совпадении с резонансными частотами резко возрастает, что регистрируется вторым электромагнитом. Анализатор спектра в программе Spectralab отображает зависимость амплитуды от частоты на экране монитора. Полученные таким образом АЧХ позволяют определить значение частоты резонанса, которое в дальнейшем можно использовать для расчета модуля упругости.

Работоспособность установки проверялась на стальном образце, измерением модуля упругости стали, величина которого хорошо известна из паспорта на данный материал. На рисунке 29 показан пик, соответствующий частоте 10,34 кГц.

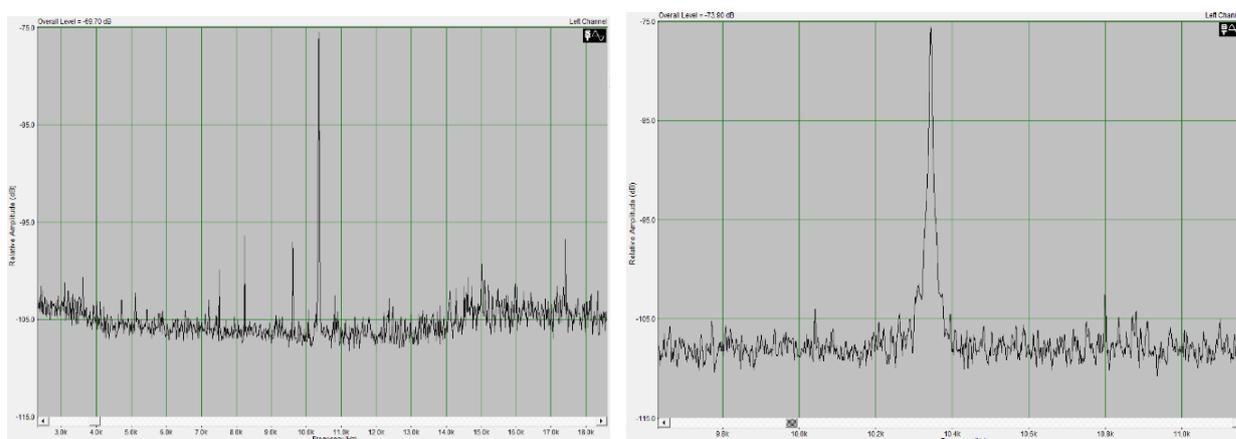


Рис. 29 Резонансный пик для стального стержня

Расчёт модуля Юнга производили в соответствии с ранее приведённой формулой:

$$E = 4 * l^2 * \rho * f^2 \quad (24)$$

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

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

Как уже говорилось ранее, образцы из синтактового материала требуют дополнительной подготовки. На первом этапе из ранее описанного материала Sinlay были изготовлены методом прямого прессования бруски прямоугольного сечения с различным наполнением полыми стеклянными микросферами (30%, 50% и 70 % об.) (рис. 21). По торцам исследуемых образцов приклеивались стальные пластинки. В качестве материала для приклейки была выбрана тонкая двухсторонняя клейкая лента. Предварительно образец взвешивали и определяли геометрические размеры для дальнейшего расчета плотности. На образце отмечалась середина его длины для дальнейшей фиксации в изготовленном и описанном ранее оборудовании для определения динамического модуля упругости резонансным методом. К торцам установленного в зажим образца подводились возбуждающий и приемный электромагниты таким образом, чтобы торец и плоскость электромагнита были параллельны, а расстояние между ними составляло не более 2 мм.

## 5.2 Результаты экспериментальных исследований

Был проведен ряд испытаний по определению резонансной частоты полученных образцов. В качестве примера ниже на рисунках 30, 31, 32 и 33 приведены графики амплитудно- частотных характеристик полученных для образцов с различным наполнением полыми стеклянными микросферами.

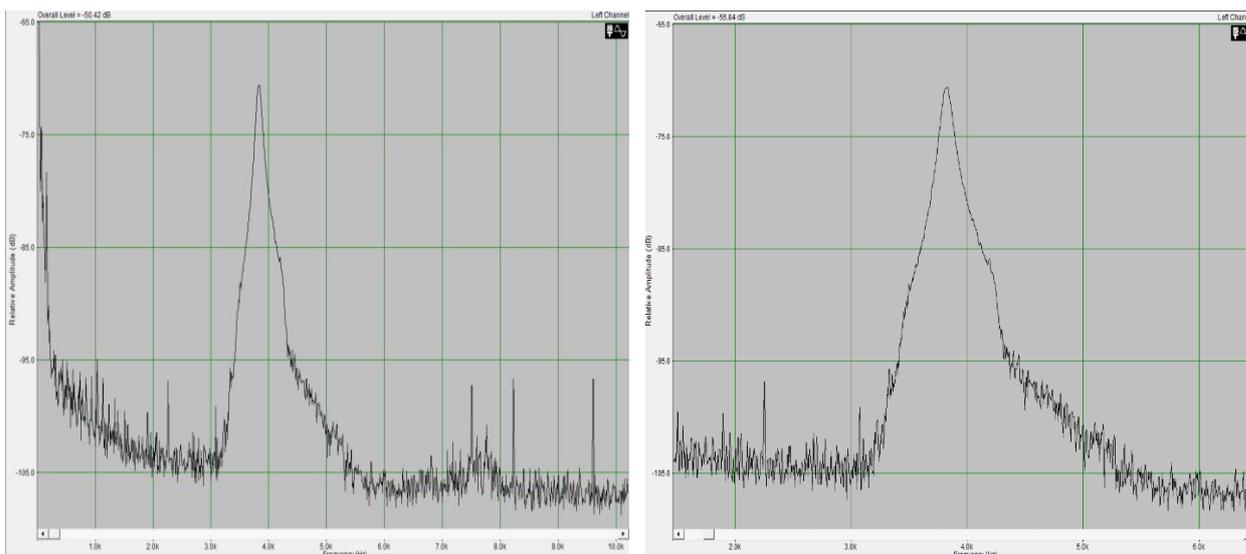


Рис. 30 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 30% об. полыми стеклянными микросферами

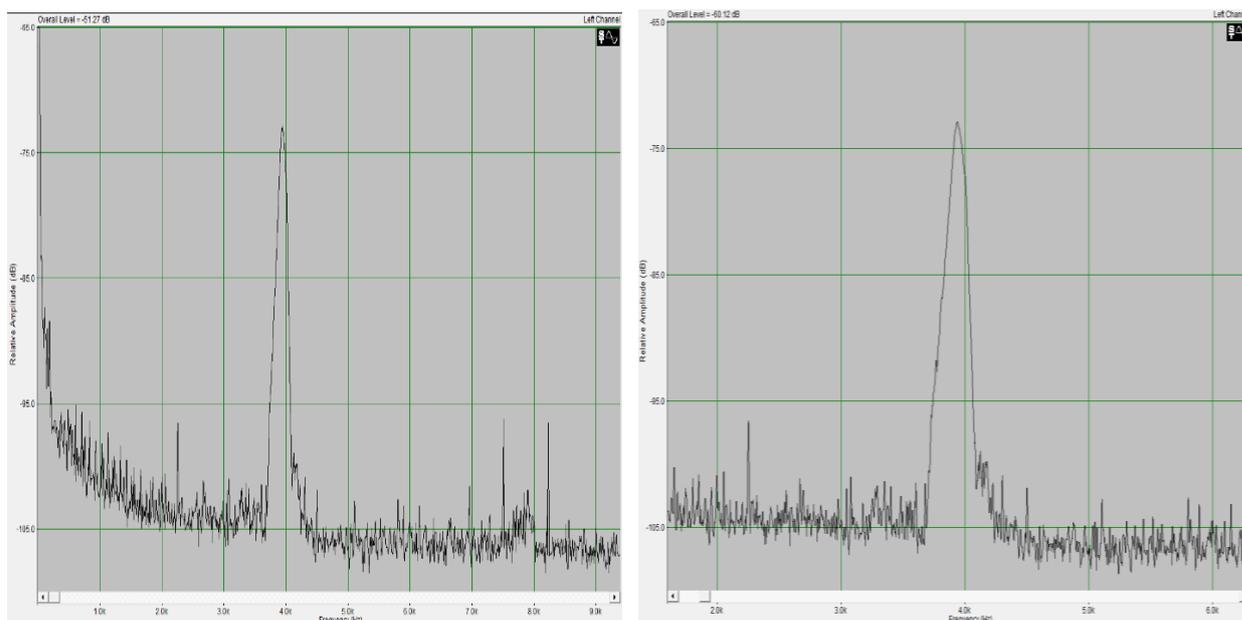


Рис. 31 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 40% об. полыми стеклянными микросферами

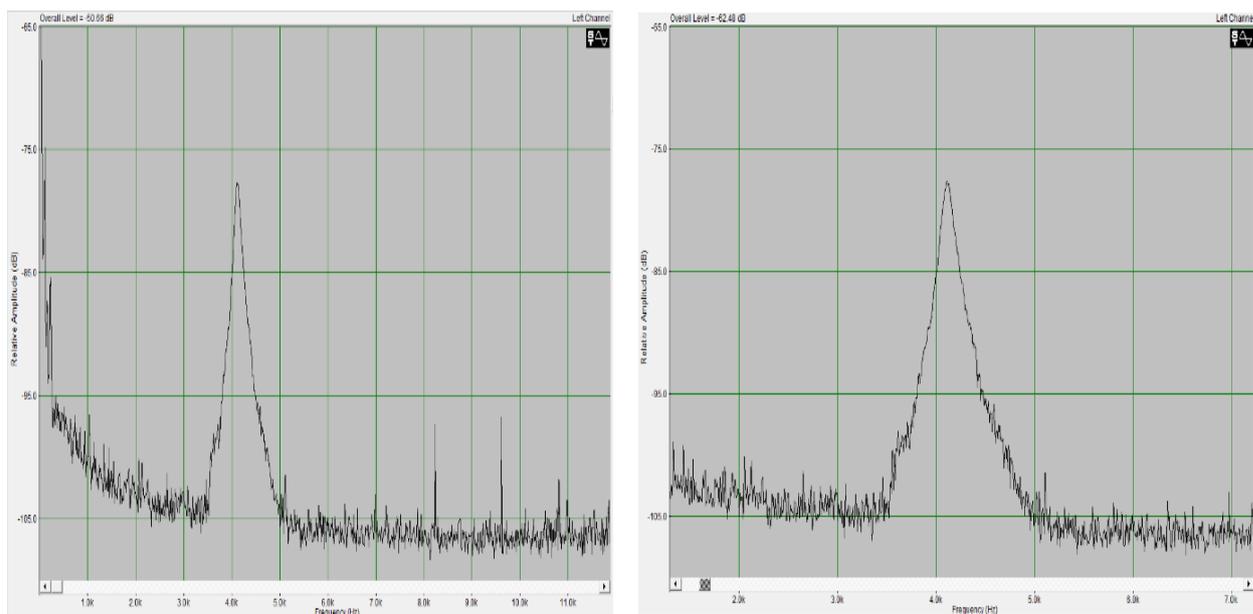


Рис. 32 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 50% об. полыми стеклянными микросферами

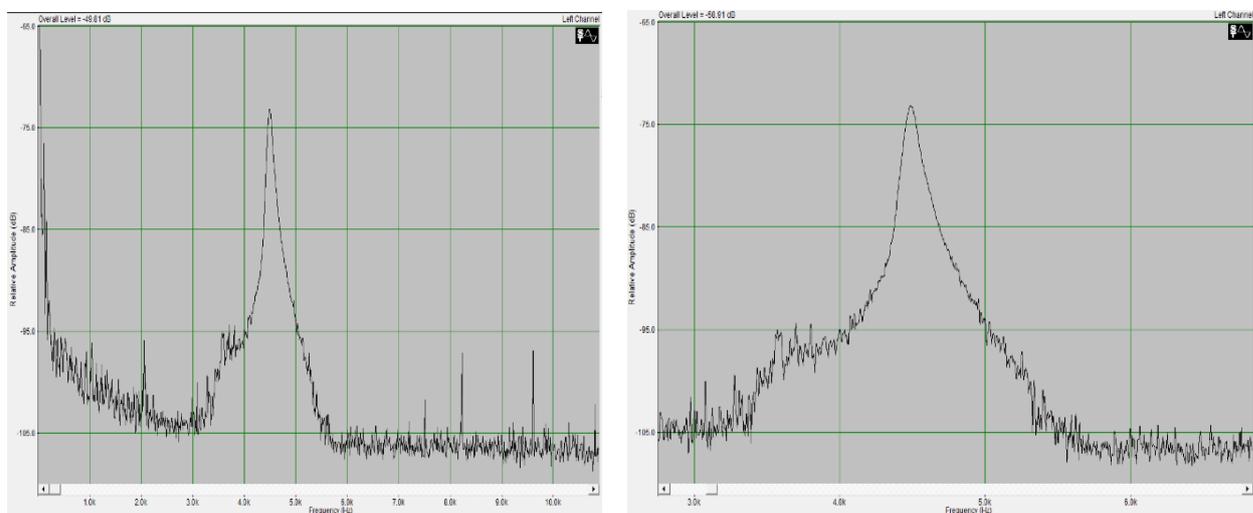


Рис. 33 Резонансный пик для синтактового композита с наполнением 70% об. полыми стеклянными микросферами

Результаты проведенных испытаний на установке по определению динамического модуля приведены в таблице 9.

