

Моделирование кинетики отверждения композиционного материала в условиях открытого космоса при высоких скоростях испарения молекул

Л. А. Комар^{1‡}, А. В. Кондюрин², В. Г. Гилев^{3†}, В. Н. Терпугов³

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия;

² Ewingar Scientific, Ewingar, Australia;

³ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

† gvg@psu.ru

‡ komar@icmm.ru

В работе предлагается математическая модель для вычислительного моделирования особенностей формирования механических свойств при переходе эпоксидной смолы из состояния вязкой жидкости в твердое в процессе отверждения. Рассмотрена задача, в которой процесс перехода в деформируемое состояние осуществляется в условиях, приближенных к условиям открытого космоса. Важную роль при этом играют вакуум около поверхности материала и высокая температура, возникающая в результате нагрева материала под действием солнечного излучения. Вычислительное моделирование осуществлено до момента перехода среды из состояния вязкой жидкости в деформируемое тело. Выполнено сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными. В рамках предложенной модели исследуется формирование структуры материала на молекулярном уровне и вычисляется вязкость среды. Материал неоднороден. Наличие вакуума около границы материала приводит к появлению диффузионных процессов. Присутствующие в материале компоненты малой массы начинают уходить из материала в окружающий вакуум. Предложенная модель позволяет проследить во времени и по объему материала трансформацию исходных компонент малой массы в формирование из них деформируемых фрагментов с большей массой. В модели использованы параметры, имеющие конкретный физический смысл. Информация о них получена из анализа имеющихся экспериментальных данных. Эксперименты проводились в условиях лабораторного вакуума. Температура варьировалась от 20 до 80 градусов Цельсия. Численное моделирование технологического процесса осуществлялось с использованием метода конечных элементов. Материал был представлен в форме полубесконечной пластины. Одна граница пластины рассматривалась как соприкасающаяся с вакуумом. Через нее компоненты малой массы улетучивались в окружающее пространство. Граничные условия выводились из предположения о том, что испарение этих компонент происходит только в том случае, когда значение кинетической энергии диффундирующих молекул превышает величину работы, затрачиваемой на преодоление энергетического барьера. Противоположная сторона пластины рассматривалась как непроницаемая для компонентов материала.

Ключевые слова: эпоксидная смола; отверждение; эксперимент; температура; вакуум; испарение; вязкость; моделирование

Поступила в редакцию 07.06.2023; после рецензии 27.06.2023; принята к опубликованию 27.06.2023

Modeling of kinetics of curing reaction of a composite material in outer space conditions at high evaporation rates of molecules

L. A. Komar^{1‡}, A. V. Kondyurin², V. G. Gilev^{3†}, V. N. Terpugov³

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

²Ewingar Scientific, Ewingar, Australia

³Perm State National Research University, Perm, Russia

*komar@icmm.ru

† gvg@psu.ru

The paper proposes a mathematical model necessary for computational modeling of the features of the formation of mechanical properties during the transition of an epoxy resin from a viscous liquid to solid state during curing. We consider a problem in which the transition to a deformable state occurs under conditions close to those of outer space. An important role is played by the vacuum near the surface of the material and the high temperature resulting from the heating of the material under the influence of solar radiation. Computational modeling was carried out up to the moment of the transition of the medium from the state of a viscous fluid to that of a deformable body. Theoretical calculations are compared with experimental data. Within the proposed model, the formation of the material structure at the molecular level is studied and the viscosity of the medium is calculated. The material is inhomogeneous. The presence of vacuum near the boundary of the material leads to diffusion processes. The low-mass components present in the material begin to leave the material into the surrounding vacuum. The proposed model makes it possible to trace, in time and by volume of the material, the transformation of the initial low-mass components into deformable fragments formed from them and having a larger mass. The model uses parameters that have a specific physical meaning. Information about them was obtained from the analysis of available experimental data. The experiments were carried out under laboratory vacuum conditions. The temperature in the vacuum cabinet varied from 20 to 80 °C. Numerical modeling of the technological process was carried out using the finite element method. The material was presented in the form of a semi-infinite plate. One boundary of the plate was considered to be in contact with vacuum. Through it, the low-mass components escaped into the surrounding space. The boundary conditions were derived from the assumption that the evaporation of these components only occurs when the value of the kinetic energy of diffusing molecules exceeds the amount of work necessary to overcome the energy barrier. The opposite side of the plate was considered impermeable to the material components.

Keywords: epoxy resin; curing; experiment; temperature; vacuum; evaporation; viscosity; modeling

Received 07 June 2023; revised 27 June 2023; accepted 27 June 2023

doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-39-53

1. Введение

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол, благодаря уникальности своих свойств, имеют широкое применение в космической промышленности. Они обладают необходимой прочностью и низким весом. Это позволяет использовать эти материалы для создания разного типа космических объектов. В настоящее время наибольший интерес разработчиков аэрокосмической техники заключается в создании надувных конструкций, несущие элементы которых созданы из препрегов [1–3]. Раскрытие таких конструкций должно осуществляться в космосе за счет поддержания внутреннего давления воздуха, которое не может быть постоянным. Дальнейшее поддержание формы конструкции осуществляется за счет отверждения несущих элементов из препрега. Преимущество таких конструкций перед металлическими заключается в том, что они значительно легче и поддаются более плотной упаковке при помещении в контейнер космического аппарата, который доставит всю конструкцию на околоземную орбиту. Следует подчеркнуть, что в процессе отверждения все элементы конструкции подвергаются действию

высокого вакуума и резким изменениям температуры от -150 до $+150$ °C, т.е. вынуждены находиться в условиях, существенно отличающихся от земных. При температуре ниже 0 градусов Цельсия процессы отверждения, практически, для всех эпоксидных смол останавливаются. С повышением температуры процессы ускоряются [4–11]. Кроме множества экспериментальных работ [2, 8, 12–17], изучающих изменение свойств неотвержденных эпоксидных смол, для этого предпринимаются разные способы построения математических моделей [18–24]. В работе [2] приведены результаты исследований в интервале температур от 25 до 154 °C. В условиях лабораторного вакуума, имитирующего безвоздушное пространство открытого космоса, обнаружена высокая испаряемость компонентов смолы, которая может привести к нарушению стехиометрического равновесия компонентов и остановке процесса отверждения. Учет этого факта вызывает существенное усложнение математических моделей. При этом в моделях появляются новые параметры, для определения значения которых требуется провести ряд дополнительных экспериментальных исследований [25, 26]. В предлагаемой нами работе этим исследованиям уделено необходимое внимание, поскольку в используемую мате-

математическую модель входит ряд параметров, имеющих строго определенный физический смысл. К тому же, практически, все они представляют собой функциональные зависимости от времени и температуры. Наиболее сложными оказались экспериментальные исследования, связанные с определением значений параметра вязкости, проведенные в вакуумном шкафу при разных температурах. Причина заключалась в высокой скорости испарения компонент малой массы. В связи с этим возникают вопросы о возможности применения такого материала в условиях открытого космоса и целесообразности создания из него конструктивных элементов. При дороговизне натуральных экспериментов применение адекватных математических моделей вносит существенный вклад в понимание данной проблемы. Имитация натурального эксперимента в данной работе осуществлялась на примере численного моделирования процесса отверждения широко распространенной марки эпоксидной смолы ЭД-20.

2. Описание модели отверждения эпоксидной смолы с учетом испарения фрагментов молекул с малой массой

В основу построения модели заложена система уравнений, вывод которой подробно изложен ранее в работе [22]. В приведенном в этой работе исследовании предполагалось, что испарение настолько незначительно, что им можно пренебречь, но в условиях вакуума испарение проявляется ярко [2]. Поэтому далее будем считать, что испарение фрагментов молекул с малой массой (в данном случае это исходные молекулы триэтилентетрамина (ТЭТА) и неотвержденной эпоксидной смолы (ЭД-20)) сопровождается диффузионными процессами с коэффициентами, соответственно, равными D^{am} и D^{ep} , с определенными граничными условиями.

Приведем краткое описание построения математической модели формирования различных фрагментов молекул в полимерном материале.

Предполагалось, что описание образования всех типов фрагментов молекул классифицируется в следующем порядке. Образование фрагментов 1-го типа с ТЭТА возникает, когда фрагменты 0-го типа ТЭТА (непрореагировавшие молекулы) соединяются с ЭД-20, что приводит к уменьшению количественной доли фрагментов 0-го типа ТЭТА. Присоединение фрагментов 1-го типа ТЭТА с ЭД-20 – к появлению фрагментов 2-го типа ТЭТА. Присоединение фрагментов 2-го, 3-го, 4-го и 5-го типов ТЭТА с ЭД-20 приводит к уменьшению количества этих фрагментов и к появлению фрагментов, соответствующих 3-му, 4-му, 5-му и 6-му типам. Аналогичным образом предполагалось, что имеется три типа фрагментов с ЭД-20. В данном случае тип фрагмента определяется количеством связей ЭД-20 с ТЭТА. Фрагмент 0-го типа ЭД-20 – это непрореагировавшая молекула ЭД-20. Фрагменты 1-го типа

ЭД-20 – это молекулы ЭД-20, связанные одной связью с ТЭТА. Фрагменты 2-го типа ЭД-20 – это ЭД-20, связанные двумя связями с ТЭТА. Связь эпоксидных фрагментов 0-го типа с ТЭТА фрагментами приводит к уменьшению количества фрагментов этого типа, появлению и увеличению количества эпоксидных фрагментов 1-го типа. Аналогично, связь эпоксидных фрагментов 1-го типа с ТЭТА фрагментами обуславливает уменьшение их количества, и появление и увеличение количества эпоксидных фрагментов 2-го типа.

