ISSN 1561-8331 (Print) ISSN 2524-2342 (Online)

# ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 678.021 https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66

Поступила в редакцию 16.09.2022 Received 16.09.2022

## А. Н. Трофимов<sup>2</sup>, И. Д. Симонов-Емельянов<sup>1</sup>, С. И. Шалгунов<sup>2</sup>, В. И. Соколов<sup>2</sup>, К. И. Харламова<sup>1</sup>, Е. Р. Дергунова<sup>1</sup>, А. А. Пыхтин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия <sup>2</sup>АО «НПО Стеклопластик», Солнечногорск, Россия

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ

Аннотация. В настоящее время для получения легких полимерных композиционных материалов (КМ) с высокими прочностными характеристиками в качестве наполнителей используют полые микросферы различной природы (стекло, кварц, полимер и т. д.). Исследовали упаковки полых стеклянных микросфер разных марок (производства АО «НПО Стеклопластик») различными методами, описана дисперсная структура с помощью модели обобщенных параметров, произведена классификация легких дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по структурному принципу, рассчитаны обобщенные и приведенные параметры, спроектированы структуры, составы легких КМ на полимерных матрицах различной природы.

**Ключевые слова:** обобщенные и приведенные параметры, максимальное содержание наполнителя, полые стеклянные микросферы, кривые уплотнения, маслоемкость, олигомероемкость, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы

Для цитирования. Характеристики полых стеклянных микросфер и проектирование легких полимерных композиционных материалов различного состава и дисперсной структуры / А. Н. Трофимов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 56–66. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66

A. N. Trofimov<sup>2</sup>, I. D. Simonov-Emelyanov<sup>1</sup>, S. I. Shalgunov<sup>2</sup>, V. I. Sokolov<sup>2</sup>, K. I. Kharlamova<sup>1</sup>, E. R. Dergunova<sup>1</sup>, A. A. Pykhtin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov), Moscow, Russia <sup>2</sup>JSC «SIO Stekloplastik», Solnechnogorsk, Russia

### CHARACTERISTICS OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES AND DESIGN OF LIGHT POLYMER COMPOSITE MATERIALS OF DIFFERENT COMPOSITION AND DISPERSED STRUCTURE

**Abstract.** Currently, to obtain light polymer composite materials with high strength characteristics, hollow microspheres of various nature (glass, quartz, polymer, etc.) are used as fillers. Hollow glass microspheres of different grades (manufactured by JSC «SIO Stekloplastik») were studied by various methods, the disperse structure was described using the generalized parameters model, the light dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) were classified according to the structural principle, generalized and reduced parameters were calculated, and the structure, compositions of light CMs on polymer matrices of various nature were designed.

Keywords: generalized and reduced parameters, maximum filler content, hollow glass microspheres, compaction curves, oil absorption, oligomeric capacity, dispersion-filled polymer composite material

For citation. Trofimov A. N., Simonov-Emelyanov I. D., Shalgunov S. I., Sokolov V. I., Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Pykhtin A. A. Characteristics of hollow glass microspheres and design of light polymer composite materials of different composition and dispersed structure. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 56–66 (in Russian). https://doi. org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-56-66

Введение. Легкие высокомодульные полимерные композиционные материалы получают при введении в полимерные матрицы полых сферических наполнителей разной природы (металл, керамика, полимер). Большой марочный ассортимент полых стеклянных микросфер (ПСМС) выпускает АО «НПО Стеклопластик», основные характеристики которых приведены в работах [1–5]. По своим характеристикам ПСМС превосходят зарубежные аналоги. Свойства полых стеклянных сфер, их плотность, прочность, модуль упругости в основном зависят от состава стекла, диаметра частиц, толщины оболочки и гранулометрии наполнителя.

Большое распространение полые микросферы получили при создании легких дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе олигомеров различной природы. На основе эпоксидных олигомеров и полых стеклянных микросфер создан новый вид наполненных материалов «Синлей», которые по прочности, модулю упругости при сжатии, прочности и модулю упругости при сдвиге в 2–2,5 раза превосходят пенопласты при равной плотности (400 кг/м<sup>3</sup>) [6]. Нашли также применение ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами на основе термопластичных полимерных матриц [7, 8]. Однако представленные работы по исследованию свойств полимерных композиционных материалов с полыми сферическими наполнителями не позволяют на количественном уровне проектировать и описывать их структуры и составы, а также находить связь типа и параметров дисперсной структуры со свойствами. При введении дисперсного наполнителя в ДНПКМ нельзя ограничиваться только его содержанием, как делает большинство исследователей, необходимо учитывать форму, размер, упаковку и распределение частиц по размерам.