Таблица 9 Результаты испытаний

Наполнение полыми стеклянными микросферами, % об.	Длина образца, м	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Резонансная частота, Гц
30	0,25	905	3800
		909	3820
		906	3850
		905	3760
40	0,25	821	3930
		823	3930
		826	3940
		824	3890
50	0,25	730	4100
		728	4130
		728	4120
		729	4080
70	0,25	562	4500
		560	4490
		561	4550
		556	4500

Если подставить полученные данные в известную нам формулу (18), то мы получим следующие результаты:

Для 30%- ого наполнения:

$$E = 4 * 0,25^2 * 905 * 3800^2 = 3,267 \text{ ГПа}$$

Для 40%- ого наполнения:

$$E = 4 * 0,25^2 * 821 * 3930^2 = 3,170 \text{ ГПа}$$

Для 50%- ого наполнения:

$$E = 4 * 0,25^2 * 730 * 4100^2 = 3,068 \text{ ГПа}$$

Для 70%- ого наполнения:

$$E = 4 * 0,25^2 * 562 * 4500^2 = 2,845 \text{ ГПа}$$

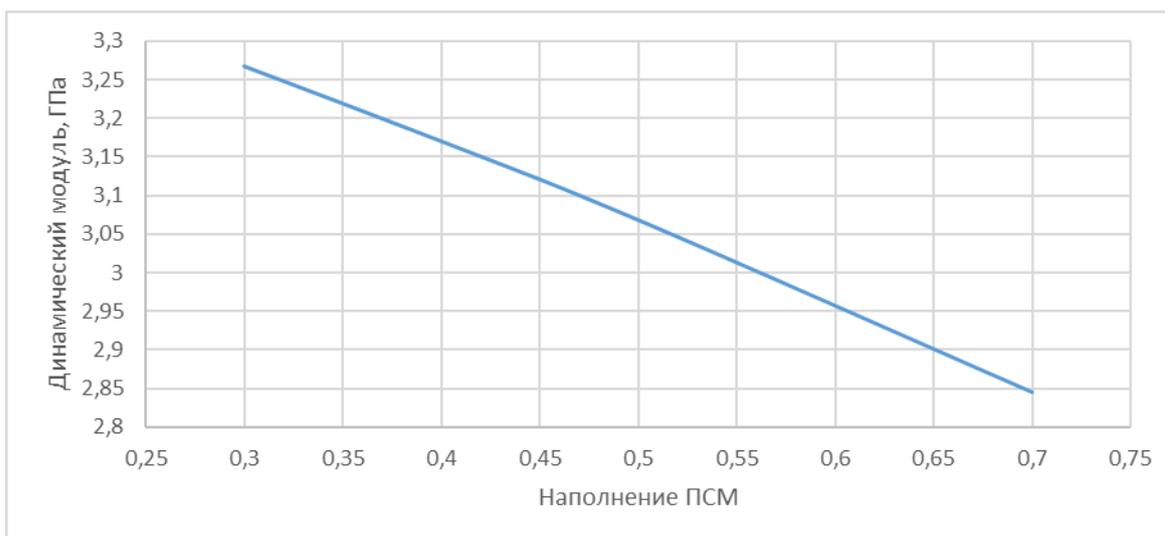


Рис.34 Зависимость динамического модуля от наполнения композита полыми стеклянными микросферами, рассчитанного по формуле (24)

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что значение динамического модуля упругости падает с увеличением наполнения композита полыми стеклянными микросферами. Этот факт противоречит ранее полученным и приведенным здесь результатам квазистатических измерений. Следует отметить, что существенное влияние в данной расчётной формуле имеет плотность материала. В формулу (24) она входит линейно, и резонансная частота в квадрате тоже входит линейно. Сделаем простые оценки. В соответствии с таблицей 9 отношения плотностей композита при 30 процентах наполнения к 70 процентам наполнения равно 1,6, а отношение квадратов частот при этих наполнениях равно 0,71. Т.е. модуль синтактика упадет при 70% наполнении в 1,141 раза по отношению к модулю упругости при 30% наполнении стеклосферами. Но плотность может зависеть от двух практически не управляемых параметров: толщины стенки и радиуса микросферы. Т.е. вряд ли можно считать определенный резонансным методом модуль истинным модулем Юнга, определяемый как отношение  $d\sigma/d\varepsilon$  в квазистатических испытаниях, который призван отражать силовое воздействие на материал. По этой причине следует признать модуль,

определяемый в квазистатических опытах, истинным модулем упругости [98].

Известно, что определение динамического модуля упругости резонансным методом применяется, в основном, для монолитных изотропных материалов. Именно его принято тогда считать истинным модулем Юнга (упругости). 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 (18) говорит о том, что при расчете динамического модуля упругости резонансным методом такого рода материалов необходимо учитывать состав и свойства компонентов. Вероятно, одна из причин этого противоречия кроется и в необычной пористости материала, т.е. с наличием мостиков связи между микросферами.

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

$$E_d = \rho c^2 \left( k + (1 - k) \frac{c}{c_{ст}} \right) \quad (25)$$

где  $c = 2lf$  - скорость распространения продольной звуковой 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 формуле Липатова - Кановича были получены следующие данные, представленные в таблице 10.

Таблица 10. Результаты определения динамического модуля синтактовых композитов с разным содержанием полых стеклянных микросфер.

Наполнение полыми стеклянными микросферами, % об.	Длина образца, м	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Резонансная частота, Гц	Динамический модуль по формуле (24), ГПа	Динамический модуль по формуле (25), ГПа
30	0,25	905	3800	3,267	1,770
		909	3820	3,316	1,801
		906	3850	3,357	1,830
		905	3760	3,199	1,725
		Среднее значение		<b>3,285</b>	<b>1,781</b>
40	0,25	821	3930	3,170	1,948
		823	3930	3,178	1,952
		826	3940	3,206	1,971
		824	3890	3,117	1,908
		Среднее значение		<b>3,168</b>	<b>1,945</b>
50	0,25	730	4100	3,068	2,106
		728	4130	3,104	2,135
		728	4120	3,089	2,123
		729	4080	3,034	2,080
		Среднее значение		<b>3,074</b>	<b>2,111</b>
70	0,25	562	4500	2,845	2,341
		560	4490	2,822	2,321
		561	4550	2,904	2,393
		556	4500	2,815	2,316
		Среднее значение		<b>2,847</b>	<b>2,343</b>

На основе полученных данных был построен график зависимости динамического модуля, рассчитанного по формуле (25) упругости от наполнения полыми стеклянными микросферами композита (рис. 34).

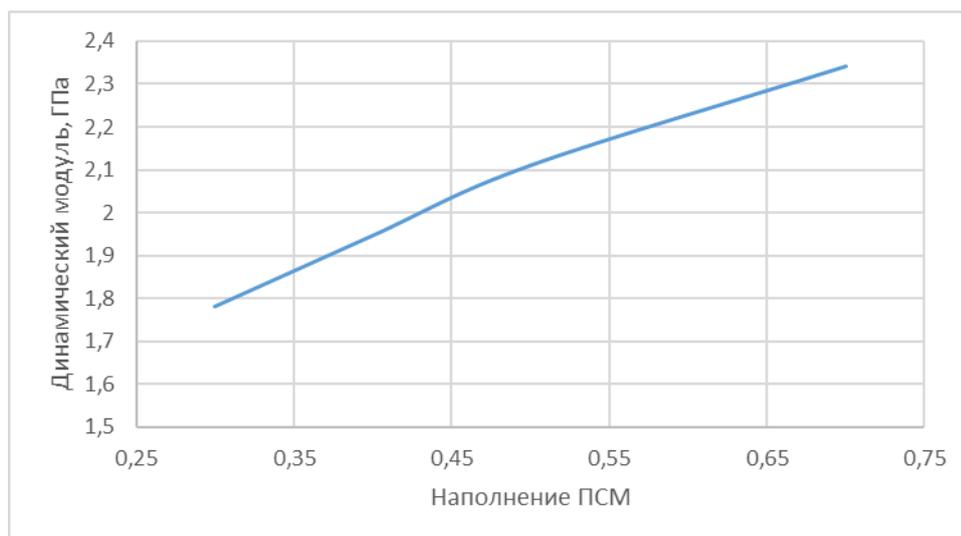


Рис.35 Зависимость динамического модуля от наполнения композита полыми стеклянными микросферами, рассчитанного по формуле (25)

Следует отметить, что тенденция (но не величина) роста модуля упругости с увеличением объемного наполнения полыми стеклянными микросферами совпадает с ранее полученными результатами при статических испытаниях. Отчетливо видно, что эта зависимость, так же, носит не линейный характер.

Аналогично статическим испытаниям был проведен статистический анализ достоверности полученных данных, который сведен в таблицу 11

Таблица 11. Результаты статистического анализа данных динамического модуля упругости рассчитанного по формуле 25.

Наполнение микросфер, %	Дисперсия	Отклонение от среднего значения	Доверительный Интервал
30%	$2.000 \cdot 10^{-3}$	0,072	a= 1,710 b= 1,853
40%	$7.009 \cdot 10^{-4}$	0,042	a= 1.903 b= 1.987
50%	$5.687 \cdot 10^{-4}$	0.038	a= 2.073 b= 2.149
70%	$1.000 \cdot 10^{-3}$	0.056	a= 2.287 b= 2.399

Проведенный статистический анализ подтверждает достоверность полученных экспериментальных данных.