Очевидно, что построение математической модели, отражающей отверждение препрега, должно основываться на использовании параметров, имеющих физический смысл. Большая часть значений этих параметров может быть определена экспериментально, но, следует подчеркнуть, только в земных лабораторных условиях, поскольку не все измерения можно провести в условиях, максимально приближенных к условиям открытого космоса. Поэтому значения некоторых параметров будут задаваться в более упрощенном виде. Например, в силу довольно большого количества искомым величин, примем допущение о том, что испаряться в открытое пространство и диффундировать внутри материала могут только фрагменты 0-х типов ТЭТА и ЭД-20, т.е. не вступившие в связь исходные молекулы. Эксперимент по определению скоростей испарения этих молекул в рамках данной работы был поставлен и его данные приведены ниже. Так же, очевидно, что диффузионные процессы характеризуются вязкостью материала. Вязкость материала повышается с увеличением количества фрагментов молекул более высокого порядка. Чем выше вязкость, тем сложнее фрагментам диффундировать. Эксперимент по определению вязкости с учетом температур, значительно превышающих 20 °С, очень трудоемок, особенно, если требуется его проводить в вакуумном шкафу. Поэтому использование данных этого эксперимента должно носить качественный характер, поскольку следует иметь в виду, что при высоких температурах фрагменты 0-го типа ТЭТА имеют высокую скорость испарения. Кроме этого, отметим еще один важный момент. При описании подобных процессов всегда участвуют параметры скорости образования фрагментов типа выше 0-го, значения которых существенно зависят от внешних условий. Для их определения проводятся предназначенные для этого эксперименты. К наиболее распространенному эксперименту относится определение концентрации группы эпоксидных фрагментов, представляющей собой сумму количества эпоксидных фрагментов 0-го типа с коэффициентом 2 и 1-го типа с коэффициентом 1 [22]. Концентрация групп эпоксидных фрагментов измеряется по интенсивности линии 915 см^{-1} колебаний этих групп в спектре ИК поглощения. В спектре комбинационного рассеяния света анализ концентрации групп делался по интен-

сивности линий 1134 см^{-1} , 1160 см^{-1} и 1430 см^{-1} , отнесенных к структурным колебаниям эпоксидного кольца и деформационным колебаниям С-Н групп, сопряженных с эпоксидным кольцом [27]. Очевидно, что проведение таких исследований в условиях, приближенных к условиям открытого космоса с применением только что перечисленного технического оборудования невозможно, поэтому определение значений параметров скорости образования фрагментов типа выше 0-го в рамках данной работе было проведено без контроля процессов испарения, но при достаточно высокой для такого материала температуре (рис. 1).

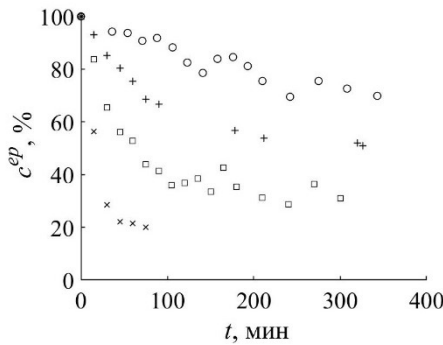


Рис. 1. Экспериментальные данные концентрации групп эпоксидных фрагментов 0-го и 1-го типов при температуре 20, 45, 60 и 80 $^{\circ}\text{C}$, помеченные, соответственно, маркерами: кружок, +, квадрат, крестик

Принимая во внимание приведенные выше рассуждения об определении параметров модели, предположим, что испарение и диффузионные процессы свойственны только фрагментам 0-го типа, т.е. исходным молекулам. В этом случае система уравнений, определяющая кинетику изменения состава ТЭТА фрагментов, обозначенных символами n_i^{am} ($i = 0, \dots, 6$), и эпоксидных фрагментов, обозначенных символами n_j^{ep} ($j = 0, \dots, 2$), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_0^{am}}{\partial t} &= \nabla \cdot (D^{am} \nabla n_0^{am}) - \sum_{j=0}^1 K_{0,j} n_0^{am} n_j^{ep} \\ \frac{\partial n_i^{am}}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{i-1,j} n_{i-1}^{am} n_j^{ep} - \\ &\quad - \sum_{j=0}^1 K_{i,j} n_i^{am} n_j^{ep}, \\ &\quad i = 1, \dots, 5 \\ \frac{\partial n_6^{am}}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{5,j} n_5^{am} n_j^{ep}, \\ \frac{\partial n_0^{ep}}{\partial t} &= \nabla \cdot (D^{ep} \nabla n_0^{ep}) - \sum_{j=0}^5 K_{j,0} n_j^{am} n_0^{ep}, \\ \frac{\partial n_1^{ep}}{\partial t} &= \sum_{j=0}^5 K_{j,1} n_j^{am} n_0^{ep} - \sum_{j=0}^5 K_{j,1} n_j^{am} n_1^{ep}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_2^{ep}}{\partial t} = \sum_{j=0}^5 K_{j,2} n_j^{am} n_1^{ep},$$

где n_i^{am} – доля фрагментов i -го типа ТЭТА в единице объема, n_j^{ep} – доля фрагментов j -го типа ЭД-20 в единице объема, K_{ij} – параметры скорости образования фрагментов, t – время. Конкретный вид параметров скорости K_{ij} согласно комбинаторному анализу определялся двумя константами k_a и k_b [23]:

$$\begin{aligned} K_{00} &= 4k_a; K_{10} = 2k_a; K_{01} = 2k_a; K_{11} = k_a; \\ K_{20} &= 8k_b; K_{30} = 6k_b; K_{40} = 4k_b; K_{50} = 2k_b; \\ K_{21} &= 4k_b; K_{31} = 3k_b; K_{41} = 2k_b; K_{51} = k_b. \end{aligned}$$

3. Определение коэффициентов диффузии

Значения коэффициентов диффузии D^{am} и D^{ep} в системе уравнений (1) определялись выражениями

$$D^{am} = C_b T / (6 \pi \eta r^{am}), \quad D^{ep} = C_b T / (6 \pi \eta r^{ep}) \quad (2)$$

где η – вязкость, r^{am} и r^{ep} , соответственно, – радиусы фрагментов 0-го типа ТЭТА и ЭД-20, T – температура окружающей среды, C_b – константа Больцмана.

Присутствующая в формулах (2) вязкость, определяемая экспериментальным путем, имеет сложную зависимость не только от времени и температуры, но и от доли фрагментов 0-го типа ТЭТА и ЭД-20. В рамках данной работы первоначально был проведен эксперимент, результаты которого показали существенную зависимость вязкости от температуры (рис. 2). При температуре 80 $^{\circ}\text{C}$ процесс отверждения длится в течение 11.5 мин, при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ – 29 мин, при 45 $^{\circ}\text{C}$ – 55 мин и при 20 $^{\circ}\text{C}$ – 182 мин.

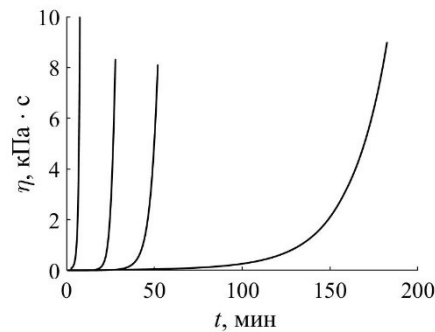


Рис. 2. Изменение вязкости отверждаемой смолы в зависимости от времени. Линии, представленные в направлении слева направо, соответствуют температурам 80, 60, 45 и 20 $^{\circ}\text{C}$

Следует заметить, что приведенные на рисунке данные по вязкости были получены без оценки степени испарения 0-х фрагментов ТЭТА и ЭД-20. Несмотря на то, что доступное экспериментальное оборудование позволяет провести эксперименты,

результаты которых будут имитировать учет испарения, но при этом возникает сложность использования этих результатов при численном моделировании. Для понимания этой проблемы проанализируем данные, представленные на рис. 3.

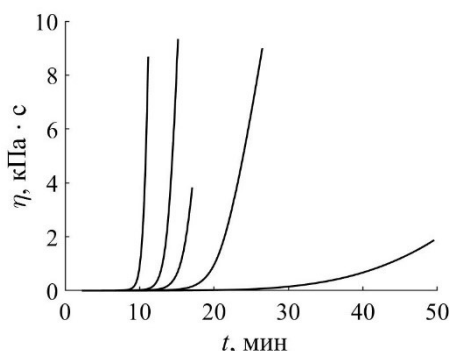


Рис. 3. Изменение вязкости отверждаемой смолы в зависимости от времени при температуре 80 °С. Линиям, представленным в направлении слева направо, соответствуют соотношения первоначальных массовых долей ЭД-20 к ТЭТА: 10:1, 10:0.8, 10:0.7, 10:0.6, 10:0.5

Линиями на рис. 3 показаны изменения значений вязкости при одинаковой температуре, равной 80 °С, но при различных соотношениях первоначальных массовых долей ЭД-20 и ТЭТА. Доля ТЭТА от одного эксперимента к другому уменьшалась, что в приближении имитировало его испарение. Линиям, расположенным на рисунке слева направо, соответствовали следующие значения соотношения первоначальных массовых долей ЭД-20 к ТЭТА: 10:1, 10:0.8, 10:0.7, 10:0.6, 10:0.5. Получившийся при этом широкий разброс линий затрудняет получение непрерывной зависимости вязкости от времени с учетом испарения доли исходных компонент ТЭТА. На данном этапе исследования получение этой зависимости следует выделить в самостоятельную задачу. К тому же при решении этой задачи потребуются дополнительные эксперименты, поскольку фрагменты ЭД-20 с малой массой так же обладают способностью испаряться. В связи с этим при численном моделировании для задания вязкости в формулах (2) использовались зависимости, представленные на рис. 2, что существенно упрощает расчеты, но и, вероятно, в какой-то мере искажает результат. На данный момент невозможно оценить погрешность полученного решения системы уравнений (1), которой соответствует это упрощение.