В работах по структурообразованию в дисперсных системах [9–11] показано, что создание ДНПКМ начинается с проектирования их дисперсной структуры с использованием обобщенной модели и классификации по типу структуры. В этом случае дисперсная система описывается в обобщенных и приведенных параметрах, которые включают рассмотрение основных параметров дисперсной фазы (форма, размер, упаковка, гранулометрия, содержание), создающую гетерогенность в ДНПКМ и полимерную матрицу ( $\phi_n$ ) в виде трех функциональных элементов структуры – обобщенные параметры  $\Theta$ , *B* и *M* ( $\phi_n = \Theta + B + M$ ;  $\phi_n + \phi_h = 1$  или ( $\Theta + B + M$ ) +  $\phi_h = 1$ ).

В работе [12] предложена обобщенная модель структуры в обобщенных и приведенных параметрах и классификация ДНПКМ по структурному принципу (обобщенный параметр  $\Theta$ , об. д.): разбавленные (PC), низконаполненные (HHC), средненаполненные (CHC-1 и CHC-2) и высоконаполненные (BHC). Классификация ДНПКМ позволяет на количественном уровне по обобщенному параметру  $\Theta$  ( $\Theta$ , об. д. – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами в ДНПКМ) проектировать для конкретного наполнителя тип структуры и рассчитывать содержание дисперсной фазы ( $\phi_{\rm H}$ ) при известной плотности упаковки ( $k_{\rm yn}$ ) и максимальном содержании дисперсной фазы (параметр  $\phi_m$ ).

Цель настоящей работы – исследование упаковки полых стеклянных микросфер разных марок (АО «НПО Стеклопластик») различными методами, описание дисперсной структуры с помощью обобщенной модели, классификация легких ДНПКМ по структурному принципу, расчет обобщенных и приведенных параметров и проектирование структуры, составов легких композиционных материалов на полимерных матрицах разной природы.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали полые стеклянные микросферы (ПСМС) различных марок с разной плотностью, толщиной стенки, распределением частиц по размерам, которые выпускаются по ТУ 6-48-91-92 на АО «НПО Стеклопластик». В табл. 1 представлены данные по комплексу свойств ПСМС согласно номенклатуре АО «НПО Стеклопластик».

Для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры и классификации дисперсных систем необходимы данные по упаковке и максимальному содержанию дисперсного наполнителя в ДНПКМ (параметр  $\varphi_m$ ) [10]. В технической документации на ПСМС эти характеристики отсутствуют, что не позволяет проводить расчеты и проектировать составы ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами. Теоретически для идеальных сферических частиц одного размера параметр  $\varphi_m$  можно связать с коэффициентом упаковки в объеме ( $k_{yn} \approx 0,637-0,68$ ) и типом решетки [12]. Учитывая распределение полых стеклянных микросфер по размерам,

V	Стеклянные полые стеклосферы (марки)							
характеристики стеклянных полых микросфер	МС-В-1л	МС-ВП- А9(1л)	МС-ВП-А9 (2л)	МС-В-2л	МС-ВП- А9(3)	МС-ВП- А9(4)	МС-ВП- А9(5)	
Истинная плотность, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup> (ГОСТ 18995.1-73)	0,2	0,233	0,244	0,25	0,287	0,3	0,42	
Насыпная плотность, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup> (ГОСТ 11035.1-93)	0,13	0,13	0,15	0,12	0,17	0,22	0,23	
Истинная плотность стеклянной оболочки микросфер,10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	
Форма частиц	Сфери- ческая	Сфери- ческая	Сфери- ческая	Сфери- ческая	Сфери- ческая	Сфери- ческая	Сфери- ческая	
Коэффициент формы частиц, $k_{e}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Средний диаметр частиц, мкм	50	50	50	50	45	40	40	
Параметр <i>ф<sub>m</sub></i> , об. д. по кривой уплотнения	0,63	0,6	0,62	0,62	0,62	0,63	0,62	
Прочность полых микросфер (10 % уровень разрушения), не менее, МПа ГОСТ Р 57963-2017	_	2,943	4,903	_	7,845	11,278	14,71	
Содержание влаги, не более, % (ГОСТ Р 57964-2017)	_	0,5	0,3	_	0,3	0,3	0,3	

### Таблица 1. Характеристики полых стеклянных микросфер T a b l e 1. Characteristics of hollow glass microspheres

их плотность, толщину стенки, состояние поверхности частиц и т.д., параметр  $\phi_m$  для реальных дисперсных наполнителей можно определить с большой достоверностью экспериментально по известным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, пористости ДНПКМ (метод трех концентраций), а также маслоемкости и олигомероемкости [13, 14].