## **ГЛАВА 6. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР ПРИ РАСТЯЖЕНИИ**

### **6.1 Описание модели исследования**

Как уже говорилось, в последние годы основные усилия были направлены на изучение поведения синтактовых композитов при одноосном и всестороннем сжатии [24, 25, 98]. Однако до сих пор эта задача полностью не решена. В настоящее время среди специалистов даже нет единого мнения о том, по какому механизму происходит разрушение таких материалов при сжатии. Основная проблема заключается в том, что геометрические параметры (диаметр, толщина стенки) полых стеклянных микросфер, а, следовательно, и их свойства (плотность и прочность) не могут быть однозначно детерминированы и определяются только законами распределения их вероятностей. Кроме этого, на механические характеристики синтактовых композитов существенное влияние оказывает случайное распределение неоднородных по свойствам микросфер в композите. Если к этому добавить то, что механизм разрушения СК может радикальным образом меняться в зависимости от степени наполнения полимера ПСМ, становится понятно, почему до сих пор не удается разработать стохастическую математическую модель, с помощью которой можно было бы прогнозировать поведение этих материалов при различных видах нагружения [100]. Уже отмечалось, что наименее изученным оказалось напряженно-деформированное состояние синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении и сдвиге, поэтому основным направлением работы было исследование упругого поведения синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами при растяжении [99]. 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. 36). Расчёт выбранной модели при одноосном растяжении проводился в упругой постановке методом конечных элементов в универсальном программном комплексе 3-D моделирования.

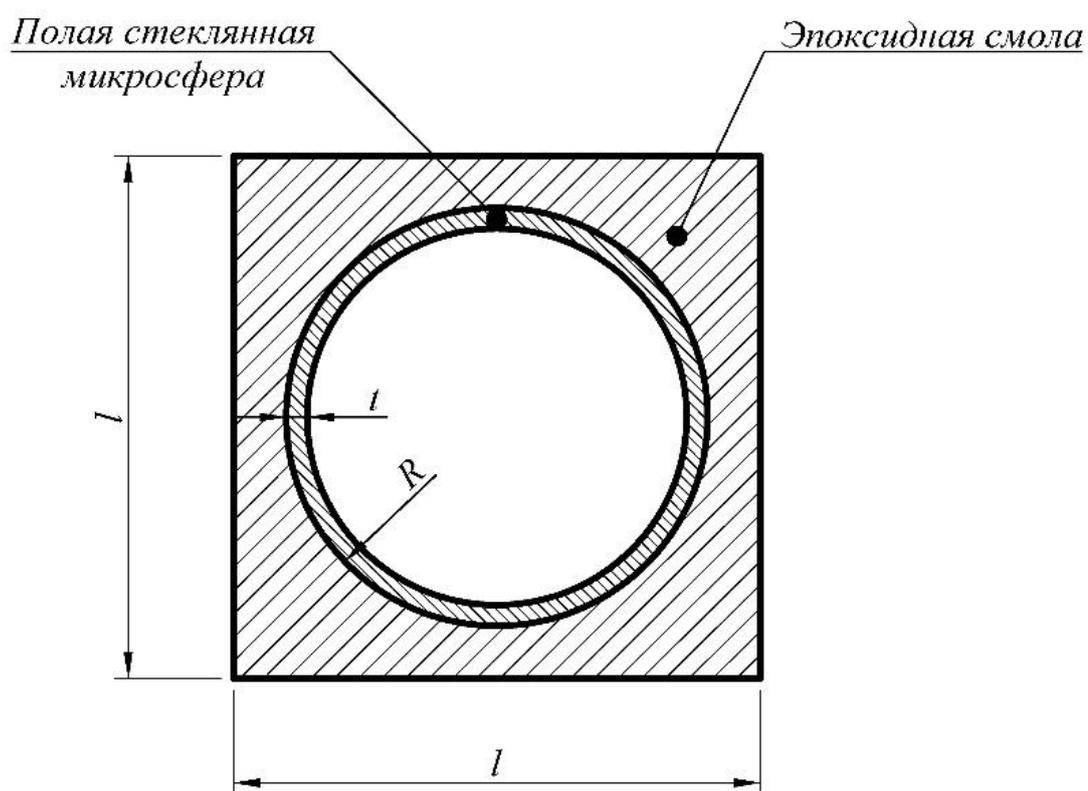


Рис. 36 Общий вид расчётной схемы

Моделирование объемного соотношения компонентов (коэффициента наполнения) в принятой модели осуществлялось изменением геометрических размеров (объема) полимерного куба при постоянном внешнем диаметре полый стеклянной микросферы. Для вычисления размера грани куба использовалось следующее выражение:

$$l = 2R \sqrt[3]{\frac{\pi}{6k}} \quad (26)$$

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).

При расчете выбранной кубической модели были определены два ограничения. Во-первых, внешний радиус полый микросферы для всех рассматриваемых случаев наполнения остается постоянным и составляет 30 мкм. Этот размер близок к среднему значению диаметра большинства марок промышленных полых стеклянных микросфер (50 - 60 мкм). Во-вторых, для рассматриваемой модели синтактового композита ОС микросфер не может превышать 52% объемных, т.е. величина коэффициента объемного наполнения  $k$  не должна быть больше 0.52. Введение этого ограничения обосновано тем, что при объемном содержании ПСМ больше этой величины, размер грани соответствующей кубической модели становится меньше диаметра микросферы. Кроме этого, при изготовлении композитов с высоким, более 52% наполнением, значительное количество хрупких тонкостенных стеклянных микросфер будут напрямую контактировать друг с другом. Несмотря на то, что в последние годы появилось много работ, посвященных исследованию поведения сплошных микрочастиц при их контакте друг с другом [90- 94], механизм контактного взаимодействия полых стеклянных микросфер в синтактовых композитах до сих пор остается не изученным. Поэтому построение и расчет модели композита с предельным содержанием ПСМ, значительная часть которых находится в прямом контакте друг с другом, на сегодняшний день вряд ли возможны.

В таблице 12 приведены геометрические размеры для предложенной модели, которые закладывались в универсальный программный комплекс.

Таблица 12. Геометрические размеры для расчетной 3-D 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

В рамках настоящей работы были рассмотрены 5 вариантов объемного наполнения композита полыми стеклянными микросферами (30%, 35%, 40%, 45%, 50%). Кроме этого, для каждого соотношения компонентов в расчетную программу закладывались по четыре варианта толщины стенки полых микросфер (0,5 мкм, 1,0 мкм, 1,5 мкм, 2 мкм). Для большинства марок промышленных ПСМ толщина их стенок укладывается в этот размерный интервал. Как уже отмечалось, каждому варианту наполнения при постоянном радиусе полый микросферы, должен соответствовать свой, рассчитанный по формуле (20), размер грани кубической модели.

В качестве примера определим упругую ПД нашей модели синтактового композита с определенным объемным содержанием компонентов (коэффициент наполнения  $k = 0,5$ ) и толщиной стенки полый стеклянной микросферы ( $t$ ) равной 1 мкм. Для проведения расчетов, прежде всего, необходимо задать величину продольной упругой деформации (перемещения внешней поверхности) данной кубической модели. Это позволит рассчитать величину растягивающего усилия (результатирующую

силу  $P$ ). Для обоснованного определения величины продольной деформации модели синтактового композита были проанализированы диаграммы растяжения реальных образцов синтактовых композитов с соответствующим (50%) объемным содержанием компонентов (рис. 37) [95]. Приблизительно в середине упругого участка этой диаграммы была выбрана зона, в которой продольная деформация образца составляла около 0,08 - 0,085 %.

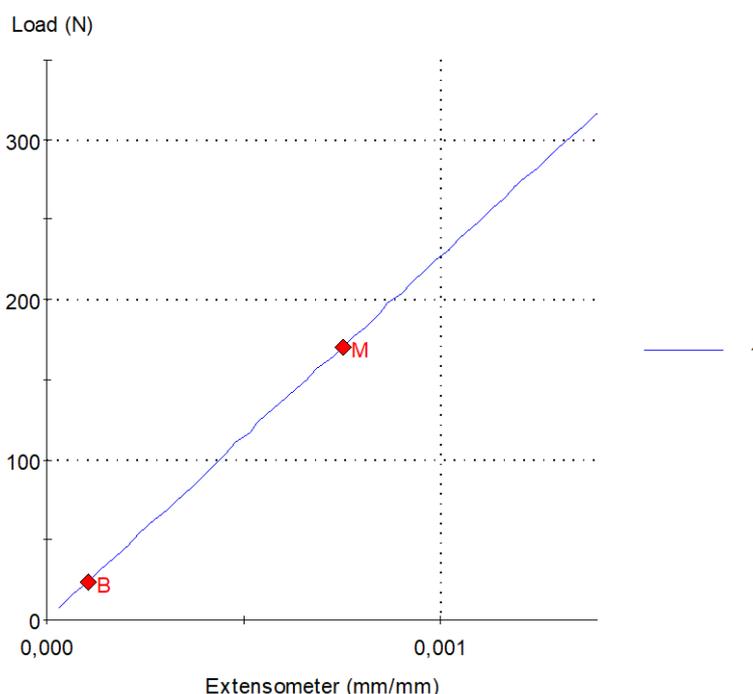


Рис. 37 Диаграмма растяжения образца синтактового композита с 50% наполнением ПСМ

Применительно к нашей модели с коэффициентом наполнения  $k = 0,5$  и размером грани 60,93 мкм, соответствующее этой деформации перемещение верхней поверхности кубической модели должно составить около 0,05 мкм.

## 6.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА

На рисунке 38 представлено трехмерное графическое изображение расчетной модели в виде тонкостенной стеклянной сферы, помещенной в матрицу кубической формы, построенное в универсальном программном комплексе 3D- моделирования (Solid Works) [96].

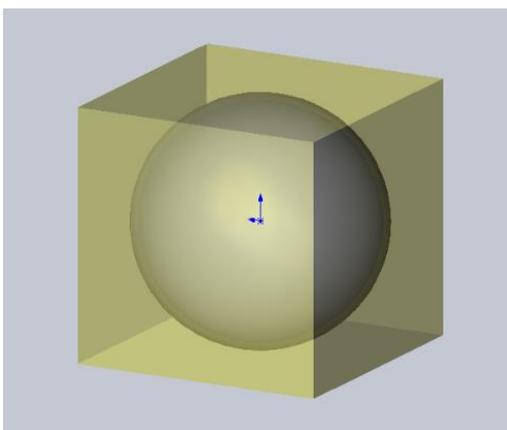


Рис.38 Общий вид расчетной модели

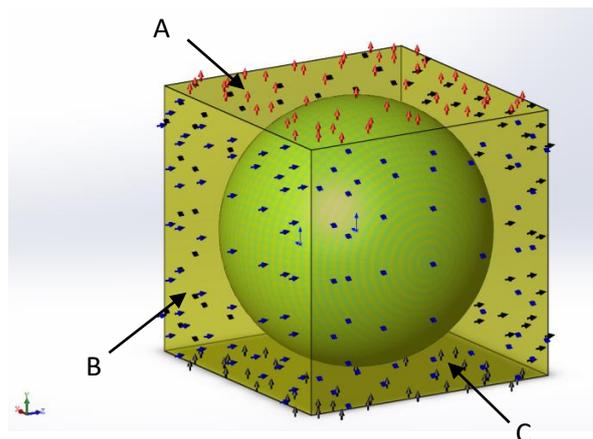


Рис.39 Расчетная модель с граничными условиями

Для расчетной модели были применены следующие граничные условия, которые графически изображены на рисунке 39:

- «глобальный контакт - связанные» - условие связи микросферы и полимерной матрицы [102]

- «невидимые» 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 мм вдоль оси  $y$ .

- на поверхности принадлежащей плоскости В приложена деформация в виде вынужденного смещения (сжатия) вдоль оси  $z$ .

- на поверхности принадлежащей плоскости С приложено вынужденное смещение вдоль оси  $x$ .

При данных граничных условиях используемый программный комплекс не имеет возможности автоматически просчитать ПД. Заложив в расчетную программу эти граничные условия, а также характеристики исходных материалов (табл. 13), можно рассчитать соответствующие усилия на всех поверхностях модели. Поэтому, поперечная деформация задавалась по аналогии с поверхностью «А». Так как в результате действия растягивающего усилия, ПД кубической модели происходит без какого-либо

механического воздействия в этом направлении, деформация подбиралась таким образом, чтобы эта поперечная сила равнялась нулю.