4. Описание граничных условий испарения фрагментов малой массы

Для решения системы уравнений (1) необходимо задать граничные условия. Рассматривая ма-

териал в форме полубесконечной пленки, предположим, что одна сторона пленки представляет собой закрытую поверхность, другая – открытую. Фрагменты 0-го типа могут испаряться только через открытую поверхность. На закрытой поверхности пленки градиенты 0-х фрагментов равны 0, т.е. $D^{am} \nabla n_0^{am} = 0$ и $D^{ep} \nabla n_0^{ep} = 0$. На открытой поверхности граничные условия будут определяться исходя из следующих соображений.

На открытой стороне пленки рассмотрим тонкий слой, на преодоление которого испаряющимся в открытое пространство фрагментам необходимо затратить некоторую энергию. Вдоль всей толщины пленки направим ось x . Начало координат будет находиться на той ее поверхности, где испарение невозможно (на закрытой поверхности). Чтобы произошло испарение с открытой поверхности, нужно совершить работу на преодоление силы $F_x = m \frac{dv_x}{dt}$, где m – масса, v_x – скорость движения. Работа, затрачиваемая на преодоление энергетического барьера, равна

$$A = \int_t^{t+\Delta t} F_x v_x dt = \int_t^{t+\Delta t} d \left(\frac{mv_x^2}{2} \right).$$

С другой стороны, работа на преодоление энергетического барьера пропорциональна массе m , т.е. $A = \gamma m$, где γ – работа выхода единицы массы. Отсюда следует, что границу материала могут преодолеть только те фрагменты, у которых выполняются неравенства

$$\frac{mv_x^2}{2} > \gamma m; v_x > \sqrt{2\gamma}.$$

Плотность распределения скорости движения фрагмента массой m определяется распределением Гиббса

$$\psi = C_x \exp \left(- \frac{mv_x^2}{2C_b T} \right),$$

где C_x – константа для условия нормировки

$$C_x = \frac{1}{\left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{mv_x^2}{2C_b T} \right) d v_x \right]}.$$

Применяя известную функцию ошибок, получаем $C_x = \sqrt{m/(2\pi C_b T)}$.

Обозначим величиной n плотность фрагментов на открытой поверхности (границе) материала. За время Δt через поверхность ΔS пройдет n^* фрагментов

$$\begin{aligned} n^* &= \\ &= n \Delta S \Delta t \int_{\sqrt{2\gamma}}^{\infty} C_x v_x \exp \left(- \frac{mv_x^2}{2C_b T} \right) d v_x = \\ &= n \Delta S \Delta t \sqrt{C_b T / (2\pi m)} \exp \left(- \frac{m\gamma}{C_b T} \right). \end{aligned}$$

С другой стороны, поток фрагментов (их количество), прошедших через границу, за этот же интервал времени и через эту же единицу площади равен

$$n^* = D \nabla n \Delta S \Delta t.$$

Отсюда следует, что на открытой границе должно выполняться граничное условие

$$D \nabla n = n \sqrt{C_b T / (2\pi m)} \exp\left(-\frac{m\gamma}{C_b T}\right).$$

Запишем это условие для нашего случая, а именно, для фрагментов 0-го типа ТЭТА и ЭД-20. Получаем

$$D^{am} \nabla n_0^{am} = n_0^{am} \sqrt{C_b T / (2\pi m^{am})} \exp\left(-\frac{m^{am}\gamma^{am}}{C_b T}\right), \quad (3)$$

$$D^{ep} \nabla n_0^{ep} = n_0^{ep} \sqrt{C_b T / (2\pi m^{ep})} \exp\left(-\frac{m^{ep}\gamma^{ep}}{C_b T}\right).$$

Следует заметить, что в модели появились еще 2 неизвестных параметра, отвечающие за работу выхода единиц масс 0-х фрагментов ЭД-20 и ТЭТА – это γ^{ep} и γ^{am} . Описание их определения приведено ниже.

5. Описание эксперимента с анализом процесса испарения

Процессы испарения 0-х фрагментов изучались независимо друг от друга. Подготовка испытуемых образцов проходила следующим образом. ЭД-20 или ТЭТА наносились на стеклоткань (аэро, твилл, Россия) размером 35×35 мм, которая помещалась на алюминиевую фольгу (подложку). Массы подложки, непропитанной и пропитанной составом стеклоткани измеряли на аналитических весах (Sartorius GC 503, Германия, класс точности I специальный). Средняя масса наносимой смолы составляла от 0.2 до 0.25 г, что примерно соответствовало массе образца стеклоткани. Для каждой компоненты готовилось от 2 до 3 образцов. Далее образцы помещались в прогретый до нужной температуры вакуумный шкаф (АКТАН ВТШ-К24-250, Россия) и вакуумировались. Для вакуумирования использовался двухступенчатый масляный вакуумный насос (SPECOS 2LT-6D, Россия). Давление в камере измерялось вакуумметром (VD81, Германия). Для достижения уровня давления, равного приблизительно 3.3 Па, требуется от 30 до 40 с. Через каждые 15–20 мин давление сбрасывалось, образцы вынимались из шкафа и взвешивались. Результаты изменения массы компонентов за вычетом массы стеклоткани и подложки фиксировались и анализировались. Анализ подвергалась

прямая часть графика уменьшения массы исследуемого состава. Далее рассчитывалась скорость испарения компонентов, которая усреднялась по количеству образцов.

Эксперименты по испарению эпоксидной смолы ЭД-20 проводились в диапазоне температуры от 80 до 160°C. При температуре ниже 80°C скорость испарения смолы была настолько низкая, что точности измерения в данной методике было недостаточно. При температуре выше 160°C скорость испарения смолы была очень высокая и при данной методике измерения были некорректны. В указанном диапазоне температур экспериментальные данные скорости испарения смолы аппроксимируются экспоненциальной функцией

$$v^{ep} = \exp(0.08008 \theta - 36.77666), \quad (4)$$

где v^{ep} – скорость испарения эпоксидной смолы, измеряемая в г/(м²·с), θ – температура воздуха в вакуумном шкафу, измеряемая в Кельвинах.

Испарение ТЭТА измерялось в диапазоне температуры от 23 до 55 °С. При температуре ниже 23 °С скорость испарения ТЭТА была настолько низкая, что точности измерения при данной методике было недостаточно. При температуре выше 55 °С скорость испарения была очень высокая и при данной методике измерения были некорректны. В указанном диапазоне температур экспериментальные данные скорости испарения аппроксимируются экспоненциальной функцией

$$v^{am} = \exp(0.0777 \theta - 27.691), \quad (5)$$

где v^{am} – скорость испарения, измеряемая в г/(м²·с), θ – температура воздуха в вакуумном шкафу, измеряемая в Кельвинах.

Следует заметить, что полученные экспериментальные данные позволили при моделировании подобрать такие значения для величин γ^{ep} и γ^{am} , характеризующих работу выхода единиц масс 0-х фрагментов ЭД-20 и ТЭТА, при которых в начальный момент времени соответствующие им расчетные значения скоростей испарения совпадали с экспериментальными значениями величин v^{ep} и v^{am} .

6. Определение значений параметров модели

В приведенных выше рассуждениях показано, что все параметры математической модели имеют определенный физический смысл и их значения с некоторой точностью могут быть определены с помощью соответствующих экспериментальных данных. Однако, сопоставляя данные о вязкости (рис. 2) с данными о скоростях испарения (5) и (6), необходимо обратить внимание на следующий факт. Для отверждения смолы при температуре 80°C достаточно 11.5 мин (рис. 2). При этом эксперименты, проведенные в вакуумном шкафу, результаты кото-

рых были описаны выше, показали, что при температуре выше 55°C скорость испарения ТЭТА настолько высокая, что существующие на данный момент методики не позволяют получить корректные результаты. Поэтому из имеющихся экспериментальных данных для численного моделирования процесса отверждения с учетом испарения ТЭТА и ЭД-20 разумнее использовать данные, соответствующие 45°C. Для отверждения смолы при этой температуре достаточно 55 мин (рис. 2).

Несмотря на то, что эксперимент по определению скорости испарения ЭД-20 при этой температуре не проводился, аппроксимирующая зависимость (6) позволяет определить необходимую величину. Использование формул (5) и (6) позволило определить скорости испарения для ЭД-20 и ТЭТА, соответственно, равные следующим значениям: 0.000012235 и 0.05067108 г/(м²·с). При моделировании этим значениям должны соответствовать значения скоростей испарения в начальный момент времени при удовлетворительном подборе значений величин γ^{ep} и γ^{am} , характеризующих работу выхода единиц масс 0-х фрагментов ЭД-20 и ТЭТА.

Моделирование процесса отверждения производилось внутри пленки толщиной 2 мм. Решение системы уравнений (1) осуществлялось с использованием метода конечного элемента.

Предполагалось, что фрагменты 0-го типа ТЭТА и ЭД-20, как и все в дальнейшем вновь образованные фрагменты, определялись объемными плотностями. Нетрудно определить массы 1 моля ТЭТА и ЭД-20. Они, соответственно, равны 146 и 340 г. Объемы, занимаемые одним молем ТЭТА и ЭД-20, соответственно, равны 148.7 и 293 см³. Для определения радиусов r^{am} и r^{ep} , присутствующих в коэффициентах диффузии (2), было высказано предположение, что фрагменты 0-х типов ТЭТА и ЭД-20 вписываются в сферу. В этом случае, величины r^{am} и r^{ep} , соответственно, будут равны 0.3894 и 0.4843 нм.