В работах [1–5] приведены данные о размерах, а также кривые распределения полых стеклянных микросфер по размерам для всех марок, выпускаемых в АО «НПО Стеклопластик». Для частиц наполнителя с шарообразной формой с диаметром частиц более ~ 50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр  $\phi_m$  достаточно просто определить по данным насыпной и истинной плотности ( $\rho_{\text{нас}}$ ) с использованием ГОСТ 11035.1-93:

$$\varphi_m = \rho_{\text{Hac}} / p_{\text{HCT}} , \qquad (1)$$

где  $p_{\rm ист}$  – истинная плотность наполнителя.

Однако следует отметить, что легкие полые стеклянные сферы в определенной степени склонны к агломерации и это необходимо учитывать при нахождении параметра  $\varphi_m$  по данным насыпной плотности. Значение параметра  $\varphi_m$  ПСМС разных марок можно оценить по их уплотнению под давлением в области разрушения арочных структур и начала разрушения оболочек [15]. По кривым уплотнения можно определить максимальную упаковку ( $\varphi_m$ ) частиц ПСМС и значение критического давления ( $P_{\rm kp}$ ), при котором они начинают разрушаться. На рис. 1 и 2 приведены кривые уплотнения ПСМС с разной плотностью под давлением.

Значение параметра  $\varphi_m$  для ПСМС разных марок фиксируется при критическом давлении  $P_{\rm kp}$  (табл. 2). Для всех марок ПСМС (с разной плотностью) характерна линейная зависимость изменения кажущейся плотности и упаковки частиц от давления. На кривой уплотнения ПСМС под давлением четко проявляется перегиб по давлению ( $P_{\rm kp}$ ), при котором полые стеклянные микросферы начинают разрушаться. С повышением значения истинной плотности ПСМС  $P_{\rm kp}$  линейно возрастает (рис. 2, *b*).

В табл. 2 приведены характеристики полых стеклянных микросфер разных марок и плотности, полученные по данным их уплотнения под давлением.



Рис. 1. Кривые уплотнения полых стеклянных микросфер марки МС-В-1л с плотностью 0,215 г/см<sup>3</sup> (*a*) и марки МС-ВП-А9 с плотностью 0,287 г/см<sup>3</sup> (*b*)





Рис. 2. Кривая уплотнения полых стеклянных микросфер марки МС-ВЛ-А9 с плотностью 0,39 г/см<sup>3</sup> (a) и зависимость  $P_{\rm кp}$  от плотности полых стеклянных микросфер (b)

Fig. 2. Compaction curve of hollow glass microspheres of MS-VL-A9 grade with a density of 0.39 g/cm<sup>3</sup> (a) and the dependence of  $P_{cr}$  on the density of hollow glass microspheres (b)

Марка ПСМС	Средний размер частиц ПСМС, мкм	Истинная плотность ПСМС, г/см <sup>3</sup>	Плотность ПСМС до уплотнения, г/см <sup>3</sup>	Параметр ф <sub>т</sub> , об. д.	Давление критическое, МПа
МС-В-1л	50	0,215	0,60	0,63	0,90
МС-ВП-А9 1л	50	0,233	0,57	0,60	1,0
МС-ВП-А9 2л	50	0,244	0,60	0,62	1,5
МС-В-2л	50	0,25	0,61	0,62	1,6
МС-ВП-А9 (3 группа)	45	0,287	0,60	0,62	2,1
МС-ВП-А9 (4 группа)	40	0,3	0,57	0,63	3,2
МС-ВП-А9 (5 группа)	40	0,36	0,58	0,63	2,15
Среднее значение	0,62				

Таблица2. Характеристики полых стеклянных микросфер разных марок по данным уплотнения под давлением

T a b l e 2. Characteristics of hollow	glass microspheres of different g	grades according to	pressure sealing data
	<b>S</b>		

В расчетах при проектировании составов ДНПКМ можно принять для полых стеклянных микросфер всех марок параметр  $\varphi_m \approx 0,62$  об. д. (от 0,60 до 0,63 об. д.) и все исследуемые частицы ПСМС можно отнести к разряду крупных частиц. При получении лаков и красок для определения параметров порошковых наполнителей [13] предложена новая методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя  $\varphi_m$  по маслоемкости. В отличие от ГОСТ 21119.8–75 в качестве критерия по маслоемкости рекомендовано использовать минимальный объем льняного масла необходимый и достаточный для формирования монолитного шара из дисперсных частиц наполнителя.