Таблица 13. Характеристики исходных компонентов

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

Далее производился автоматический расчет с использованием метода конечных элементов (рис. 40) и последующим выводом графического изображения деформированной модели (рис.41)[6, 8].

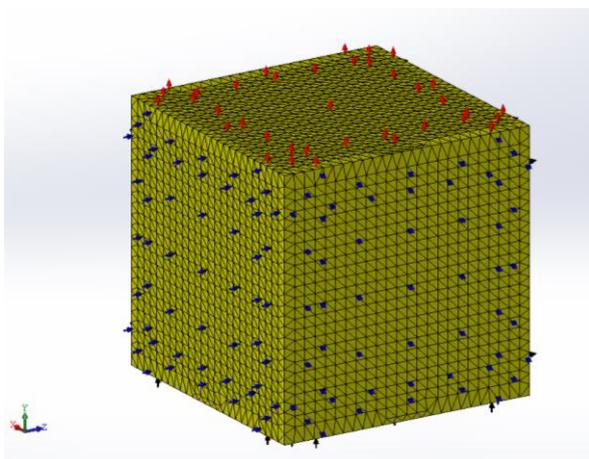


Рис. 40 Конечноэлементная модель с граничными условиями

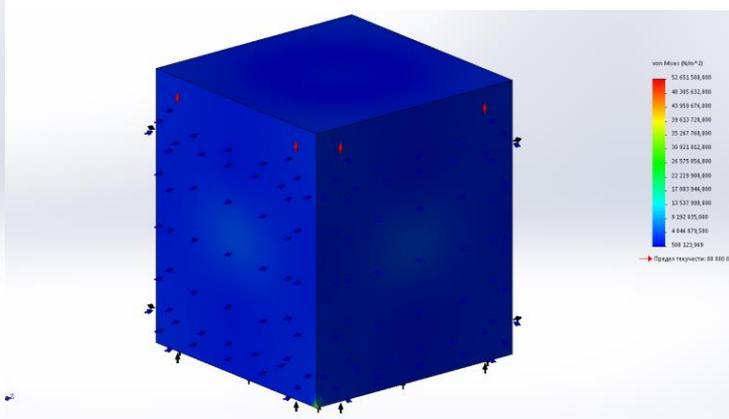


Рис. 41 Графическое изображение модели после произведенных расчетов

Рассмотрим процесс подбора необходимого значения поперечной деформации на данном примере:

Объемное наполнение микросферами – 50 %.

Толщина стенки микросферы – 1 мм.

Обозначим значение приложенной деформации –  $X$ , а значение результирующей силы на поверхности –  $Y$ . Так как рассматриваемая модель

симметрична, для поверхности В и С деформация будет одинаковой. Задаем два различных ее значения, производим расчет, как описано выше, и получаем значения результирующей силы для обеих поверхностей В и С. Таким образом находим две точки линейной зависимости. Составляем уравнение прямой проходящей через две точки. Для расчета условного коэффициента Пуассона необходимо дополнительно определить поперечную, а затем и относительную поперечную деформацию модели композита при её продольном растяжении.

$$\begin{aligned} X_1 &= 0.015835 \text{ мм} & X_2 &= 0.017857 \text{ мм} \\ Y_1 &= -130.96 \text{ Н} & Y_2 &= 346.5 \text{ Н} \\ (x - X_2) \times (Y_2 - Y_1) &= (y - Y_1) \times (X_2 - X_1) \end{aligned} \quad (27)$$

Так как необходимо найти значение приложенной деформации ( $x$ ) при нулевой результирующей силе ( $y$ ), приравниваем  $y$  к 0, и находим интересующий нас  $x = 0.0163896$  мм. Затем выполняем проверку, подставив данное значение деформации в граничные условия расчетной модели и получаем результирующую силу на поверхностях В и С равную нулю.

Таким образом, полученных данных уже достаточно для расчета коэффициента Пуассона.

В нашем случае продольная деформация в направлении оси X составляет:

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

Величина поперечной деформации определяется следующим образом:

$$\varepsilon_y = \frac{0.0163896}{60,93} = 0.00026899$$

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

$$\mu = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = \frac{0.00026899}{0.000820614} = 0.328 \quad (28)$$

При расчетах коэффициента Пуассона для остальных предложенных вариантов содержания микросфер, и вариации толщины стенки в целях удобства и, главное, увеличения скорости все действия проводились с четвертинкой расчетной модели. При переходе на четвертинку от рассматриваемой модели все граничные условия задаются аналогичным образом, за исключением точек, принадлежащих оси симметрии не рассеченной модели:

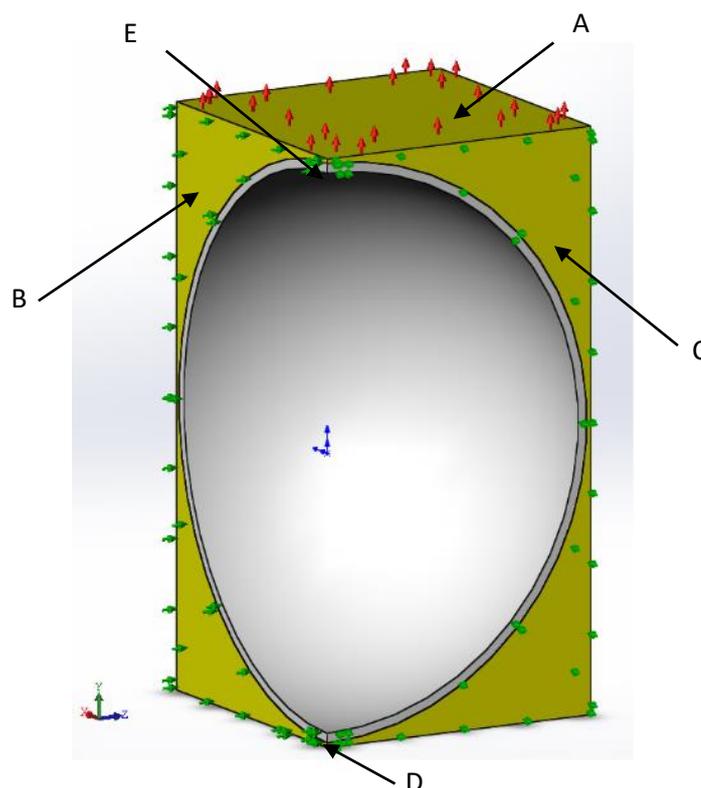


Рис. 42 Четверть расчетной модели с граничными условиями

- 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 мм вдоль оси у (зеленая ось).

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

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

- 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, вдоль оси z и вдоль оси y.

Далее, так же, производился автоматический расчет с использованием метода конечных элементов (рис. 43) и последующим выводом графического изображения деформированной модели (рис. 44)

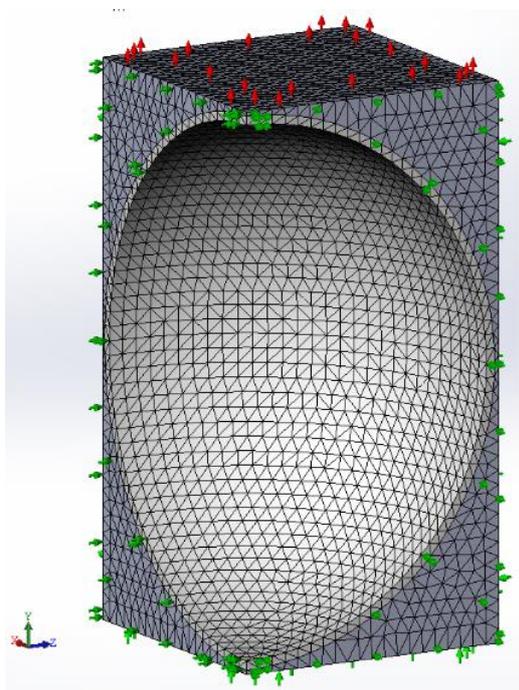


Рис. 43 Конечноэлементная модель с граничными условиями

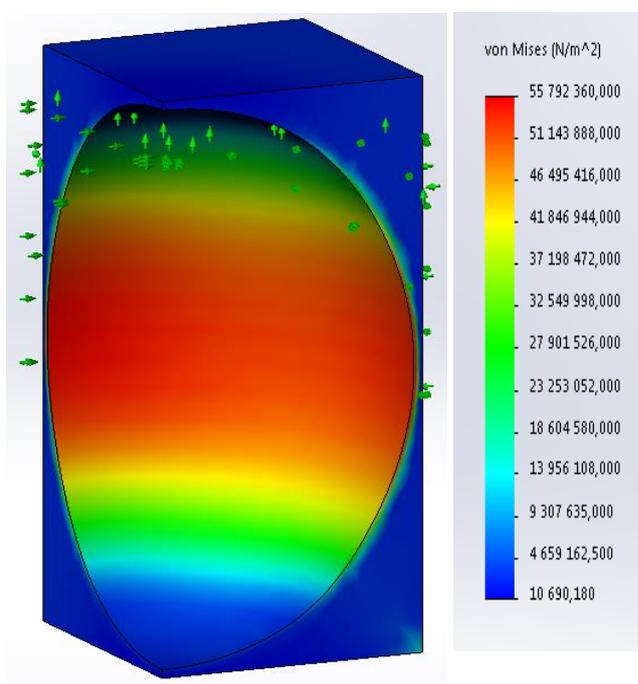


Рис. 44 Графическое изображение модели после произведенных расчетов

Процесс подбора необходимого значения поперечной деформации проходит аналогичным образом. Для подтверждения того, что переход на

четвертинку от исходной кубической модели никак не влияет на полученный результат, пример расчета проведем для материала с теми же характеристиками.

Объемное наполнение микросферами – 50 %.

Толщина стенки микросферы – 1 мм.

Обозначим значение приложенной деформации –  $X$ , а значение результирующей силы на поверхности –  $Y$ . Аналогично изложенному выше, задаем два различных значения деформации, и смотрим значения результирующей силы в этом же направлении. Таким образом находим две точки линейной зависимости. Составляем уравнение прямой проходящей через две точки.

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

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

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

Приравниваем  $y$  к 0, и находим интересующий нас  $x = 0.008199285$  мм.

Затем выполняем проверку, подставив данное значение в граничные условия расчетной модели.

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:

$$\mu = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = \frac{0.000269138}{0.000820614} = 0.328 \quad (29)$$

Таким образом, с точностью до третьего знака величина коэффициента Пуассона совпала с рассчитанной для целой (кубической) модели. Для остальных вариантов толщин стенки микросфер и содержания их в композите коэффициент Пуассона был рассчитан аналогичным образом.

Ниже приведена сводная таблица 14 с результатами расчёта условного коэффициента Пуассона для предложенной кубической модели, с различным коэффициентом наполнения и для различных вариантов толщин стенки микросферы.