Значения констант k_a и k_b для задания параметров скоростей образования фрагментов K_{ij} определялись тщательным подбором при условии максимального совпадения экспериментальных данных, представленных на рис. 1, с расчетными, полученными в условиях, исключающих испарение (рис. 4). Значения величины c^{ep} при моделировании определялись по формуле

$$c^{ep} = \frac{2n_0^{ep}(t) + n_1^{ep}(t)}{2n_0^{ep}(t_0)}, \quad (6)$$

где коэффициент 2 у концентрации 0-х фрагментов ЭД-20, обозначенной величиной $n_0^{ep}(t)$, учитывает тот факт, что исходные фрагменты ЭД-20 имеют две эпоксидные группы, а фрагменты 1-го типа, количество которых определяется величиной $n_1^{ep}(t)$, – только одну. Константы образования связей k_a и k_b приняли при этом, соответственно,

значения $2.28 \cdot 10^{-4}$ и $4.56 \cdot 10^{-5}$ моль·с⁻¹.

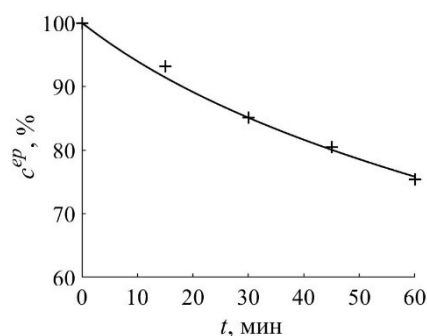


Рис. 4. Изменение концентрации групп эпоксидных фрагментов 0-го и 1-го типов при температуре 45 °C. Экспериментальные данные помечены знаком +, расчетные – сплошной линией

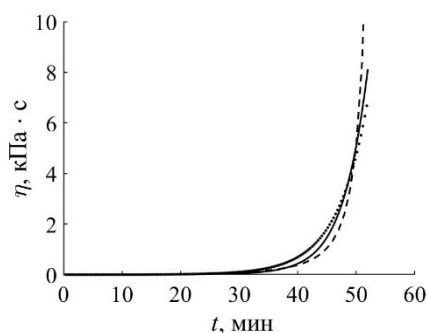


Рис. 5. Изменение вязкости смолы с течением времени при температуре 45 градусов Цельсия. Экспериментальные данные, показанные сплошной линией, перенесены с рис. 2; точками показана экспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных; пунктирной линией показана аппроксимация расчетных данных формулой Чонга

7. Обсуждение полученных результатов при температуре 45 °C

7.1. Определение вязкости

При решении системы уравнений (1) для задания значений вязкости в зависимости от времени в коэффициентах диффузии (2) использовалась аппроксимация экспериментальной зависимости вязкости, представленная на рис. 2. Наиболее удовлетворительную аппроксимацию удалось получить, используя экспоненциальную функцию (рис. 5).

При этом важно подчеркнуть следующее допущение, используемое при расчетах. Из-за сложности получения экспериментальных значений вязкости в вакуумном шкафу при температуре выше комнатной в расчете использовались экспериментальные данные без учета испарения, хотя в расчете испарение учитывалось.

Было обнаружено, что экспериментальная зависимость вязкости от времени так же удовлетворительно аппроксимируется формулой Чонга, возможность применения которой показана в работе [27].

7.2. Кинетика отверждения смолы

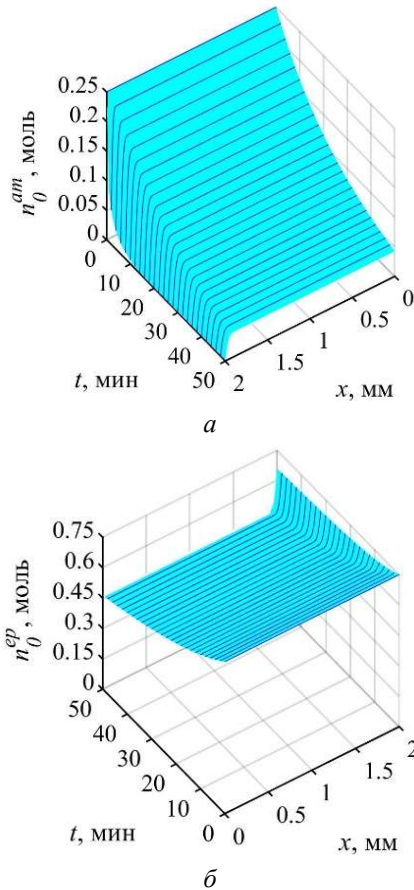


Рис. 6. Кинетика поведения 0-х фрагментов ТЭТА (а) и эпоксидной смолы ЭД-20 (б) с учетом испарения обеих компонент при температуре 45 °С. Исходное отношение этих фрагментов равно 1:3

На рис. 6 показана кинетика изменения 0-х фрагментов молекул в результате решения системы уравнений (1). Начальные значения задавались в молях: для ТЭТА $n_0^{am}(t_0)=0.25$, для ЭД-20 $n_0^{ep}(t_0)=0.75$. Следует заметить, что такое соотношение принято соблюдать на Земле при комнатной температуре, чтобы к концу процесса отверждения смолы все 0-е фрагменты были полностью израсходованы. Однако в условиях, отличающихся от земных, соблюдение такой пропорции приводит к тому, что к 10-й минуте на открытой границе 0-е фрагменты ТЭТА полностью исчезли (рис. 6, а). Причина исчезновения в большей степени заключается в высокой степени их испарения. Этот вывод сделан на основании того, что количество 0-х фрагментов ЭД-20 на открытой границе изменилось незначительно

(рис. 6, б). Активность образования связей между ЭД-20 и ТЭТА стала наблюдаться лишь на удалении на 0.1 мм от этой границы, где имеется достаточное количество 0-х фрагментов ТЭТА, способных поддерживать этот процесс. К тому же, приток 0-х фрагментов из глубины пленки к открытой поверхности не достаточен из-за слабого проявления диффузионных процессов.

Следует предположить, что выравнивание соотношений начальных долей 0-х фрагментов в общей массе может привести к более активному процессу отверждения. Проверить это предположение можно оценив изменение объемной доли полимерной фракции ϕ (рис. 7), значение которой представим зависимостью

$$\phi = V_{pol}/V,$$

где V_{pol} – объемная доля прореагировавших фрагментов (фрагментов выше 0-го типа), V – объемная доля всех фрагментов, включая непрореагировавшие, т.е. 0-е фрагменты. Другими словами, величина V определяет объем, занимаемый всеми фрагментами, а величина V_{pol} – объем полимера за исключением 0-х фрагментов. Значения этих долей определяются следующими выражениями:

$$V_{pol} = V_{ep}(n_1^{ep} + n_2^{ep}) + V_{am}(n_1^{am} + n_2^{am} + n_3^{am} + n_4^{am} + n_5^{am} + n_6^{am}),$$

$$V = V_{ep}(n_0^{ep} + n_1^{ep} + n_2^{ep}) + V_{am}(n_0^{am} + n_1^{am} + n_2^{am} + n_3^{am} + n_4^{am} + n_5^{am} + n_6^{am}),$$

где V_{ep} и V_{am} , соответственно, – объемы фрагментов 0-го типа ЭД-20 и ТЭТА.

Данные, представленные на рис. 7, ярко иллюстрируют влияние изменения исходного отношения 0-х фрагментов на процесс отверждения. Как и следовало ожидать, из-за быстрого испарения 0-х фрагментов ТЭТА через открытую границу (линии 1' и 2') образование в этой области фрагментов более высокого порядка очень медленное и, слабо зависит от изменения исходного отношения ЭД-20 и ТЭТА. При удалении от открытой поверхности пленки на расстояние более 0.1 мм процесс отверждения идет активно и его активность повышается при выравнивании исходного отношения 0-х фрагментов (линии 1 и 2).

Аналогичная тенденция сохраняется при анализе концентрации остаточных групп ЭД-20 (6) (рис. 8). Наименьшее количество остаточных групп ЭД-20 содержится в глубине пленки на удалении от открытой поверхности на расстоянии более 0.1 мм (линия 2, рис. 8). Следует обратить внимание на близость линий 1 и 2' на конечном интервале времени от 35 до 50 мин. Это означает, что процесс отверждения внутри пленки при соотношении фрагментов 0-х типов равном 1:3 совпадает с процессом отверждения на открытой границе при соотношении этих фрагментов, равном 1:1.