Для создания ДНПКМ с ПСМС в качестве компонента связующего часто используются жидкие низковязкие олигомеры, которые были предложены для замены льняного масла при определении маслоемкости и параметра  $\varphi_m$  [16]. Замена льняного масла на жидкий низковязкий олигомер (олигомероемкость) позволил приблизить формируемую дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов [13].

По данным олигомероемкости (Y) можно рассчитать значение параметра  $\phi_m$  для дисперсных наполнителей (ПСМС):

в объемных долях – 
$$\phi_m = \frac{100\rho_{on}}{Y\rho_{\rm H} + 100\rho_{on}}$$
 [об. д.], (2)

в массовых долях – 
$$\phi_m = \frac{100}{Y + 100}$$
 [мас. д.]. (3)

Аналогично рассчитаны значения параметра  $\varphi_m$  по маслоемкости (X) для исследуемых ПСМС разных марок. Метод определения параметра  $\varphi_m$  для ПСМС по пористости ДНПКМ при трех концентрациях, который используется в основном при создании композиционных материалов на термопластичной матрице, в данной работе не использовали, так как возможно разрушение полых частиц в процессе смешения. В табл. 3 представлены сводные данные по значениям параметра  $\varphi_m$  для ПСМС с разной плотностью, определенные по четырем разным методикам.

Анализ данных табл. 3 показал, что для крупных полых стеклянных сфер с диаметром более 50 мкм, для определения значения параметра  $\phi_m$  можно использовать методику по насыпной плотности и уплотнение под давлением. Надежные результаты удается получать для частиц разных размеров, включая и наночастицы, методами масло- и олигомероемкости, которые не требуют больших материальных и временных затрат.

Таким образом, по предлагаемым методикам можно получать надежные данные по значению максимального содержания (параметр  $\varphi_m$ ) для ПСМС разных марок в ДНПКМ с минимальными затратами времени и ресурсов методами, которые практически доступны на любом промышленном предприятии. Следует отметить, что значение параметра  $\varphi_m$ , полученное в результате эксперимента для реального наполнителя учитывает форму, размер, упаковку, состояние поверхности частиц, распределение частиц по размерам и их максимальное содержание в монолитных ДНПКМ.

Мариа ПСМС	Средний диаметр, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Значения параметра ф <sub>m</sub> , об. д. для полых стеклянных микросфер разных марок, полученные по различным методикам				
марка пеме		ρ <sub>ист</sub>	$\rho_{\text{hac}}$	по кривой уплотнения	по масло- емкости	по олигомеро- емкости	среднее значение ф <sub><i>m</i></sub> , об. д.	
МС-В-1л	50	0,215	0,13	0,63	0,63	0,63	0,63	
МС-ВП-А9 1л*	50	0,233	0,13	0,60	0,60	0,58	0,59	
МС-ВП-А9 2л*	50	0,244	0,15	0,62	0,63	0,63	0,63	
МС-В 2л	50	0,25	0,15	0,62	0,62	0,60	0,61	
МС-ВП-А9(3)*	45	0,287	0,17	0,62	0,60	0,60	0,61	
МС-ВП-А9 4 группа *	40	0,3	0,22	0,63	0,63	0,64	0,63	
МС-ВП-А9 5 группа*	40	0,36	0,20	0,63	0,62	0,62	0,62	
Среднее значение параметра $\phi_m$ , об. д.				0,62	0,62	0,61	0,62	

Таблица 3. Значения параметра <i>ф<sub>m</sub></i> для ПСМС разных марок
T a ble 3. Values of $\varphi_m$ for different grades of HGMS

Примечание. \*Микросферы аппретированы ү-аминопропилтриэтоксиланом.

Проектирование составов легких ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) с использованием экспериментальных данных по параметру  $\phi_m$  приводится ниже.