Таблица 14. Результаты расчета коэффициента Пуассона предложенной модели

Коэффициент наполнения ПСМ, k	Толщина стенки t, мм	$E_{ст}$ , ГПа	$\mu_{ст}$	$E_{эп}$ , ГПа	$\mu_{эп}$	Относительная продольная деформация, $\cdot 10^{-4}$	Относительная поперечная деформация, $\cdot 10^{-4}$	$\mu$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

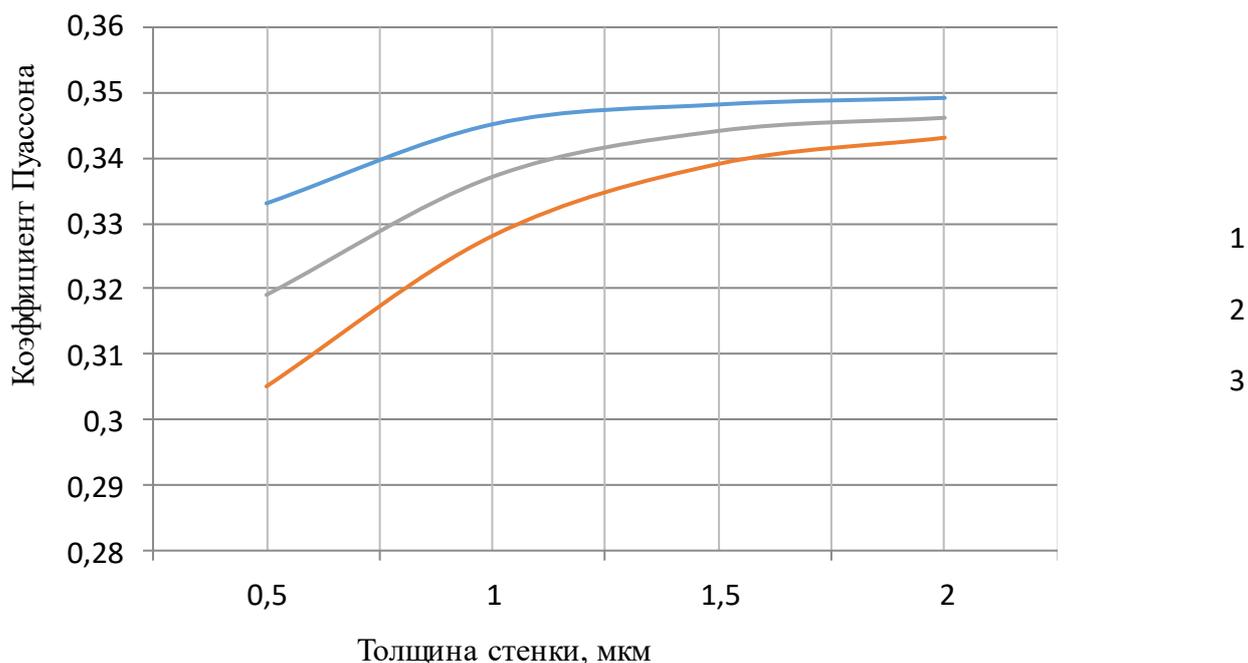


Рис. 45 Зависимость коэффициента Пуассона синтактового композита при растяжении от толщины стенки полых стеклянных микросфер:  
 1 – коэффициент наполнения 0,5; 2 – коэффициент наполнения 0,4;  
 3 – коэффициент наполнения 0,3. ЦВЕТ?

Исходя из полученных данных были построены зависимости (рис 45) вычисленного коэффициента Пуассона от толщины стенки микросфер для трех наполнений, рассмотренных для данной модели.

Как видно из представленных данных производная функции влияния толщины стенки полый микросферы на коэффициент Пуассона синтактового композита 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, 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. 46).

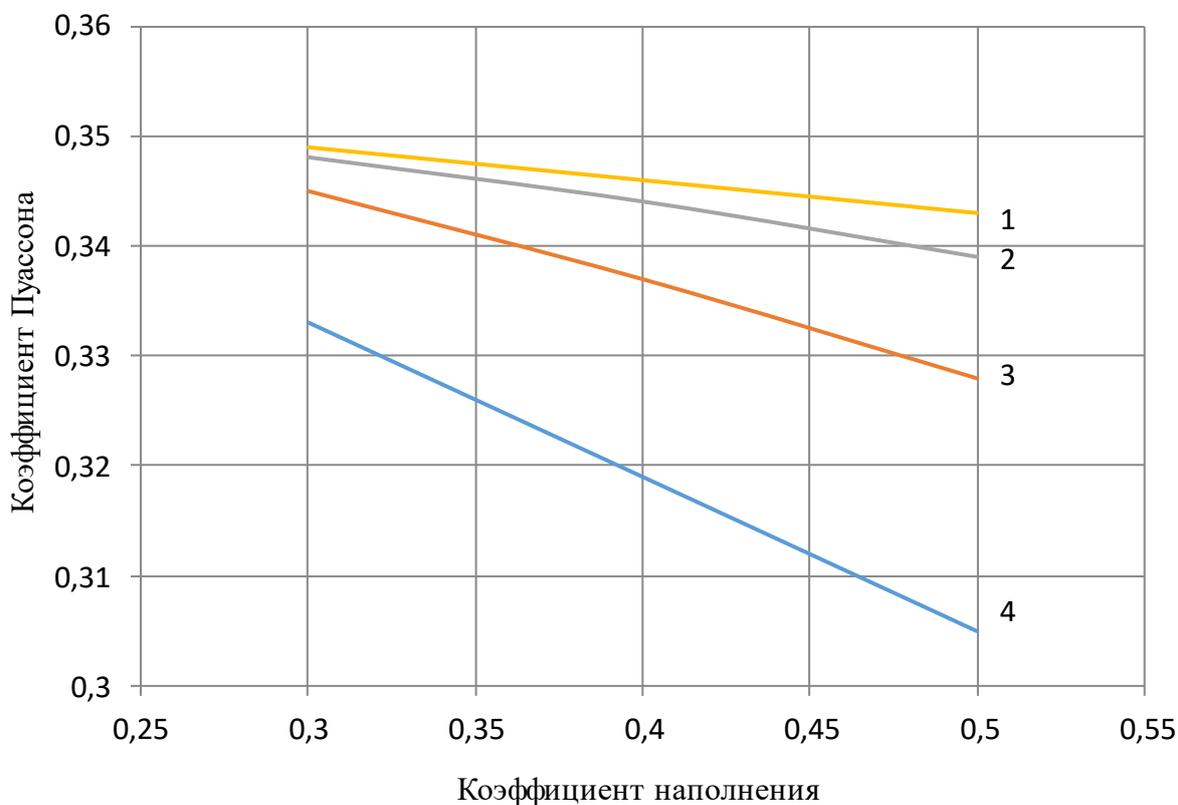


Рис. 46 Зависимость коэффициента Пуассона синтактового композита при растяжении от объемного содержания полых стеклянных микросфер:  
 1 – толщина стенки 2 мкм; 2 – толщина стенки 1,5 мкм;  
 3 – толщина стенки 1 мкм; 4 – толщина стенки 0,5 мкм.

Полученные результаты показывают, что коэффициент Пуассона уменьшается с ростом наполнения композита полыми стеклянными микросферами для всех рассмотренных толщин стенки. Следует отметить, что изменение коэффициента Пуассона в зависимости от наполнения композита полыми стеклянными микросферами носит линейный характер. Очевидно, что относительная толщина стенки влияет на степень изменения коэффициента Пуассона в зависимости от наполнения, что подтверждает изменение угла наклона построенных зависимостей.

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.

### 6.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

Для определения условного модуля упругости синтактового композита с различным наполнением полыми стеклянными микросферами была использована все та же кубическая модель (рис. 48,47)

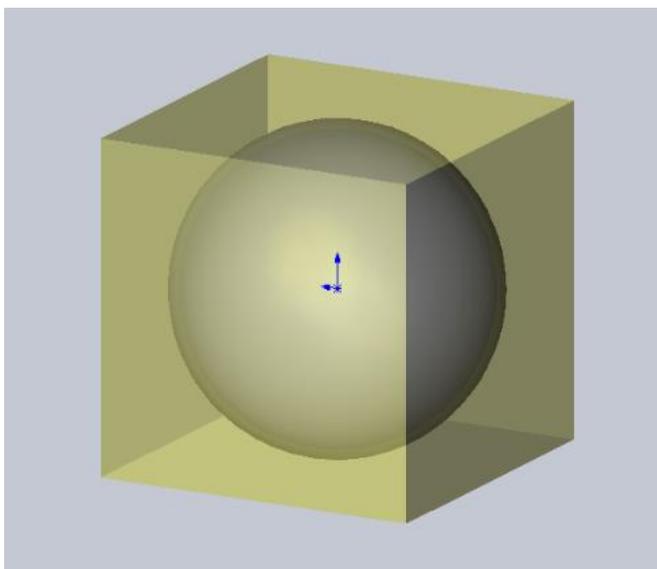


Рис. 47 Общий вид расчетной модели

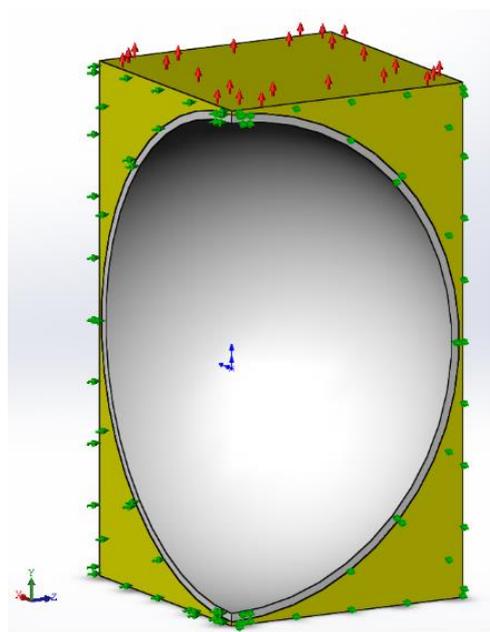


Рис. 48 Четверть расчетной модели с граничными условиями

Для нахождения модуля Юнга помимо относительной продольной деформации необходимо узнать результирующую силу (силу реакции) на поверхности «А» в направлении приложенного воздействия, то есть вдоль оси  $y$ .

Рассмотрим расчет модуля Юнга для того же примера:

Объемное наполнение микросферами – 50 %.

Толщина стенки микросфер – 1 мм.

По описанной выше методике находим значение поперечной деформации при которой результирующая сила на боковых поверхностях равна нулю ( $\chi=0.008199285$  мкм), а затем вносим полученные данные в граничные условия

Результирующая сила (сила реакции) 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.

В нашем случае относительная продольная деформация в направлении оси у составляет:

$$\varepsilon_x = \frac{0,05}{60,93} = 0.000820614$$

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

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_x} \tag{30}$$

$$\sigma = \frac{P}{S} = \frac{2226,6 \times 4}{60,93 \times 60,93} = \frac{8906,4}{3712,47} = 2,399053 \text{ МПа} \tag{31}$$

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

Для остальных вариантов содержания микросфер в композите модуль Юнга получен аналогичным образом, и представлен в сводной таблице 15

Таблица 15. Результаты расчета условного модуля упругости предложенной кубической модели.

Коэффициент наполнения ПСМ, k	Толщина стенки t, мм	$E_{ст}$ , ГПа	$\mu_{ст}$	$E_{эп}$ , ГПа	$\mu_{эп}$	Относительная продольная деформация, * $10^{-4}$	Сила реакции кубической модели, Н	Условный 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	0.6	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. 49) вычисленного условного модуля упругости от толщины стенки микросфер для трех наполнений, рассмотренных для данной кубической модели.