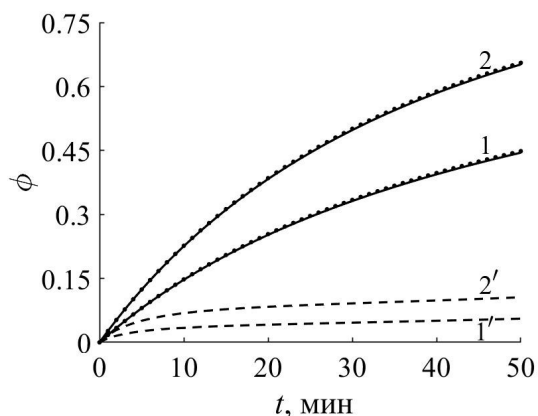


Рис. 7. Изменение объемной доли полимерной фракции при температуре 45 °С. Исходное отношение 0-х фрагментов 1:3 (линии 1 и 1') и 1:1 (линии 2 и 2'). Сплошными линиями показаны интегральные значения; точками – значения на закрытой границе; пунктирными – на открытой границе

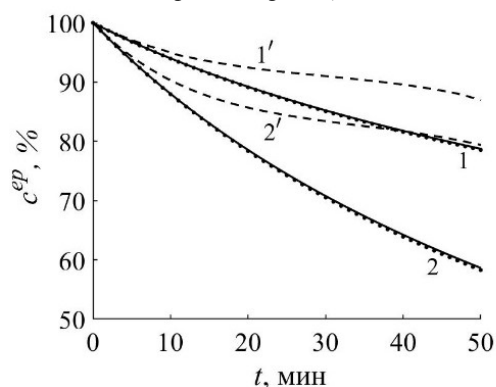


Рис. 8. Изменение количества остаточных групп эпоксида при температуре 45 °С. Исходное отношение 0-х фрагментов ТЭТА к ЭД-20 равное 1:3 показано линиями 1 и 1'; 1:1 – линиями 2 и 2'. Сплошными линиями показаны интегральные значения; точками – значения на закрытой границе; пунктирными – на открытой границе

7.3. Кинетика образования связей

Следует так же обратить внимание на рост образования связей. Как отмечалось ранее, слагаемые со знаком минус в системе уравнений (1) отражают уменьшение количества фрагментов i -го типа при образовании фрагментов типа $i+1$. При образовании фрагментов следующего порядка степень зашитости полимера повышается, повышается вязкость, другими словами, идет процесс отверждения эпоксидной смолы. На рис. 9 показано изменение фрагментов ЭД-20.

Количество 0-х фрагментов уменьшается, с одной стороны, за счет испарения, с другой – за счет образования фрагментов 1-го типа, количество которых тоже уменьшается за счет образования фрагментов 2-го типа. На открытой стороне пленки

фрагменты 2-го типа не образуются. При сравнении значений, представленных на рис. 9, а, б, обнаружилось, что процесс образования новых связей значительно активизировался при выравнивании начальных значений 0-х фрагментов ТЭТА и ЭД-20. В этом случае, 0-е фрагменты ЭД-20 стали быстрее исчезать, а фрагменты более высокого порядка – быстрее возникать.

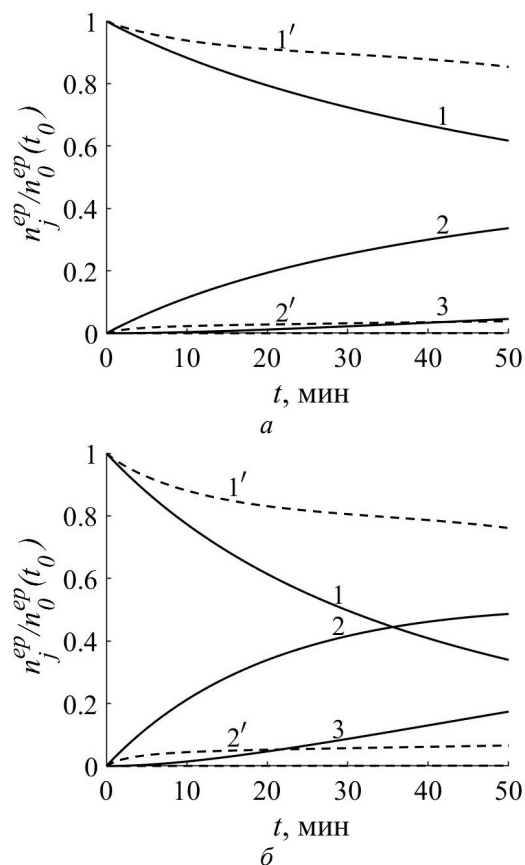


Рис. 9. Кинетика образования связей ЭД-20. Исходное отношение 0-х фрагментов ТЭТА к ЭД-20 равно 1:3 (а) и 1:1 (б). Сплошными линиями показано количество фрагментов на закрытой стороне пленки; пунктирными – на открытой. Фрагменты: 0-е (линии 1 и 1'); 1-е (линии 2 и 2'); 2-е (линия 3)

Расход 0-х фрагментов ТЭТА и образование новых с более высоким порядком показан на рис. 10. На рис. 10, б видно, что выравнивание начального отношения 0-х фрагментов ЭД-20 и ТЭТА может увеличить время отверждения смолы, так как количество фрагментов 1-го типа к 50-й мин продолжает расти. Кинетика образования фрагментов 3-го типа и выше на рис. 10 не показана из-за малого их количества на данном интервале времени.

Однако следует заметить, что повышение активности образования связей с выравниваем начальных долей ЭД-20 и ТЭТА наблюдается на удалении от открытой поверхности. В ее окрестности активность не наблюдается, поэтому линии 1' на рис. 10, а, б практически совпадают.

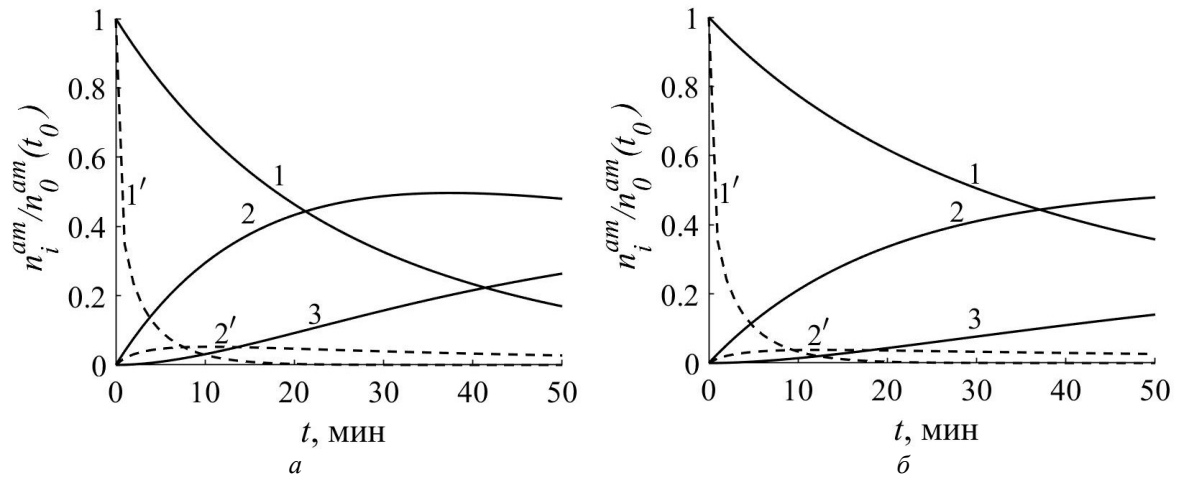


Рис. 10. Кинетика образования связей ТЭТА. Исходное отношение 0-х фрагментов ТЭТА к ЭД-20 равно 1:3 (а) и 1:1 (б). Сплошными линиями показано количество фрагментов на закрытой стороне пленки; пунктирными – на открытой. Фрагменты: 0-е (линии 1 и 1'); 1-е (линии 2, 2'); 2-я (линия 3)

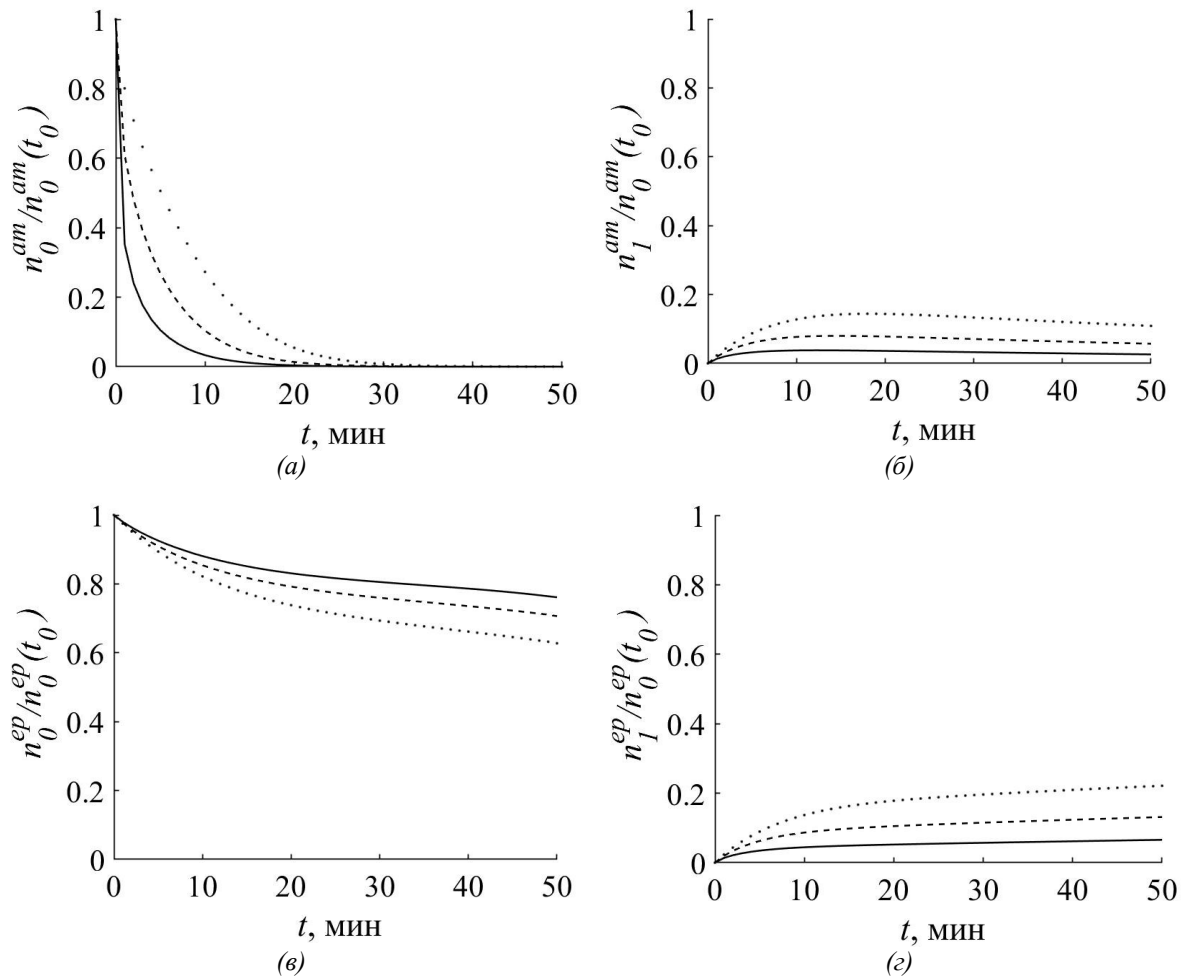


Рис. 11. Кинетические зависимости фрагментов 0-го и 1-го типов ТЭТА (а, б), ЭД-20 (в, г) на открытой границе при исходном отношении 0-х типов 1:1. Данные, помеченные сплошной, пунктирной и точечной линиями, соответствуют расчетам, проведенным при значениях γ_0^{am} , γ_1^{am} и γ_2^{am} , соответственно