По значению параметра  $\phi_m$  для ПСМС можно рассчитать обобщенные ( $\Theta$ , В и М) и приведенные ( $a_{cp}/d$ ,  $\Theta/B$  и  $\Theta/S_{\mu}$ ) параметры дисперсной структуры ДНПКМ, провести их классификацию и связать свойства материала с типом и обобщенными, и приведенными параметрами структуры [9–12]. По известной формуле можно рассчитать обобщенный параметр  $\Theta$  для ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_H) / \varphi_m, \text{ of. } \mathfrak{A}.$$
<sup>(4)</sup>

Задавая содержание ПСМС в интервале от  $\phi_{\rm H, MUH}$  до  $\phi_m$ , можно провести классификацию всех ДНПКМ с ПСМС (на любых матрицах – полимерных, металлических, керамических и т.д.) по структурному принципу:

разбавленные системы (РС)	1,0 > Ө < 0,90, об. д.
низконаполненные системы (ННС)	0,90 > Θ < 0,75, об. д.
средненаполненные системы (СНС)	0,75 > Θ < 0,20, об. д.
СНС-1 (до предела текучести)	0,75 > Ө < 0,45, об. д.
СНС-2 (с пределом текучести)	0,45 > Θ < 0,20, об. д.
высоконаполненные системы (ВНС)	0,20 > Θ < 0,0 об. д.
сверхвысоконаполненные системы (СВНС)	$\phi_{\rm H} > \phi_m$ .

Проектирование и расчет состава ДНПКМ с заданным типом структуры проводили по формуле

$$\varphi_{\rm H} = (1 - \Theta) \varphi_m, \text{ об. д.}$$
(5)

На рис. 3 приведена зависимость содержания ПСМС в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от обобщенного параметра  $\Theta$  при условии, что параметр  $\varphi_m$  для всех марок ПСМС принимается равным среднему значению ~0,62 об. д.

В табл. 4 приведены расчетные данные практически для всех возможных составов ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и использованием полых стеклянных микросфер разной плотности. Причем параметр  $\varphi_m$  для полых стеклянных микросфер выбран в большом интервале значений от 0,50 (встречается на практике) до 0,64 и 0,74 об. д., что соответствует теоретической кубической и гексагональной упаковке шарообразных частиц соответственно и охватывает весь класс данных композиционных материалов.

Для ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC), зная плотность полимерной матрицы ( $\rho_n$ ) и ПСМС ( $\rho_\mu$ ), а также содержание ( $\phi_\mu$ ) наполнителя (табл. 4),



Рис. 3. Зависимость содержания ПСМС ( $\varphi_{\rm H}$ ) в ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры от обобщенного параметра  $\Theta$  для крупных частиц с d = 50 мкм и  $\varphi_m \approx 0.62$  об. д. Fig. 3. Dependence of the HGMS content ( $\varphi_{\rm H}$ ) in DFPCM with different types of disperse structure

on the generalized parameter  $\Theta$  for large particles with  $d = 50 \ \mu m$  and  $\varphi m \approx 0.62$  volume ratio. можно рассчитать значение плотности полимерных композитов для всех проектируемых составов и структур по известному уравнению:  $\rho_{\rm KM} = \phi_{\rm H} \, \rho_{\rm H} + (1 - \phi_{\rm H}) \, \rho_{\rm n}.$ 

Минимальное значение плотности для легких ДНПКМ с ПСМС достигается при максимальном содержании наполнителя (параметр  $\varphi_m$ ) для высоконаполненного типа дисперсной структуры (ВНС).

Для технологов и конструкторов инновационных полимерных композиционных материалов на примере композитов с полыми стеклянными микросферами представлена общая логистическая схема создания ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры (проектирование составов) (рис. 4). Необходимо отметить, что при создании ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами может происходить разрушение их оболочки в технологических процессах смешения на различном технологическом оборудовании. Это приводит к увеличению плотности ДНПКМ и образованию различных дефектов, снижающих физико-механические и другие характеристики. Одним из возможных путей решения данной проблемы может служить использование коротких стеклянных волокон, способных повысить прочностные характеристики полимерной матрицы

[10]. Оптимизация типа структур ДНПКМ с ПСМС и составов с технологической точки зрения требует дальнейших исследований.

Таблица 4. Тип структуры и содержание ПСМС в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры и упаковкой частиц ( $\phi_m$ , об. д.)