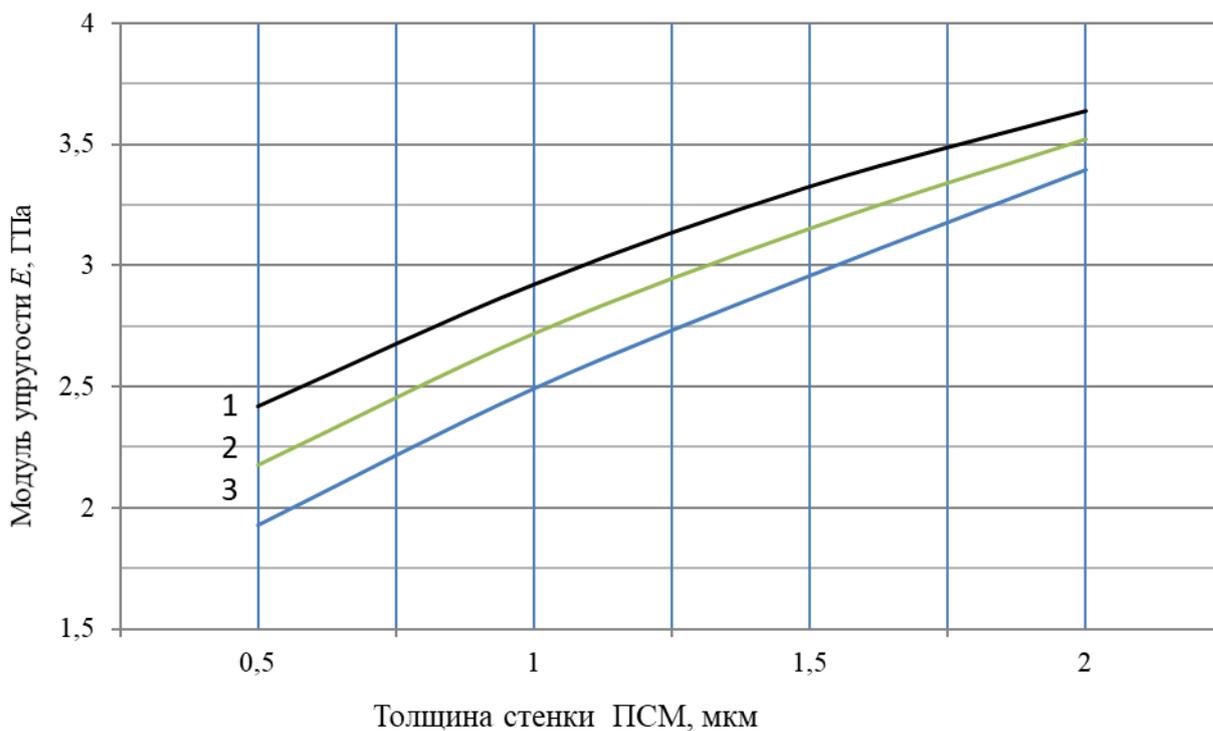


Рис. 49 Зависимость модуля упругости синтактового композита от толщины стенки ПСМ: 1 – коэффициент наполнения 0,5; 2 – коэффициент наполнения 0,4; 3 – коэффициент наполнения 0,3.

По представленным зависимостям на рисунке 49 видно, что степень влияния варьируемого параметра (толщина стенки микросферы) на отклик (условный модуль упругости) очень существенная. Даже незначительное увеличение толщины стенки приводит к весьма существенному изменению расчетных упругих характеристик модели синтактового композита. Однако это изменение не подчиняется линейному закону, а характер кривых, приведенных на рисунке 49, свидетельствует о том, что производная этих зависимостей плавно снижается по мере увеличения толщины стенки микросфер. Таким образом, можно констатировать, что по мере увеличения толщины стенки ПСМ, степень влияния этого фактора на упругие характеристики композита будет снижаться. Очевидно, что при определенной относительной толщине стенки микросфер кривая выйдет на плато и упругие характеристики композита перестанут изменяться.

По аналогии с коэффициентом Пуассона была так же построена зависимость условного модуля упругости от наполнения полыми стеклянными микросферами для различной толщины стенки, представленной в данной работе.

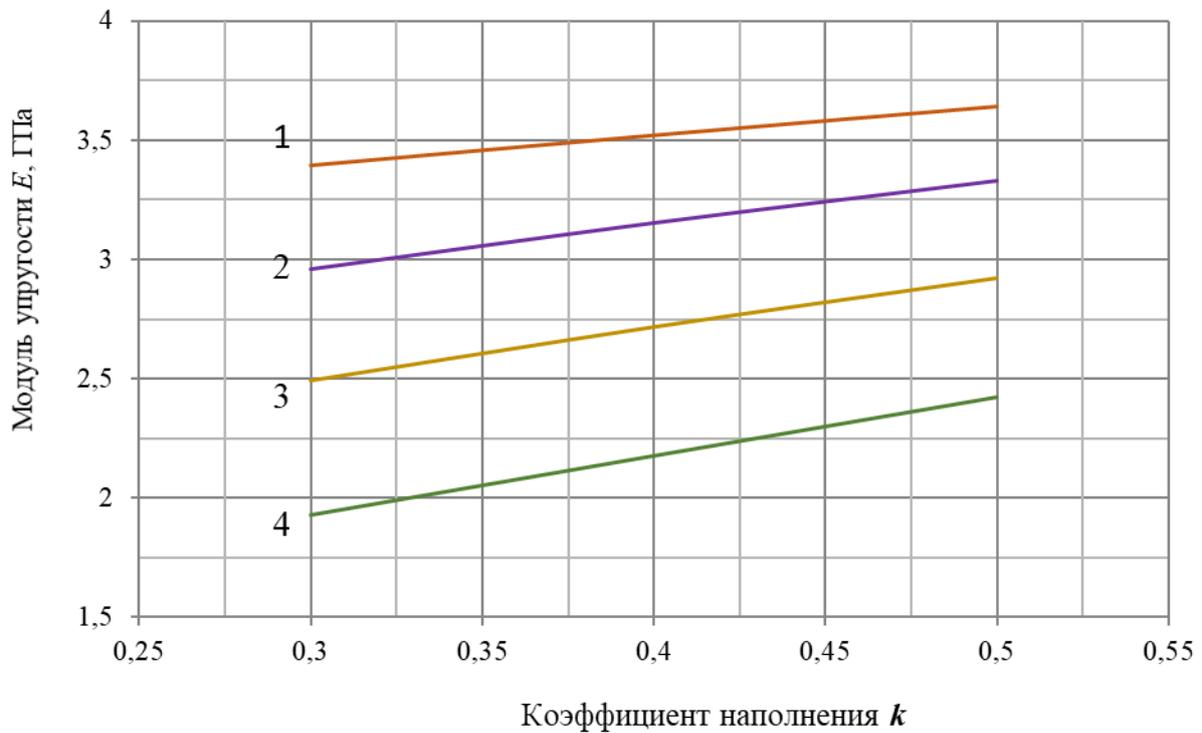


Рис. 50 Зависимость модуля упругости синтактового композита от объемного содержания ПСМ: 1 – толщина 2 мкм; 2 – толщина 1,5 мкм; 3 – толщина 1 мкм; 4 – толщина 0,5 мкм.

Из полученных теоретических результатов видно, что условный модуль упругости увеличивается линейно с ростом наполнения композита полыми стеклянными микросферами. Очевидно, что толщина стенки в меньшей степени влияет на скорость изменения модуля упругости в зависимости от наполнения нежели в случае с коэффициентом Пуассона, что отчетливо видно по изменению угла наклона построенных зависимостей (рис. 46).

Расчетные данные, приведенные в таблице 12 и на рисунке 50 показывают, что упругие характеристики синтактового композита определяются не только степенью его наполнения полыми стеклянными

микросферами, но и толщиной их стенки. Так, например, при одном и том же коэффициенте наполнения ( $k = 0,5$ ) расчетный условный модуль упругости композита на основе микросфер с толщиной стенки 2 мкм более чем на 20 % выше, чем при использовании микросфер с толщиной стенки 1 мкм (рис. 50).

#### **6.4 Анализ полученных результатов**

Ранее полученные экспериментальные зависимости упругих характеристик синтактового композита необходимо сравнить с результатами, полученными для данной теоретической модели. Например, сопоставить экспериментальные данные с теоретическими для модели в которой рассматриваются микросферы с толщиной стенки 1 мкм, так как это наиболее близкий показатель к толщине стенки полых стеклянных микросфер, используемых в эксперименте. Таким образом, на рисунке 51 представлены для сравнения три зависимости модуля упругости от наполнения композита полыми стеклянными микросферами: 1 – результаты теоретических расчетов для представленной ранее кубической модели в которой рассмотрены микросферы с толщиной стенки 1 мкм; 2 – экспериментальные данные модуля Юнга при испытании образцов на растяжение в разрывной машине; 3 – значения динамического модуля упругости, определенного резонансным методом.

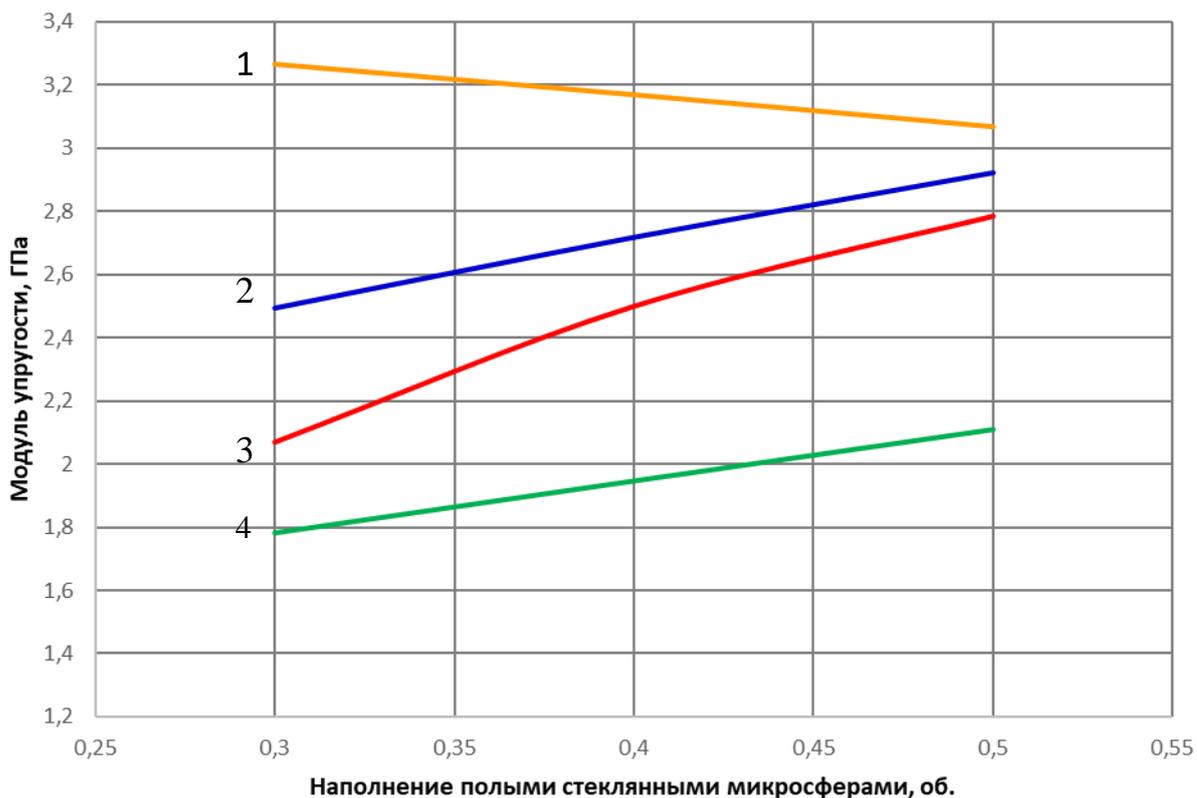


Рис. 51 Зависимость модуля упругости синтактового композита от объемного содержания полых стеклянных микросфер в композите:

- 1- динамический модуль упругости, рассчитанный по формуле (24) по первой гармонике. 2 – результаты теоретических расчетов для микросферс толщиной стенки 1мкм;  
 3 – экспериментальные данные модуля Юнга при квазистатическом растяжении;  
 4 – динамический модуль упругости, рассчитанный по эмпирической формуле (25).