7.4. Оценка влияния увеличения значения величины работы выхода единицы массы фрагментов 0-го типа ТЭТА на кинетические зависимости в процессе отверждения смолы

Обратимся к вопросу задания значений величин γ^{ep} и γ^{am} (3), характеризующих работу выхода единицы масс 0-х фрагментов ЭД-20 и ТЭТА, при которых в начальный момент времени расчетные значения скоростей испарения v^{ep} и v^{am} должны совпадать с экспериментальными, соответственно, равными 0.000012235 и 0.05067108 г/(м²·с). Значения величин γ^{ep} и γ^{am} определялись методом подбора и оказались, соответственно, равными 22195 и 35085 с размерностью м²/с².

Как показали все приведенные выше расчеты, скорость испарения 0-х фрагментов ТЭТА на открытой границе слишком велика, поэтому процесс отверждения в окрестности открытой границы пленки слишком медленный. Уменьшение скорости испарения можно добиться путем снижения потока молекул (количества молекул), прошедших через границу. При численном моделировании это осуществляется за счет увеличения значения работы выхода. Однако остается открытым вопрос, как это можно осуществить на практике. Предполо-

жим, что имеется возможность на открытую сторону пленки поместить очень тонкий слой некоторого материала, который способен частично удерживать 0-е фрагменты ТЭТА. Пусть значение работы выхода $\gamma^{am}=35085$ м²/с² при этом возрастает на 5 или 10%, и при этом величина γ^{am} приобретает, соответственно, значения равные 36839 или 38593.5 м²/с². Обозначим эти значения последовательно γ_0^{am} , γ_1^{am} и γ_2^{am} . Расчетные данные показали, что увеличение значения работы выхода способно существенно активизировать процесс отверждения на открытой стороне пленки (рис. 11). Расчеты проводились при исходном отношении 0-х фрагментов равном 1:1. Отклонения от первоначальных расчетных данных, полученных при расчете с использованием величины γ_0^{am} , оценивались значениями величин $\alpha_{i,j}^{am}$ и $\alpha_{i,j}^{ep}$, характеризующих относительные отклонения вычислений:

$$\alpha_{i,j}^{am} = \frac{|(n_i^{am}(\gamma_j^{am}) - n_i^{am}(\gamma_0^{am}))|}{n_i^{am}(\gamma_j^{am})},$$

$$\alpha_{i,j}^{ep} = \frac{|(n_i^{ep}(\gamma_j^{am}) - n_i^{ep}(\gamma_0^{am}))|}{n_i^{ep}(\gamma_j^{am})}.$$

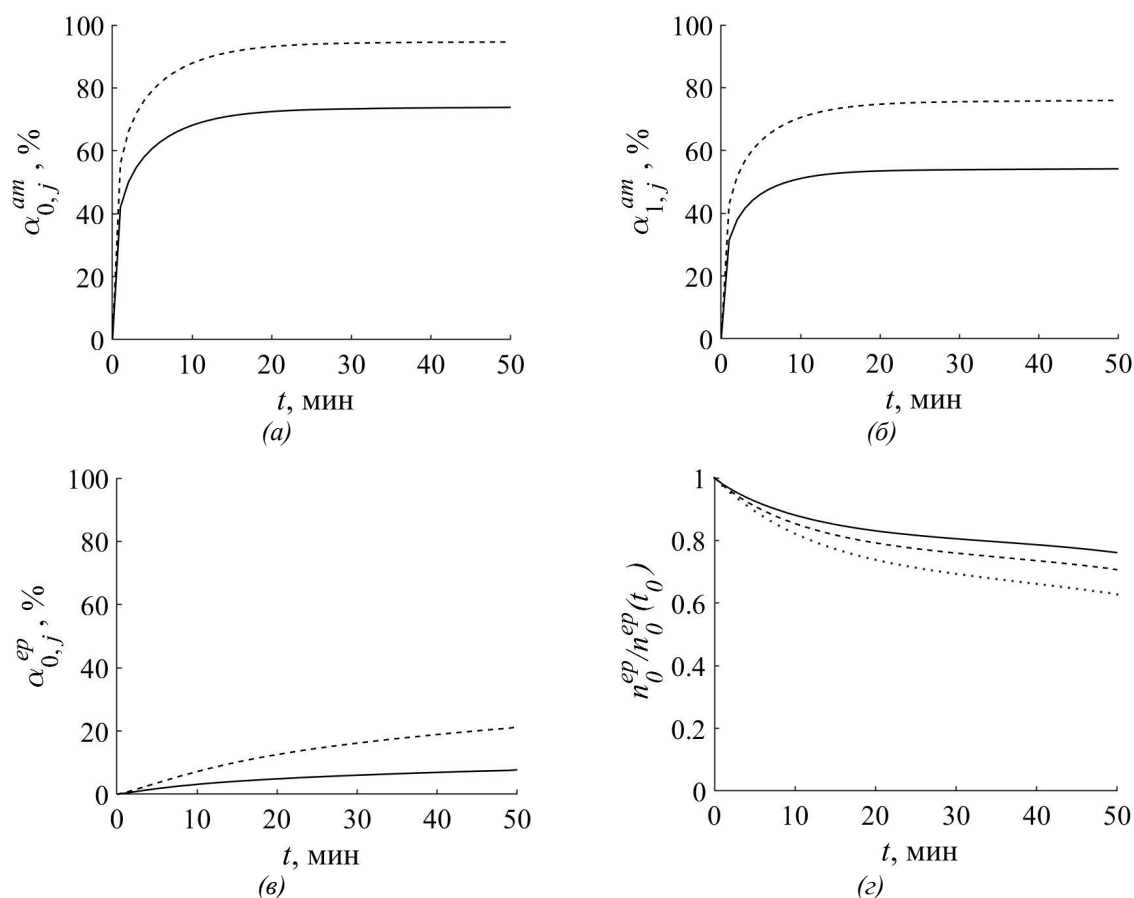


Рис. 12. Относительные отклонения кинетических зависимостей фрагментов 0-х и 1-х типов ТЭТА и ЭД-20 на открытой стороне пленки при изменении значений γ^{am} . Данные, соответствующие значению индекса $j=1$, показаны сплошными линиями, $j=2$ – пунктирными

Индекс i указывает на тип фрагмента. В данном случае, оценивались отклонения фрагментов 1-го и 2-го типов, т.е. индекс i может принимать значения 0 и 1. Индекс j , равный 1 и 2, указывает, соответственно, на значение используемых величин γ_1^{am} и γ_2^{am} . На рис. 12 показано, что наибольшие отклонения от первоначальных расчетных данных наблюдаются у фрагментов 0-го типа ТЭТА при величине γ_2^{am} .

7.5. Влияние параметра γ^{am} на толщину пограничного слоя с нарушенным стехиометрическим равновесием

Рассмотрим слой пленки, расположенный на границе с безвоздушным пространством. Назовем его пограничным слоем. Влияние параметра γ^{am} на величину пограничного слоя с нарушенным стехиометрическим равновесием, приводящим к остановке в этом слое реакции полимеризации, оценивалось путем сравнения расчетных данных, соответствующих конечному моменту времени t_k , равному 50 мин. Сравнялись значения количества фрагментов 0-х типов ТЭТА и ЭД-20, распределенных по толщине пленки. На рис. 13 показано распределение этих фрагментов в окрестности открытой поверхности пленки. Расчетные данные соответствовали значениям γ^{am} , равным $1.1\gamma_0^{am}$ (линии 1 и 1'), $1.3\gamma_0^{am}$ (линии 2 и 2') и $1.5\gamma_0^{am}$ (линии 3 и 3'). Линии 1, 2 и 3 соответствуют расчетам с исходным отношением ТЭТА и ЭД-20 равным 1:3. Линии 1', 2' и 3' соответствуют расчетам с исходным отношением ТЭТА и ЭД-20 равным 1:1. При парном сравнении линий с равными значениями γ^{am} следует обратить внимание на то, что на толщину пограничного слоя изменение исходного отношения ТЭТА и ЭД-20, практически, не влияет. Сравнительный анализ, связанный с увеличением параметра γ^{am} в 1.3 раза (значение которого первоначально на основании экспериментальных данных принималось равным γ_0^{am}), показал, что толщина неравновесного слоя уменьшилась почти в 4 раза и стала равна примерно 0.025 мм (линии 2 и 2'). При дальнейшем увеличении значения параметра γ^{am} в 1.5 раза неравновесный пограничный слой, практически, исчезает. В этом случае, можно утверждать, что эпоксидная смола будет отверждаться по всей толщине пленки равномерно и процесс отверждения будет длиться до полного завершения.