T a b l e 4. Structure type and HGMS content in DFPCM with different types of disperse structure
and particle packing ( $\phi_m$ , vol. ratio)

Ти	`ип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр Ө, об. д.	Содержание ПСМС ( $\phi_{\mu}$ , об. д.) с разным значением параметра $\phi_{m}$ , об. д.						
			0,52	0,55	0,60	0,62	0,64	0,68	0,74
	PC	0,99–0,90	0,005-0,052	0,0055-0,055	0,006-0,06	0,006-0,062	0,0064-0,064	0,0068-0,068	0,007-0,074
	HHC	0,90-0,75	0,05-0,125	0,055-0,137	0,06-0,15	0,062-0,155	0,064-0,16	0,068-0,17	0,074-0,185
	CHC-1	0,75-0,45	0,125-0,275	0,137-0,302	0,15-0,33	0,155-0,34	0,16-0,35	0,17–0,375	0,185-0,41
	CHC-2	0,45-0,20	0,275-0,40	0,302-0,44	0,33-0,48	0,34-0,496	0,35-0,51	0,375-0,544	0,41–0,59
	BHC	0,20-0,0	0,40-0,52	0,44-0,55	0,48-0,60	0,496-0,62	0,51–0,64	0,544-0,68	0,59–0,74

П р и м е ч а н и е. Расчеты выполнены для ПСМС с разным значением параметра  $\phi_m$ .

### Алгоритм проектирования составов легких ДНПКМ с ПСМС и разными типами структур

1. Обосновать выбор полимерной матрицы для создания ДНПКМ и исследовать необходимый и достаточный комплекс технологических и эксплуатационных характеристик.

2. Обосновать выбор дисперсного наполнителя и определить основные характеристики ПСМС (средний диаметр частиц, кривая распределения частиц по размерам, плотность оболочки, плотность сфер, насыпную и истинную плотность).

3. Определить значение плотности упаковки  $(k_{yn})$  и максимального содержания ПСМС в ДНПКМ (параметр  $\varphi_m$ ) по предлагаемым методикам.

4. Рассчитать обобщенные ( $\Theta$ , *B*, *M*) и приведенные ( $a_{cp}/d$ ,  $\Theta/B$ ,  $\Theta/S_{H}$ ) параметры структуры ДНПКМ с ПСМС и разными типами дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) по известным формулам [11].



63

5. Провести классификацию ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами, определить параметры для разных типов дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) на основе практически любой полимерной матрицы [11].

6. Рассчитать содержание (φ<sub>н</sub>, об. д.) ПСМС разных марок в ДНПКМ для каждого типа дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) по формуле

$$\varphi_{\rm H} = (1 - \Theta) \,\varphi_m. \tag{5}$$

7. Определить состав ДНПКМ с ПСМС ( $\phi_{\rm H}$  и  $\phi_{\rm n}$ ) для каждого типа структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) как:  $\phi_{\rm H} + \phi_{\rm n} = 1,0$  об. д.

8. Рассчитать навески для разных составов ДНПКМ в массовых единицах, согласно формуле

$$\varphi_{\text{мас. H}} = \varphi_{\text{об. H}} / [\varphi_{\text{об. H}} (1 - \rho_{\Pi} / \rho_{H}) + \rho_{\Pi} / \rho_{H}], \text{ мас. д. или мас.}.$$
 (6)

В работах [9–13] показано, что тип дисперсной структуры и ее параметры определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Заключение. Впервые для полых стеклянных микросфер с использованием нескольких методик определено значение их максимального содержания в ДНПКМ (параметр  $\phi_m$ ), что позволяет рассчитать обобщенные и приведенные параметры структуры, провести классификацию по структурному принципу (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) и рассчитывать составы легких композитов с заданной плотностью и другими свойствами. Рассчитаны практически все возможные составы ДНПКМ с ПСМС и разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Впервые приведена полная схема создания ДНПКМ на любой матрице (полимер, металл, керамика) с заданным типом дисперсной структуры и свойствами. Представлен алгоритм проектирования составов легких ДНПКМ с ПСМС и разными типами структур и свойствами.

### Список использованных источников

1. Численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении / А. В. Байков [и др.] // Проблемы прочности и пластичности. – 2021. – № 1. – С. 22–34. https:// doi.org/10.32326/1814-9146-2021-83-1-22-34

2. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер / А. Н. Трофимов [и др.] // Пластические массы. – 2020. – № 11–12. – С. 15–19. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19

3. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. часть 2. о взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств / Л. В. Плешков [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 1–2. – С. 33–37. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37

4. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Ч. 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер / А. Я. Горенберг [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 3–4. – С. 32–36. https://doi.org/10.35164/ 0554-2901-2021-3-4-32-36

5. Трофимов, А. Н. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Ч. 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности / А. Н. Трофимов, Л. В. Плешков, А. В. Байков // Пластические массы. – 2021. – № 5–6. – С. 44–46. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46

6. Trofimov, A. N. Hollow glass microspheres for high strength composite cores / A. N. Trofimov, L. V. Pleshkov, Back Haslen // Reinforced Plastics. - 2006. - Vol. 50, Iss. 7. - P. 44-50. https://doi.org/10.1016/s0034-3617(06)71074-8

7. Фам, К. 3. Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики / К. 3. Фам, П. В. Суриков // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ: материалы конф. «ПОЛИМЕРЫ-2020», Москва, 9–13 ноября 2020 г. – М., 2020. – С. 136.

8. Лопасть воздушного винта летательного аппарата и способ ее изготовления : Пат. № RU 2749051 C1 (2021) / А. Н. Галиев, Д. Н. Махотин, В. Н. Мымрин, А. В. Козловский ; опубл.: 19.08.2020.

9. Симонов-Емельянов, И. Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2019. – № 5–6. – С. 9–10. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10

10. Структура, составы и получение литьевых композиционных материалов на основе стеклонаполненного полисульфона / А. Б. Баранов [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2019. – Т. 14, № 4. – С. 39–44. https://doi. org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44

11. Симонов-Емельянов, И. Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2020. – № 1–2. – С. 4–7. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7

12. Симонов-Емельянов, И. Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54, № 6. – С. 768–774. https://doi.org/10.31857/S0040357120060214

13. Симонов-Емельянов, И. Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств / И. Д. Симонов-Емельянов // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – № 3. – С. 37–46.

14. Симонов-Емельянов, И. Д. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах / И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова, Е. Р. Дергунова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 3. – С. 18–24.

15. Харламова, К. И. Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах / К. И. Харламова, Е. Р. Дергунова, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2022. – № 3–4. – С. 21–24. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24

16. Симонов-Емельянов, И. Д. Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперснонаполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами / И. Д. Симонов-Емельянов, А. А. Пыхтин // Материаловедение. – 2020. – № 6. – С. 37–44.

#### References

1. Baykov A. V., Turusov R. A., Trofimov A. N., Pleshkov L. V. Numerical simulation of the elastic behavior of syn-cycle composites based on hollow glass microspheres under tension. *Problemy prochnosti i plastichnosti = Problems of strength and plasticity*, 2021, no. 1, pp. 22–34 (in Russian). https://doi.org/10.32326/1814-9146-2021-83-1-22-34

2. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Baykov A. V., Stogova I. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 1. On the dimensions of industrial hollow glass microspheres. *Plasticheskie massy*, 2020, iss. 11–12, pp. 15–19 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19

3. Pleshkov L. V., Trofimov A. N., Baykov A. V., Smirnov A. A. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 2. On the relationship between the geometry of hollow glass microspheres and their consumer properties. *Plasticheskie massy*, 2021, iss. 1–2, pp. 33–37 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37

4. Gorenberg A. Ya., Trofimov A. N., Ivanova-Mumzhieva V. G., Pleshkov L. V., Baikov A. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 3. On the wall thickness of industrial hollow glass microspheres. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 3–4, pp. 32–36 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-32-36

5. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Baykov A. V. Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 4. On the kinetics of the destruction of hollow glass microspheres under the action of hydrostatic pressure and methods for increasing their strength. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 5–6, pp. 44–46. (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46

6. Trofimov A. N., Pleshkov L. V., Back H. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. *Reinforced Plastics*, 2006, vol. 50, iss. 7, pp. 44–50. https://doi.org/10.1016/s0034-3617(06)71074-8

7. Fam K. Z., Surikov P. V. Rheological properties of melts of particulate-filled composite materials based on polyethylene containing glass microballoons. *Polimery v strategii nauchno-tekhnicheskogo razvitiya RF: materialy konf. «POLIM-ERY-2020», Moskva, 9–13 noyabrya 2020 g.* [Polymers in the strategy of scientific and technological development of the Russian Federation. Proceedings of the conference ""POLYMERS-2020", Moscow, November 9-13, 2020]. Moscow, 2020, pp. 136 (in Russian).