Очевидно, что любая теоретическая модель синтактового композита не может в полной мере воспроизвести структуру и поведение реального материала. Прежде всего, это обусловлено тем, что практически невозможно изготовить композит, наполненный микросферами строго одного диаметра, с одинаковой толщиной стенки и равномерным их распределением в объеме синтактового материала.

Обращает на себя внимание то, что градиент изменения модуля упругости реального композита заметно больше, чем у значений, определенных расчетным путем и динамическим модулем определенным

методом частотного резонанса (значение производной этой линейной зависимости, линии тренда, равно 3,6 при средней толщине стенки сеянных микросфер около 0,9 мкм). Однако в целом результаты проведенных экспериментальных исследований при растяжении неплохо коррелируют с расчетами для рассмотренной кубической модели, особенно для композитов с коэффициентом наполнения 0,45 – 0,5. Значения же динамического модуля приближаются к экспериментальным данным модуля упругости при растяжении при небольших наполнениях композита полыми стеклянными микросферами.

По представленной экспериментальной зависимости модуля Юнга от наполнения композита полыми стеклянными микросферами при растяжении (данные которые брались за основу в исследованиях) представлял интерес получить формулу, описывающую данную кривую:

$$E = k * (9,42 - 7,3 * k) - 0,1 \text{ (ГПа)} \quad (32)$$

где  $k$ - коэффициент наполнения полыми стеклянными микросферами композита в относительных величинах.

Данная формула может быть использована для прогнозирования в первом приближении модуля Юнга синтактового композитного материала на основе полых стеклянных микросфер 2-й группы с плотностью 0.24 г/см<sup>3</sup> с идентичным распределением диаметров.

На рисунке 52 представлены две кривые, описывающие зависимость коэффициента Пуассона от наполнения синтактового композита полыми стеклянными микросферами: 1 – экспериментальные данные коэффициента Пуассона при испытании образцов на растяжение в разрывной машине; 2 – результаты теоретических расчетов коэффициента Пуассона для представленной ранее кубической модели в которой рассмотрены микросферы с толщиной стенки 1мкм. По тем же причинам, что и с модулем

упругости, теоретические данные представлены для модели в которой рассматриваются микросферы с толщиной стенки, именно, 1 мкм.

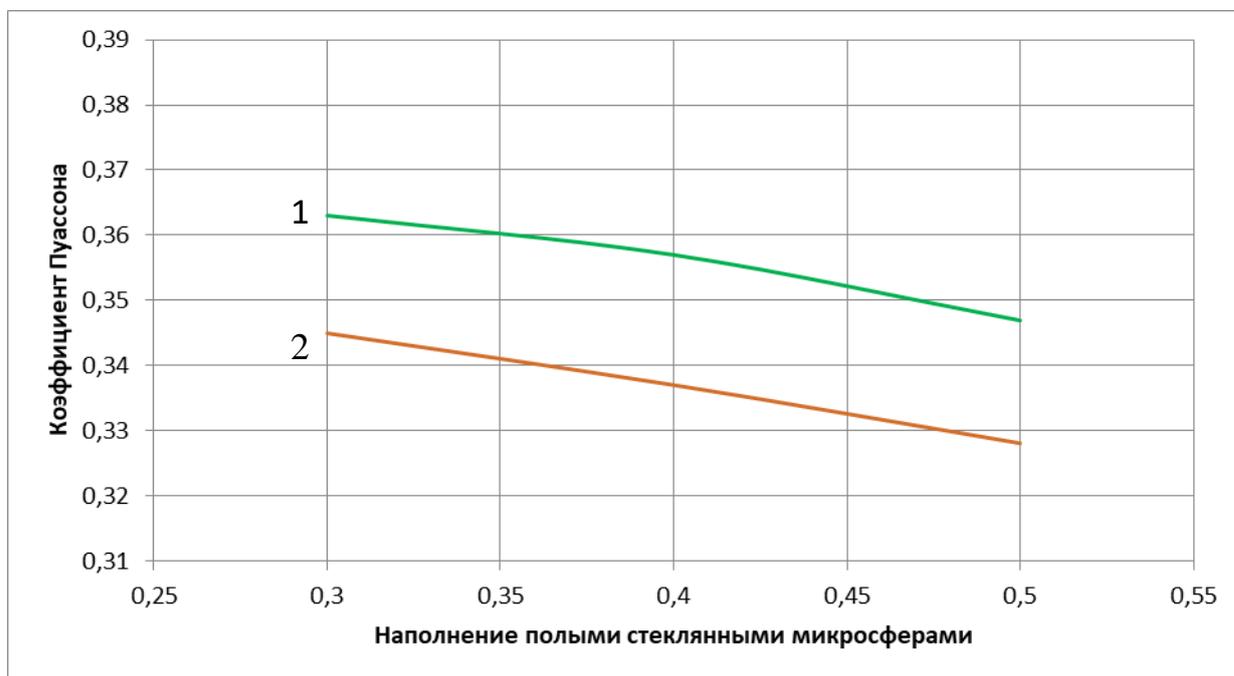


Рис. 52 Зависимость коэффициента Пуассона синтактового композита от объемного содержания полых стеклянных микросфер:

- 1 – экспериментальные данные коэффициента Пуассона при растяжении;  
 2 – результаты теоретических расчетов для синтактового композита, наполненного МС с толщиной стенки 1мкм.

Как видно из построенных кривых для коэффициента Пуассона полученного экспериментальным путем наблюдается зависимость аналогичная той, которая получена путем численного моделирования. Однако в этом случае, как и ожидалось, получили отрицательный градиент изменения расчетного и экспериментального коэффициента Пуассона синтактового материала по мере увеличения в нем объемного содержания полых стеклянных микросфер.

По представленной экспериментальной зависимости коэффициента Пуассона от наполнения композита полыми стеклянными микросферами при растяжении (данные, которые брались за основу в наших исследованиях) предлагается эмпирическая формула, описывающую данную кривую:

$$\nu = k * (0,1 - 0,2 * k) + 0,36 \quad (33)$$

где  $k$ - коэффициент наполнения полыми стеклянными микросферами композита в относительных величинах.

Данная формула может быть использована для прогнозирования в первом приближении коэффициента Пуассона синтактового композитного материала на основе полых стеклянных микросфер 2-й группы с плотностью 0.24 г/см<sup>3</sup> с идентичным распределением диаметров.

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 высокомодульной стеклянной компоненты (коэффициентом наполнения ПСМ) 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 полый 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 упругое изменение 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, содержащегося в нем высокомодульной стеклянной компоненты.

## Применение

Наша лаборатория совместно с РКК Энергия на протяжении уже более 10-ти лет занимается разработкой, а теперь уже изготовлением серийных изделий теплозащиты нового поколения для возвращаемого космического корабля «Орел». На рис.53 а и б представлены фрагменты лобовой и боковой частей теплозащиты.



а)



б)

Рис. 53 Серийные изделия теплозащиты нового поколения для возвращаемого космического корабля «Орел»

Данное ТЗП разрабатывалось на базе классического синтактового композита, в основе которого лежат полые стеклянные микросферы различной плотности, а, следовательно, и с различными геометрическими размерами, в зависимости от места расположения на ВА. Таким образом, интерес к данной работе был вызван практической необходимостью. Результаты данных исследований были переданы в РКК Энергию, и использовались конструкторами, проектирующими этот летательный аппарат.

## Основные результаты и выводы

- 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 синтактового композита, измеренных акустическим (резонансным) методом и методом

статического растяжения. Показано, что значения динамического модуля синтактового композита рассчитанные по классической формуле (24) не согласуются с экспериментальными данными при растяжении. Модуль синтактика снижается при увеличении наполнения МС до 70% в 1,141 раза по отношению к модулю упругости при 30%-ом наполнении. в формулу (24) входит плотность, которая в свою очередь может зависеть от двух практически не управляемых параметров: толщины стенки и радиуса микросферы. Т.е. вряд ли можно считать определенный резонансным методом модуль истинным модулем Юнга, определяемый как отношение  $d\sigma/d\varepsilon$  в квазистатических испытаниях, который призван отражать силовое воздействие на материал. По этой причине следует признать модуль, определяемый в квазистатических опытах, истинным модулем упругости [103].

7) Значения коэффициента Пуассона, полученные в моделировании несколько ниже экспериментальных данных, но в целом правильно отражают ход исследованных зависимостей.

### Список литературы

1. Seamark MJ., Use of syntactic foam for subsea buoyancy. Cell Polym 1991; 10(4): 308-21.
2. Hinves JB., Douglas CD. The development of a hybrid advanced composite-syntactic foam structural component for use in undersea vehicles. IEEE 1933; III-468-72.
3. Gupta N., Kishore, Woldesenbet E., Sankaran S. Studies on compressive failure features in syntactic foam material; J. Mater Sci 2001; 36(18):4485-19.
4. Huang JS., Gibson LJ. Elastic module of a composite of hollow spheres in a matrix. J Mech Phys solids; 1993; 41(1): 55-75.
5. Koopman M., Chawla K., Carlisle K., Gladysz G. Microstructural failure modes in three- phase glass syntactic foams. J. Meter Sci 2006; 41(13);4009-14.
6. M. Yazica, P. Fahr and A. Shukla, Development of a polymer based syntactic foam for high temperature applications, Acta Phys. Pol., A. 125 (2014) 526-528.
7. Gupta N., EZeltmann S., Shunmugasamy V.C. and Pinisetty D. Applications of polymer matrix syntactic foams, JOM; 66 (2014) 245-254.
8. Jize NN., Hiel C., Ishai O. In: RB. Deo, CR. Saff, editors. Mechanical performance of composite sandwich beams with syntactic foam cores. ASTM STP 1274; 1996. p. 125-38.
9. Trofimov A., Pleshkov L. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. Reinforced Plastics; July-August, 2006.
10. Гойхбарг В. Применение трехслойных конструкций в авиа-, судостроении и строительстве. ГПНТБ №9095-М, 1969. 16с.
11. А. Н. Трофимов, Л. В. Плешков, и др. Высокопрочные сэндвич-компози́ты на основе полых стеклянных микросфер. Композитный мир, № 4, 2011 (37), Reinforced Plastics 2006.
12. Franklin V., Alford R., Croft R., патент США №3030215, Hollow glass particles and method of producing the same, 1962 г

13. Чернышева Х.А. Применение трехслойных панелей «сэндвич» в различных отраслях промышленности. ВНИИСПВ 1971. 9с.
14. Прохоров Б.Ф., Кобелев В.Н. Трехслойные конструкции в судостроении. Судостроение, М., 1972. 344 с.
15. Александров А.Л., Бородин М.Я., Павлов В.В. Конструкции с заполнителями из пенопластов. Машиностроение. М., 1972. 211 с.
16. Абибов А.Л. Исследование в области изготовления трехслойных конструкций с легкими заполнителями. Машиностроение. М., 1964. 151 с.
17. Губенко А.Б. Клеевые трехслойные конструкции и основы технологии их изготовления. Тр.ЦНИИСК, 1963, т.24, с. 6-75.
18. Хоффман, Лайакопа. Перспективные материалы для оболочек топливных баков ракет. Вопросы ракетной техники. Теория и практика ракетостроения за рубежом. 1966, №9, с.17-35.
19. Epstein F., Hribar V.F., Smallen H. Where nonmetallic composites are used. metal Progress, 1967, v91, #83, p. 105-108.
20. Kennedy A.Y. The materials background to space technology- London. George Newnes, Ltd, 1964, p. 206.
21. Rosato D.V. Weighing and aircraft- market. Plastics world, 1967, vol.25, №9, p.52-57.
22. П.В. Шершак, В.А. Косарев, Д.Ю. Рябовол. Гибридные обшивки в сэндвич- конструкциях панелей пола летательных аппаратов, Авиационные материалы и технологии, №3(52), 2018, с. 35-41.
23. Сэндвич- панели как альтернатива классическим строительным материалам и оценка их конкурентоспособности, Вестник Белорусско-Российского университета, №3(48), 2015, с. 127-134.
24. Porfiri M., Gupta N. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites; Composites, Part 2 September; 2008; p.169.