8. Заключение

Анализ приведенных экспериментальных данных, полученных в условиях лабораторного вакуума, показал высокую степень зависимости процесса отверждения эпоксидной смолы от температуры. Предложена математическая модель, способная на качественном уровне определить параметры, которые оказывают наибольшее влияние на формирование этого процесса.

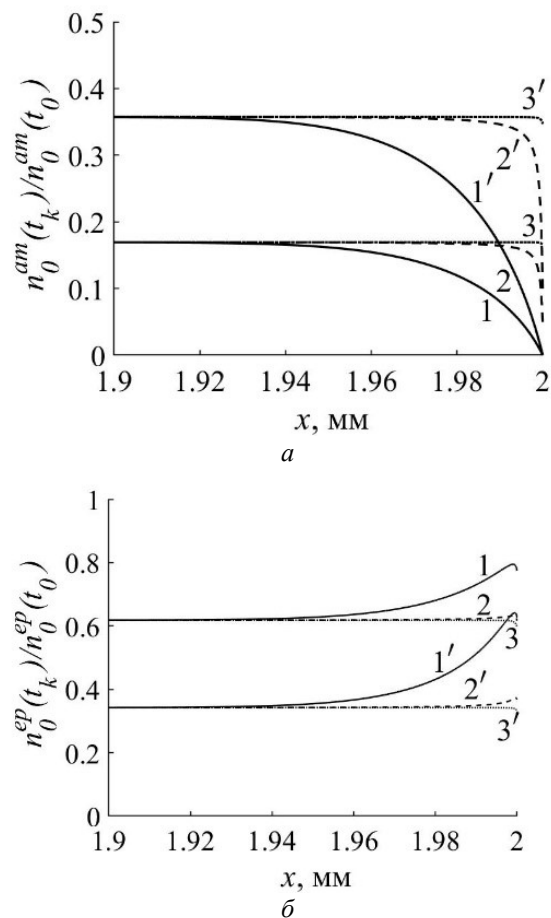


Рис. 13. Распределение фрагментов 0-х типов ТЭТА (а) и ЭД-20 (б) в пограничном слое пленки в конечный момент времени $t_k=50$ минут. Исходное отношение 0-х фрагментов ТЭТА к ЭД-20 равно 1:3 (линии 1, 2, 3) и 1:1 (линии 1', 2', 3'). $\gamma^{am} = 1.1\gamma_0^{am}$ (линии 1 и 1'), $1.3\gamma_0^{am}$ (линии 2 и 2') и $1.5\gamma_0^{am}$ (линии 3 и 3')

При анализе расчетных данных, полученных при исходном отношении долей ТЭТА и ЭД-20, равном 1:3, было обнаружено нарушение стехиометрического равновесия процесса в окрестности открытой стороны пленки. Толщина неравновесного слоя составляет 5% всей толщины пленки. Обнаружено, что корректировка исходного отношения долей ЭД-20 и ТЭТА в сторону увеличения ТЭТА приводит к выравниванию процесса.

Показано, что наибольшее влияние на процесс отверждения по всей толщине пленки оказывают параметры, характеризующие работу выхода фрагментов молекул малой массы через открытую поверхность материала, т.е. через ту поверхность, которая обращена к безвоздушному пространству. Повышение значений этих параметров способствует сохранению стехиометрического равновесия процесса отверждения. Найдены значения этих параметров, при которых неравновесный пограничный слой, практически, исчезает. В этом случае,

следует подчеркнуть, что препреги, пропитанные подобными смолами, могут отверждаться в условиях открытого космоса и рассматриваться как альтернатива металлическим конструкционным элементам в космических объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/1025.

Список литературы

1. Елисеева А. Ю., Комар Л. А., Кондюрин А. И. Вычислительное моделирование отверждения каркаса надувной антенны спутника на околоземной орбите // Вычислительная механика сплошных сред. 2020. Т. 13, № 4. С. 414–423.
2. Kondyurina I., Kondyurin A., Lauke B., Figiel L., Vogel R., Reuter U. Polymerisation of composite materials in space environment for development of a Moon base // *Advances in Space Research*. 2006. V. 37. P.109–115.
3. Garishin O. K., Svistkov A.L., Belyaev A.Yu., Gilev V.G. On the possibility of using epoxy prepreps for carcass-inflatable nanosatellite antennas // *Materials Science Forum*. 2018. V. 938. P. 156–163.
4. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. 2003. № 8. С. 170–173.
5. Еселев А. Д. Эпоксидные клеи // Композитный мир. 2006. № 4, С. 18–20.
6. Мостовой А. С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и наноуполненных эпоксидных композитов функционального назначения // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2014. 149 с.
7. Водовозов Г. А., Мараховский К. М., Костромина Н. В., Осипчик В. С., Аристов В. М., Кравченко Т. П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. 2017. №5–6. С.9–13.
8. Осоргина И. В., Свистков А. Л., Пелевин А. Г., Чудинов В. С., Терпугов В. Н. Особенности отверждения эпоксидных смол в вакууме // *Вестник Пермского университета. Химия*. 2017. Т. 7. № 4. С.483–491.
9. Симонов-Емельянов И. Д., Аепксимов Н. В., Трофимов А. Н., Суриков П. В., Хомяков А. К. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
10. Трофимов А. Н., Аепксимов Н. В., Симонов-Емельянов И. Д., Прохорова Ю. С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т.11, №6. С.103–107.
11. Pestrenin V. M., Pestrenina I. V., Rusakov S. V., Kondyurin A. V. Curing of large prepreg shell in solar synchronous Low Earth Orbit: Precession flight regimes // *Acta Astronautica*. 2018. V. 151. P. 242–247.
12. Гилев В. Г., Комар Л. А., Осоргина И. В., Пелевин А. Г. Экспериментальное исследование процессов отверждения эпоксидного связующего ЭД-20 // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. 2019. №4. С. 17–23.
13. Boey F.Y.C., Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (МННРА) system // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 2081–2094. DOI: 10.1016/s0032-3861(99)00409-7 26.
14. Vafayan M., Abedini H., Ghoreishy M.H.R., Beheshty M. H. Effect of cure kinetic simulation model on optimized thermal cure cycle for thin-sectioned composite parts // *Polymer Compos*. 2013. Vol. 34. P. 1172–1179. DOI: 10.1002/pc.22526 25.
15. Vafayan M., Beheshty M. H., Ghoreishy M.H.R., Abedinic H. Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg // *Thermochimica Acta*. 2013. Vol. 557. P. 37–43.
16. Dmitriev O. S., Zhyvenkova A. A., Dmitriev A. O. Thermo-chemical analysis of the cure process of thick polymer composite structures for industrial applications // *Advanced Materials & Technologies*. 2016. N. 2. P. 53–60. DOI: 10.17277/amt.2016.02.pp.053-060 27.
17. Гилев В. Г., Русаков С. В., Пестренин В. М., Пестренина И. В. Оценка жесткости развертываемой внутренним давлением цилиндрической композитной оболочки на начальном этапе полимеризации связующего // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. 2018. № 1. С. 93–99. DOI: 10.15593/perm.mech/2018.1.08.
18. Giorgini L., Mazzocchetti L., Benelli T., Minak G., Poodts E., Dolcini E. Kinetics and modeling of curing behavior for two different prepreps based on the same epoxy precursor: A case study for the industrial design of thick composites // *Polymer Compos*. 2013. Vol. 34. P. 1506–1514. DOI: 10.1002/pc.22540 23.
19. Shevtsov S., Zhilyaev I. V., Tarasov I., Wu J. K., Snezhina N. G. Model-based multi-objective optimization of cure process control for a large CFRP panel // *Engineering Computations*. 2018. Vol. 35. P. 1085–1097. DOI: 10.1108/ec-09-2017-0354.
20. Евлампиева С. Е., Беляев А. Ю., Мальцев М. С., Свистков А. Л. Анализ температурного режима отверждаемых надувных элементов антенн наноспутников // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2017. Т. 23, №4. С. 459–469.
21. Елисеева А. Ю., Свистков А. Л., Кондюрин А. В. Математическая модель реакции горячего отверждения препрега // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2017. Т. 38. № 4. С. 19–25.
22. Kondyurin A., Komar L.A., Svistkov A. L. Combinatory model of curing process in epoxy composite // *Composites: Part B*. 2012. V.43. P.616–620.
23. Комар Л. А., Свистков А. Л., Кондюрин А. В. Молекулярно-массовое распределение промежуточных продуктов реакции отверждения