8. Galiev A. N., Makhotin D. N., Mymrin V. N., Kozlovsky A. V. *The blade of the aircraft propeller and the method of its manufacture*. Patent RU 2749051 C1 (2021). Publ. date 19.08.2020 (in Russian).

9. Simonov-Emelyanov I. D. Structure and calculation of filler content of particulate-filled polymer composites in mass and volume units. *Plasticheskie massy*, 2019, no. 5–6, pp. 9–10 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10

10. Baranov A. B., Andreeva T. I., Simonov-Emelyanov I. D., Peksimov O. E. The structure, compositions and preparation of injection-molded composite materials based on glass-filled polysulfone. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 39–44 (in Russian). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44

11. Simonov-Emelyanov I. D. Calculation of compositions of dispersed-filled polymer composites with different structures and properties. *Plasticheskie massy*, 2020, no. 1–2, pp. 4–7 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7

12. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler particle size, packaging and compositions of filled polymer composites with different structure types and properties. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2020, vol. 54, no. 6, pp. 1290–1296. https://doi.org/10.1134/s0040579520060214

13. Simonov-Emelyanov I. D. Parameters of lattices and structure of particle-filled polymer composites with adjustable complex of properties. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite materials constructions*, 2019, no. 3, pp. 37–46 (in Russian).

14. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I., Dergunova E. R. Oil absorption of dispersed fillers and determination of the maximum filler fraction in polymer composite materials. *Polymer Science, Series D*, 2022, vol. 15, no. 4, pp. 503–508. https://doi.org/10.1134/s1995421222040256

15. Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Simonov-Emelyanov I. D. Oligomer absorption and calculation of the maximum content of dispersed particles in dispersed filled polymer composites. *Plasticheskie massy*, 2022, no. 3–4, pp. 21–24 (in Russian). https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24

16. Simonov-Emelyanov I. D., Pykhtin A. A. C Compaction Curve of Powdered Fillers and Calculation of Composition of Dispersion-Filled Polymer Composites with Various Structure and Properties. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, vol. 12, no. 1, pp. 151–158. https://doi.org/10.1134/s2075113321010391

### Информация об авторах

Трофимов Александр Николаевич – д-р техн. наук, ген. директор АО «НПО Стеклопластик» (п. г. т. Андреевка, ЗА, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: a.trofimov@npostek.ru

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Шалгунов Сергей Иосифович – канд. хим. наук, доцент, директор НИИ стеклопластика и стекловолокна (п. г. т. Андреевка, 29, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: shsi@aha.ru

Соколов Владимир Иванович – д-р техн. наук, начальник отдела НИИ стеклопластика и стекловолокна (п. г. т. Андреевка, 29, 141551, Солнечногорский р-н, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: vniispv@ npostek.ru

Харламова Ксения Ивановна – ассистент кафедры. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: kharlamki@gmail.com

Дергунова Екатерина Романовна – студентка. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: dergunova.kat2017@yandex.ru

Пыхтин Александр Алексеевич – канд. техн. наук, доцент. МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), (пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Российская Федерация). E-mail: nanocntpolimer@gmail. com

#### Information about the authors

*Trofimov Alexander N.* – D. Sc. (Engineering), General Director of JSC NPO Stekloplastik (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: a.trofimov@npostek.ru

*Simonov-Emelyanov Igor D.*–D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. MIREA–Russian Technological University (Vernadski Ave., 86,119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Shalgunov Sergey I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Director of the Research Institute for Fiberglass plastic and Fiberglass (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: shsi@aha.ru

Sokolov Vladimir I. – D. Sc. (Engineering), Head of Department of the Research Institute for Fiberglass plastic and Fiberglass (settlement Andreevka, 3A, 141551, Solnechnogorsk, Moscow region, Russian Federation). E-mail: vniispv@ npostek.ru

Kharlamova Xenia I. – Assistant of the Department. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86,119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: kharlamki@ gmail.com

*Dergunova Ekaterina R.* – Student of the Department. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86,119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: dergunova. kat2017@yandex.ru

*Pykhtin Alexander A.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. MIREA – Russian Technological University (Vernadski Ave., 86, 119571, Moscow, Russian Federation). E-mail: nanocntpolimer@gmail.com