25. Gupta N., Wjldesenbet T. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms; Cellul Plastics, 6; 2004; pp 461-480.
26. Горенберг А.Я., Иванова- Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Корохин Р.А., Солодилов В.И., Прочность синтактика при всестороннем сжатии, Сборник трудов XII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Олигомеры 2017, с. 128.
27. Серова Р.Ф., Хаев Т.Э., Ткач Е.В., Изучение свойств гипсовых систем с полыми стеклянными микросферами для реставрационных работ, Технические науки, №6, 2017 г., с. 80-85.
28. Орешкин Д.В., Полые стеклянные микросферы- эффективный наполнитель для цементных тампонажных растворов, Нефтяное хозяйство, 2004, с. 32-38.
29. Орешкин Д.В., Беляев К.В., Семенов В.С., Формирование структуры цементных растворов с полыми стеклянными микросферами, Вестник МГСУ, 2010, с.140-146.
30. Гринчук П., Акулич А., Чернухо Е., Стетюкевич Н., Хилько М., Покрытия с добавлением полых стеклянных микросфер, Наука и инновации, 11(177), 2017, с. 16-20.
31. Орешкин Д.В., Модифицированный цементный композиционный материал с полыми стеклянными микросферми, Диссертация, 1989.
32. Е.Ю. Аристова, В.А. Денисов, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев, С.А. Куликов, Н.В. Максимова, И.В. Пикулин, Г.А. Потемкин, С.А. Редюшев, Г.Ю. Самсонов, Ю.В. Скорочкин, Композиционные материалы с использованием полых микросфер, Авиационные материалы и технологии, №1 (50), 2018, с. 52-57.
33. Самороков В.Э., Зелинская Е.В. Использование микросфер в композиционных материалах, Вестник Иркутского государственного технического университета, №9(68), 2012, с. 201-205.

34. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Современные полимерные композиционные материалы и их применение, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, №5(часть 1), 2018, с.245-256.
35. Чухланов В.Ю., Алексеенко А.Н., Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве, Строительные материалы, №6, 2001, с. 26-27.
36. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические микросферы // Химическая промышленность за рубежом. Вып. 9. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – С. 14–65.
37. Будов В.В., Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология. Стекло и керамика, №7-8, 1994 г.
38. Будов В.В., Косяков А.В., Калыгин В.Г., Филипков Ф.М., Ишков А.Д., патент RU2059574C1, Способ получения полых стеклянных микросфер, 1996 г.
39. Черняшкина Я.И., Исследование влияния углеродных микросфер на свойства композиций на основе эпоксидиановой смолы, Международный студенческий научный вестник, №6, 2017 г.
40. Скорочкин Ю.В., Дрожжин В.С., Денисова В.А., Куваев М.Д., патент RU2394851C2, Шихта для изготовления низкоплотного материала для защиты приборов от механических воздействий и способа изготовления низкоплотного материала для защиты приборов от механических воздействий, 2010 г.
41. Нордин О., Ньюхольм К., патент UA94460C2, Термопластичные терморасширяющиеся микросферы, способ их получения, использования, водная суспензия, которая их содержит, и способ их получения, 2007 г.
42. Семейкин Е.С., Функциональные материалы на основе полимерных микросфер для каталитических, адсорбционных и биомедицинских приложений, диссертация, 2018 г.

43. Жданов Ю.В., Андержанов С.Р., Соснин В.А., Соснин А.В., Полимерные микросферы в эмульсионных взрывчатых веществах, Вестник Казанского технологического университета, Т-19, №19, 2016, с. 7-10.
44. Чудаев П.Н., Полимерные микросферы в качестве антистатических компонентов защитных слоев фотографических материалов, диссертация, 2011 г.
45. Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Физико- химические процессы получения зольных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы, Вестник Томского государственного архитектурно- строительного университета, №3, 2016 г., с. 139-145.
46. Зимакова Г.А., Солонина В.А., Зелиг М.П., Зольные механоактивированные микросферы- компонент высокоэффективных бетонов, Международный научно-исследовательский журнал, №12(54), 2016 г., с. 90-94.
47. А.Н. Трофимов, Л.В. Плешков, А.В. Байков, И.В. Стогова, Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер, Пластические массы, №11-12, 2020 г, с. 15-19.
48. Л.В. Плешков, А.Н. Трофимов, , А.В. Байков, А.А. Смирнов, Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств, Пластические массы, №1-2, 2021 г., с. 33-37.
49. 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.
50. 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.
51. Franklin V., Alford R., Croft R., патент США №3030215, Hollow glass particles and method of producing the same, 1962 г.
52. B. Ryan, B. Tardy: Handbook of Fillers and Reinforceemans for plastics. N-Y., Van Nostrand Reinhold Co. 1978. p 317.
53. L.C. Ehrenreich, H.C. Katz, J.V. Milewski: 33th Ann. Techn. Conf. Rein. Plast. Div.,SPI, Washington, 1978, S, 2-A.
54. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977, 304 с.
55. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия, 1974, 392 с.
56. Браутман Л. Разрушение и усталость. - М.: Мир, 1978, т.5, с. 483
57. Zkupin L.-Plast.hmoty a Kaucuk,1964,vol.1,N2,p.261-264.
58. Henderson C., патент США №3699050, The instant application relates to a product formed by the spray drying of an alkali borosilicate sol, which product is subsequently utilized as feed to a spherulizing furnace which produced hollow glass spheres of a diameter in a range from about 5 to 5000 microns, 1972 г.
- 59.E. Woldesenbet, N. Gupta H. Jerro Effect of microballoon radius ratio on syntactic foam sandwich composites. J Sandwich Struct Mater 2005\$ 7(2): p. 95 – 111
60. M. Porfiri, N. Gupta “Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filld composites” Composites^ Part 2 September, 2008, p.169
61. Bardella, F. Genna, On the elastic behavior of syntactic foams, University of Brescia, May 2000

62. Z. Chen, Z. Huang, Y. Qin, M. Shi, Q. Mei, M. Zhang Effect of glass microballoons size on compress strength of syntactic foams. *Advanced Materials Research* Vol.321 2011/ p. 7 -10
63. Жигалов В.Г., Реусова Л.А., патент RU2178336C2, Способ получения полых микросфер на распылительно- сушильной установке, 2002 г.
64. Дрожжин, В. С. Процессы образования, ресурсы и основные свойства полых микросфер в золах-уноса тепловых электростанций, диссертация Саров, 2007 г.
65. Перовская К.А., Микросферические наполнители для пластмасс, 12- я международная студенческая научная конференция, 2020 г.
66. Смирнов Ю.Н. Основы технологии полимерных композиционных материалов: Учебно-методическая разработка. Часть 1. Тверь: ТГТУ, 2008. 112 с
67. M. Narkis, M. Paterman, and S. Kenig, *J. Cell Plast.* 16, p. 326, 1980.
68. W. J. Farrisey and K.W. Rausch, Jr., 31 st. ANTEC. SPI, Sec. 21-F, p. 1, 1976.
69. P.B. Rand, *J. Cell Plast*, 9, p.130, 1973.
70. S.T. Benton and C.R. Schmitt, *Carbon*, 10, p. 185, 1972.
71. M. Narkis, M. Gerchovich, M. Puterman, and S. Kenig, *J. Cell Plast*, 18, p.230, 1982.
72. H.L. Price and J.B. Nelson, *J. Compos. Mater.*, 10, p.314, 1976.
73. C.R. Thomas, *Mater. Sci. Eng.*, 12, p. 219, 1973.
74. O. Ishai and L. J. Cohen, *Inter J. Mech. Sci.*, 9, p. 539, 1967.
75. L.J. Cohen and O. Ishai, *J. Compos. Mater.*, 1, p. 390, 1967.
76. T.B. Lewis and L.E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, p. 1449, 1970.
77. Писаренко Г.С., Амелянович К.К., Козуб Ю.И., Прочные оболочки из силикатных материалов, Киев, Наук. думка, с. 462, 1989 г.
78. Чурсова Л.В., Соколов И.И., Лукина А.И., Разработка полимерных синтактных и пеноматериалов нового поколения с повышенными

- эксплуатационными характеристиками, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2017, Т- 60, Вып. 2, с. 67–73.
79. Захаров Д.С., Чухланов В.Ю., Изучение свойств синтактных пенопластов на основе полых углеродных микросфер и модифицированного олигопипериленистирола, 5-я международная студенческая научная конференция «Студенческий научный форум», 2013.
80. Чухланов В.Ю., Митрофанов А.Д., Мамонтов В.М., Шарафанов В.Т., патент SU 1781241A1, Способ получения термостойкого синтактового композита, 1992 г.
81. Горев Ю.А., Ладэ О.И., патент RU 2489264C1, Конструкционный материал на основе синтактного пенопласта, способ его получения и способ получения композиционного материала на основе указанного конструкционного материала, 2011 г.
82. Stephen E., Yalcin B. Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds; 2015; 478.
83. Асланова М.С., Колесов Ю.И. Стекланные волокна, 1979 г.
84. Корольков Н.В., Связующие для стеклопластиков, 1975 г.
85. Капранов Б.И., Калиниченко А.Н., Определение скорости распространения звука в металлических и неметаллических материалах. Методические указания, 2018 г, с. 8.
86. Тимошенко С.П., Янг Д.Х., Уивер У., Колебания в инженерном деле, 1967 г., с. 444.
87. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970, 482 с.
88. А.Я. Гольдман, А.Л. Рабинович. Механика полимеров, 1966, № 2, с. 214.
89. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов И.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б. Обобщённые параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками. Пластические массы, 2012, № 5, с. 52-57.

90. Мельниченко Г.И. Устойчивость сферической оболочки под действием локальных нагрузок; Сопротивление материалов и теория сооружений; Сб. статей. – Киев; 1974. - Вып. 23; 56 - 61.
91. Мемарианфард Х., Турусов Р.А. Численные и экспериментальные исследования монолитности толстостенной анизотропной оболочки; Вестник МГУ, 2016; 36-45.
92. Вольмир А. С. Гибкие пластинки и оболочки; 1956; 419.
93. Gupta N., Woldesenbet E., Kishore. Compress fracture feature of syntactic foams-microscopic examination. J. Meter Sci 2002; 37; 3199-209.
94. Bardella L, Genna F. On the elastic behavior of syntactic foams, Solids and structures 2001; 38; 7235-7260.
95. Ruoxuan H., Peifeng L. Elastic behavior and failure mechanism in epoxy syntactic foams: The effect of glass microballoon volume fractions. Composites, Part B 2015; 78; 401-408.
96. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике; М.: Мир, 1975; 420 с.
97. 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 (Web of Science)
98. Корохин Р.А., Куперман А.М., Солодилов В.И., Байков А.В. Сжатие композитов на основе эпоксидной смолы, наполненной стеклянными микросферами// Сборник трудов 15-й ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва, февраль 2014 г.
99. Куперман А.М., Корохин Р.А., Солодилов В.И., Байков А.В. Методы определения упруго- прочностных характеристик при сдвиге синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер, соединенных эпоксидным связующим// Сборник трудов 15-й ежегодной научной

конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва, февраль 2014 г.

100. 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 (Scopus)
101. 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
102. Турусов Р. А. Адгезионная механика. – М.: изд-во НИУ МГСУ, 2015, 230 с.
103. Гуревич Г.И. Деформируемость сред и распространение сейсмических волн. М., Наука, 1972, 484 с.