- эпоксидного композита // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2014. Т. 6, № 3. С. 17–28.
24. Свистков А. Л., Елисеева А. Ю., Кондюрин А. В. Математическая модель реакции отверждения ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1 // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. №1. С.9–16.
 25. Русаков С. В., Гилев В. Г., Рахманов А. Ю., Терпугов В. Н. Численное и экспериментальное исследование кинетики испарения эпоксидного связующего и его компонентов в условиях лабораторного вакуума // Материалы XIII международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020). 2020. С. 333–335.
 26. Свистков А. Л., Комар Л. А., Кондюрин А. В., Мальцев М. С., Терпугов В. Н. Испарение молекул отвердителя в реакции полимеризации эпоксидной смолы // В сб.: Материалы XI Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2016). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). 2016. С. 385–387.
 27. Кондюрин А. В., Комар Л. А., Свистков А. Л. Моделирование кинетики реакции отверждения эпоксидной смолы с триэтилентетрамином // Пластические массы. 2012. № 8. С. 42–48.
- ### References
1. Eliseeva A. Ju., Komar L.A., Kondjurin A.V. Simulation of the curing of an inflatable antenna frame for a satellite in low Earth orbit. *Computational Continuum Mechanics*, 2020, vol. 13, no 4, pp. 414–423. (In Russian).
 2. Kondyurina I., Kondyurin A., Lauke B., Figiel L., Vogel R., Reuter U. Polymerisation of composite materials in space environment for development of a Moon base. *Advances in Space Research*, 2006, vol.37, pp.109–115.
 3. Garishin O.K., Svistkov A.L., Belyaev A.Yu., Gilev V.G. On the possibility of using epoxy prepregs for carcass-inflatable nanosatellite antennas. *Materials Science Forum*, 2018, vol. 938, pp. 156–163.
 4. Vorob'ev A. Epoksidnye smoly [Epoxy resins]. *Komponenty i tekhnologii*, 2003, no. 8, pp. 170–173. (In Russian).
 5. Eselev A.D. Epoksidnye klei [Epoxy adhesives]. *Kompozitnyj mir*, 2006, no. 4, pp. 18–20. (In Russian).
 6. Mostovoj A. S. *Razrabotka sostavov, tekhnologii i opredelenie svojstv mikro- i nanopolnennykh epoksidnykh kompozitov funkcional'nogo naznacheniya* [Development of compositions, technologies and determination of properties of micro- and nano-filled epoxy composites of functional purpose]. Cand. tech. sci. thesis. Perm, 2014. 149 p. (In Russian).
 7. Vodovozov G.A., Marahovskij K.M., Kostromina N.V., Osipchik V.S., Aristov V.M., Kravchenko T.P. Razrabotka epoksi-kauchukovykh svjazujushih dlja sozdaniya armirovannykh kompozicionnykh materialov [Development of epoxy-rubber binders for the creation of reinforced composite materials]. *Plasticheskie massy*, 2017, no. 5–6, pp. 9–13. (In Russian).
 8. Osorgina I.V., Svistkov A.L., Pelevin A.G., Chudinov V.S., Terpugov V.N. Osobennosti otverzhenija epoksidnykh smol v vakuume [Features of curing epoxy resins in vacuum]. *Bulletin of Perm University. Chemistry*, 2017, vol. 7, no. 4, pp. 483–491. (In Russian).
 9. Simonov-Emel'janov I. D., Apeksimov N.V., Trofimov A. N., Surikov P. V., Homjakov A. K. Vlijanie molekularnoj massy dianovykh epoksidnykh oligomerov promyshlennykh marok na kinetiku usadki pri otverzhenii [Effect of molecular weight of industrial-grade diene epoxy oligomers on curing shrinkage kinetics]. *Vestnik MITHT*, 2011, vol. 6, no. 4. pp. 89–92. (In Russian).
 10. Trofimov A.N., Apeksimov N. V., Simonov-Emel'janov I.D., Prohorova Ju.S. Vlijanie razbavitelej na kinetiku ob'emnoj usadki i naprjazhenij pri otverzhenii epoksidnykh oligomerov [Influence of thinners on the kinetics of volumetric shrinkage and stress during the curing of epoxy-dian oligomers]. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol.11, no.6, pp.103–107. (In Russian).
 11. Pestrenin V. M., Pestrenina I. V., Rusakov S. V., Kondyurin A. V. Curing of large prepreg shell in solar synchronous Low Earth Orbit: Precession flight regimes, *Acta Astronautica*, 2018, vol. 151, pp. 242–247.
 12. Gilev V. G., Komar L. A., Osorgina I. V., Pelevin A. G. Eksperimental'noe issledovanie processov otverzhenija epoksidnogo svjazujushhego ED-20 [Experimental study of curing processes of epoxy binder ED-20]. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2019, no. 4. pp. 17–23. (In Russian).
 13. Boey F.Y.C., Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 2081–2094. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00409-7 2.
 14. Vafayan M., Abedini H., Ghoreishy M.H.R., Beheshty M.H. Effect of cure kinetic simulation model on optimized thermal cure cycle for thin-sectioned composite parts. *Polymer Compos.* 2013, vol. 34, pp. 1172–1179. DOI: 10.1002/pc.22526 25.
 15. Vafayan M., Beheshty M. H., Ghoreishy M.H.R., Abedini H. Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg. *Thermochimica Acta*, 2013, vol. 557, pp. 37–3.
 16. Dmitriev O.S., Zhyvenkova A.A., Dmitriev A.O. Thermo-chemical analysis of the cure process of thick polymer composite structures for industrial applications. *Advanced Materials & Technologies*, 2016, no. 2, pp. 53–60. DOI: 10.17277/amt.2016.02.pp.053-060 27.
 17. Gilev V.G., Rusakov S.V., Pestrenin V.M., Pestrenina I.V. Rigidity estimation of a cylindrical composite shell deployed by internal pressure at the initial stage of binder polymerization. *PNRPU*

- Mechanics Bulletin*, 2018, no. 1, pp. 93–99. DOI: 10.15593/perm.mech/2018.1.082018.
18. Giorgini L., Mazzocchetti L., Benelli T., Minak G., Poodts E., Dolcini E. Kinetics and modeling of curing behavior for two different prepregs based on the same epoxy precursor: A case study for the industrial design of thick composites, *Polymer Compos.*, 2013, vol. 34, pp. 1506–1514. DOI: 10.1002/pc.22540 23.
 19. Shevtsov S., Zhilyaev I.V., Tarasov I., Wu J.K., Snezhina N.G. Model-based multi-objective optimization of cure process control for a large CFRP panel. *Engineering Computations*, 2018, vol. 35, pp. 1085–1097. DOI: 10.1108/ec-09-2017-0354.
 20. Evlampieva S.E., Beljaev A. Ju., Mal'cev M.S., Svistkov A.L. Analiz temperaturnogo rezhima otverzhaemykh naduvnykh elementov antenn nanospjutnikov [Analysis of the temperature regime of curable inflatable elements of nanosatellite antennas]. *Mehanika kompozitsionnykh materialov i konstrukcij*, 2017, vol. 23, no. 4, pp. 459–469. (In Russian).
 21. Eliseeva A. Ju., Svistkov A. L., Kondjurin A. V. Mathematical model of the reaction for hot curing of a prepreg of a nanosatellite antenna. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 19–25. (In Russian).
 22. Kondyurin A., Komar L.A., Svistkov A.L. Combinatory model of curing process in epoxy composite. *Composites: Part B*, 2012, vol. 43, pp. 616–620.
 23. Komar L.A., Svistkov A.L., Kondjurin A.V. Molekuljarno-massovoe raspredelenie promezhutochnykh produktov reakcii otverzhenija epoksidnogo kompozita [Molecular weight distribution of intermediates in the curing reaction of an epoxy composite]. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Khimija*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 17–28.
 24. Svistkov A. L., Eliseeva A. Ju., Kondjurin A. V. Mathematical model of the curing reaction of ED-20 with the hardener TEAT-1. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 1, pp. 9–16. (In Russian).
 25. Rusakov S. V., Gilev V. G., Rahmanov A. Ju., Terpugov V. N. Chislennoe i eksperimental'noe issledovanie kinetiki isparenija epoksidnogo svjazujushhego i ego komponentov v uslovijah laboratornogo vakuuma [Numerical and experimental study of the kinetics of evaporation of an epoxy binder and its components under laboratory vacuum]. *Proc. of XIII Int. Conf. AMMAI'2020, 2020, pp. 333–335. (In Russian).*
 26. Svistkov A.L., Komar L.A., Kondjurin A.V., Mal'cev M.S., Terpugov V.N. Isparenie molekul otverditelja v reakcii polimerizacii epoksidnoj smoly [Evaporation of hardener molecules in the polymerization reaction of epoxy resin]. *Proc. of XI Int Conf. NPNJ'2016. Moscow: MAI, 2016, pp. 385–387. (In Russian).*
 27. Kondjurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L. Simulation of the kinetics of the curing reaction of an epoxy resin with triethylenetetraamine. *Plasticheskie massy*, 2012, no. 8, pp. 42–48. (In Russian)

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Комар Л. А., Кондюрин А. В., Гилев В. Г., Терпугов В. Н. Моделирование кинетики отверждения композиционного материала в условиях открытого космоса при высоких скоростях испарения молекул // Вестник Пермского университета. Физика. 2023. № 3. С. 39–53. doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-39-53

Please cite this article in English as:

Komar L. A., Kondyurin A. V., Gilev V. G., Terpugov V. N. Modeling of kinetics of curing reaction of a composite material in outer space conditions at high evaporation rates of molecules. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 3, pp. 39–53. doi: 10.17072/1994-3598-2023-3-39-53

Сведения об авторах

1. *Комар Людмила Андреевна*, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Пермь, ул. Акад. Королева, 1, 614013
2. *Кондюрин Алексей Викторович*, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Ewingar Scientific; 12 Japara rd., Ewingar, NSW 2469, Australia
3. *Гилев Валерий Григорьевич*, канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией Пермь, ул. Букирева, 15, 614068
4. *Терпугов Виктор Николаевич*, канд. техн. наук, доцент, Пермь, ул. Букирева, 15, 614068

Author information

1. *Lyudmila A. Komar*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia
2. *Alexey V. Kondyurin*, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Ewingar Scientific; 12 Japara rd., Ewingar, NSW 2469, Australia
3. *Valery G. Gilev*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Laboratory Head, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia
4. *Viktor N. Terpugov*, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia