2017

• ФИЗИКА •

Вып. 4 (38)

УДК 539.5 PACS 82.20.-w

# Математическая модель реакции горячего отверждения препрега

А. Ю. Елисеева<sup>а</sup>, А. Л. Свистков<sup>а,b</sup>, А. В. Кондюрин<sup>b,c</sup>

<sup>а</sup> Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королева, 1 email: anastasia\_elis@mail.ru

<sup>b</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15

<sup>с</sup> Школа физики университета Сиднея

NSW 2006, Австралия

Несмотря на все преимущества наноспутников, к которым относятся также небольшой объем, вес и относительно невысокая стоимость, использование этих малых космических аппаратов связано с некоторыми ограничениями, в частности, касающихся дальности связи. На наноспутнике невозможно установить крупную радиоантенну, поэтому до сих пор они используются лишь на околоземной орбите. Для решения этой технической проблемы учеными из Массачусетского технологического института была разработана так называемая «надувная» антенна, которая обеспечивает дальнюю связь – в 7 раз дальше, чем антенны современных наноспутников. Но для возможности осуществления работы этой конструкции необходимы механизмы регулярной подачи газа в надувные элементы антенны, дополнительные емкости с газом или емкости с химическими элементами для его получения. В рамках данной работы предлагается иное решение проблемы, в частности, усовершенствовать надувную конструкцию антенны путем ее изготовления из препрега и отверждения в условиях открытого космоса. Данная технология позволяет получить высокий коэффициент упаковки во время транспортировки, обеспечивает возможность передачи более сильных сигналов на Землю. При этом необходимо осуществлять горячее отверждение препрега. В обычных условиях на Земле при транспортировке наноспутника и его хранении на космодроме реакция не должна начинаться. На космической орбите, после разворачивания антенны, должен произойти нагрев за счет солнечного излучения и начаться отверждение материала. Для проведения вычислительных экспериментов необходимы определяющие уравнения процесса. В работе предложена математическая модель реакции горячего отверждения для реакционной смеси, состоящей из эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА, которую целесообразно использовать для изготовления препрега и осуществления отверждения на околоземной орбите. Для построения математической модели были выделены группы атомов реагирующих компонентов, которые дают полную информацию о ходе химической реакции. Для каждой группы сформулированы свои кинетические уравнения.

Ключевые слова: антенна наноспутника; горячее отверждение; эпоксидная смола

Поступила в редакцию 07.11.2017; принята к опубликованию 14.11.2017

### Mathematical model of the reaction for hot curing of a prepreg of a nanosatellite antenna

A. Yu. Eliseeva<sup>a</sup>, A. L. Svistkov<sup>a,b</sup>, A. V. Kondyurin<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Continuous Media Mechanics UrB RAS, Academician Korolev st., 1, 614013 Perm, email: anastasia\_elis@mail.ru

<sup>b</sup> Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm

<sup>c</sup> School of Physics, University of Sydney, NSW 2006, Australia

© Елисеева А. Ю., Свистков А. Л., Кондюрин А. В., 2017

Nanosatellites are known for a number of benefits, including their light weight, compact size and relatively low price. Nevertheless, these small satellite vehicles have some restrictions concerning the transmission range. A nanosatellite is not suitable for a large radio antenna to be mounted on, therefore so far they are used in the near-earth orbit. To solve the problem, the scientists from the Massachusetts Institute of Technology designed the so called inflatable antenna with the communication range being seven times longer than that of antenna of the advanced nanosatellites. However, this structure requires the mechanisms to manually feed the gas into the inflatable antenna elements, additional gas containers or containers with chemical elements to generate the gas. This paper looks at another solution of the problem. The inflatable antenna should be improved through the production of its structure from prepreg, the structure being rigidized in the open space. This technology provides high coefficient of wrapping during transportation and provides an opportunity to transmit stronger signals to the Earth. However, prepreg should be hot-rigidized. With nanosatellite transportation and storage on the Earth in the launching site, no chemical reaction is triggered. In space on the orbit, when the antenna takes its position, the structure should be heated by the solar radiation and the rigidization process should begin. Computing experiments require the appropriate equations. The paper proposes a simulation model for solid rigidization of the reaction mixture consisting of epoxy resin ED-20 and rigidizer izo-MTGFA. This mixture is proposed to be used to prepare prepreg and for rigidization process in the near-earth orbit. Atom reactant groups with full information about the chemical reactions have been identified for this simulation model. Each group is characterized with its own kinetic equations.

Keywords: nanosatellite antenna; hot curing; epoxy resin

Received 07.11.2017; accepted 14.11.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-19-25

#### 1. Введение

В настоящее время ежегодное количество запусков наноспутников достигает нескольких сотен. Преимуществом наноспутников являются небольшой объем, небольшой вес и относительно невысокая стоимость. Однако малые размеры космических аппаратов приводят к ряду ограничений, в частности, это касается надежности действия дальней связи. На наноспутнике невозможно установить радиоантенну большого размера. Механизмы, приводящие в рабочее состояние сложенную антенну, должны обеспечивать высокую надежность. Желательно, кроме этого, добиться максимального повышения коэффициента упаковки конструкции и снижения ее массы.

Одним из возможных вариантов решения проблемы является использование надувных конструкций. Учеными из Массачусетского технологического института была разработана надувная антенна. Предложенная ими конструкция обеспечивала в семь раз более дальнюю связь, чем антенны современных наноспутников. Но для работы этой конструкции необходимо осуществлять регулярную подачу газа в надувные элементы антенны. Для этого требуются дополнительные емкости с газом и клапаны регулировки давления или емкости с химическими элементами для его получения.

Однако данная проблема может иметь иное решение. В работах [1, 2] была рассмотрена возможность изготовления крупногабаритных оболочечных конструкций в соответствии с технологией, обеспечивающей их развертывание в космосе и последовательное отверждение, которое происходит за счет солнечного излучения. Главными достоинствами изготовления антенны наноспутника по такой технологии являются высокий коэффициент упаковки во время транспортировки, возможность передачи более сильных сигналов на



**Рис. 1.** Компоненты реакционной смеси, инициирующие реакцию отверждения. В верхней части рисунка показана формула длинной молекулы эпоксидной смолы, в нижней части – формула отвердителя изо-МПГФА

Землю, долговечность полученной конструкции.

Исследования процессов полимеризации препрегов и свойств получаемых материалов в космическом пространстве проводились в работах [3–6]. Авторами работы [3] была построена модель отверждения композиционного материала в условиях открытого космоса. Было показано, что эпоксидная матрица композиционного материала способна отверждаться в условиях высокого вакуума. Результаты исследования процесса отверждения полимера в условиях отсутствия атмосферы и при высокой температуре [4] показали, что на начальном этапе происходит интенсивное испарение реагирующей смеси с поверхности в космос, которое вызывает изменение концентрации компонентов полимеризующегося материала.

В работе [5] предложена кинетическая модель (система 10 обыкновенных дифференциальных уравнений), описывающая процесс полимеризации эпоксидной смолы в условиях открытого космоса и содержащая в качестве фазовых переменных 7 компонент активных амин групп и 3 компоненты эпоксидных групп. В работе [6] описаны обобщение этой модели, учитывающее диффузию реагирующего вещества поперек слоя оболочки.

Целью данной работы является разработка математической модели реакции отверждения препрега, учитывающей изменение концентраций большого количества компонентов реакционной смеси, которые дают полную информацию о ходе химической реакции.

#### 2. Реакция горячего отверждения



**Рис. 2.** Структурная формула эпоксидной смолы ЭД-20

В качестве связующего компонента препрега предполагается использование реакционной смеси эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА. Эпоксидно-диановая смола ЭД-20 представляет собой прозрачную вязкую жидкость желтоватого цвета без видимых механических включений. Для горячего отверждения ЭД-20 В качестве отвердителя можно использовать изо-МТГФА (изометилтетрагидрофталевый ангидрид). Данный отвердитель обеспечивает высокие физико-механические характеристики отвержденных систем, способен работать в космосе. В условиях околоземной орбиты отверждение реакционной смеси может отличаться от процесса, осуществляемого на Земле. В первую очередь это связано с испарением компонентов реакционной смеси в космическое пространство и действием космического излучения. Для вычислительного моделирования процессов необходима разработка соответствующей математической модели. Такая модель предлагается в данной работе.

Молекула эпоксидной смолы марки ЭД-20 в своем составе имеет 2 эпоксидные группы. Ее структурная формула представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Химические реакции, инициируемые компонентами реакционной смеси: *a* – взаимодействие карбоксильной и эпоксидной групп; б) – взаимодействие гидроксильной группы с ангидридным кольцом).



**Рис. 4.** Группы атомов, дающие полную информацию о ходе химической реакции: *a* – длинная эпоксидная молекула; *б* – то же, *с* двумя химическими связями; *в* – то же, *с* тремя химическими связями; *г*, *д*, *е* – группы отвердителя

Кроме того, в ЭД-20 в небольших количествах присутствуют молекулы, имеющие в своем составе гидроксильную группу ОН, которая может вступать с ангидридным кольцом отвердителя (рис. 2). Данные молекулы будем называть длинными, а молекулы ЭД-20, не имеющие в своем составе гидроксильных групп, – короткими.

На рис. 1 показано взаимодействие длинной молекулы эпоксидной смолы и отвердителя изо-МТГФА, которое инициирует реакцию отверждения. В результате данного взаимодействия раскрывается ангидридное кольцо отвердителя и формируется химическая связь с молекулой эпоксидной смолы. При этом образуется карбоксильная группа (рис.3,а), которая может раскрывать эпоксидное кольцо других коротких и длинных молекул ЭД-20, создавая при этом гидроксильную группу (рис.3,б). После этого химическая реакция отверждения будет продолжаться, повторяя шаги, показанные на рисунках 3, а и 3, б.

#### 3. Математическая модель

Для построения математической модели были выделены группы атомов, которые дают полную информацию о ходе химической реакции. Похожая идея была использована при построении модели холодного отверждения [5]. Нижние индексы у объемных концентраций указывают на количество связей с другими группами атомов. Для молярных концентраций групп, образованных из длинных эпоксидных молекул, используем следующие обозначения:  $n_1 - для$  групп, имеющих одну химическую связь с другими группами (рис.4, а);  $n_2$  – имеющих две связи (рис.4, б);  $n_3$  – имеющих три химических связи (рис.4, в). Для молярных концентраций групп отвердителя используем обозначения: n<sub>0</sub><sup>cur</sup> – молярная концентрация групп отвердителя, не имеющих химических связей с другими группами (рис.4 г),  $n_1^{cur}$  – имеющих одну связь (рис.4, д),  $n_2^{cur}$  –имеющих две связи (рис. 4, е). Для молярных концентраций групп основной массы эпоксидных молекул используем обозначение  $n_0^{ep}$  — молярная концентрация групп, не имеющих химических связей с другими группами (рис. 5, а);  $n_1^{ep}$  — имеющих одну связь (рис. 5, б);  $n_2^{ep}$  —имеющих две связи (рис.5, в);  $n_2^{EP}$  — второй вариант групп с двумя связями (рис.5, г);  $n_3^{ep}$  —имеющих три связи (рис.5, д),  $n_4^{ep}$  — имеющих четыре связи (рис.5, е).





Таким образом, была построена система кинетических уравнений изменения молярных концентраций всех групп:

$$\begin{split} \frac{dn_1}{dt} &= -K_1 n_1^{cur} n_1, \\ \frac{dn_2}{dt} &= K_1 n_1^{cur} n_1 - K_2 n_0^{cur} n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= K_2 n_0^{cur} n_2, \\ \frac{dn_0^{ep}}{dt} &= -K_{10} n_1^{cur} n_0^{ep}, \\ \frac{dn_1^{ep}}{dt} &= K_{10} n_1^{cur} n_0^{ep} - K_{01} n_0^{cur} n_1^{ep} - K_{11} n_1^{cur} n_1^{ep}, \\ \frac{dn_2^{ep}}{dt} &= K_{11} n_1^{cur} n_1^{ep} - K_{02} n_0^{cur} n_2^{ep}, \\ \frac{dn_2^{EP}}{dt} &= K_{01} n_0^{cur} n_1^{ep} - K_{12} n_1^{cur} n_2^{EP}, \\ \frac{dn_3^{ep}}{dt} &= K_{02} n_0^{cur} n_2^{ep} + K_{12} n_1^{cur} n_2^{EP} - K_{03} n_0^{cur} n_3^{ep}, \\ \frac{dn_4^{ep}}{dt} &= K_{03} n_0^{cur} n_1^{ep} - K_{02} n_0^{cur} n_2^{ep} - K_{03} n_0^{cur} n_3^{ep}, \\ \frac{dn_4^{ep}}{dt} &= K_{01} n_0^{cur} n_1^{ep} - K_{02} n_0^{cur} n_2^{ep} - K_{03} n_0^{cur} n_3^{ep} - K_$$

С помощью комбинаторного анализа можно установить связи между константами скорости химических реакций

 $+K_{12}n_1^{cur}n_2^{EP}+K_1n_1^{cur}n_1$ 

$$K_{01} = A_0 exp\left(-\frac{E_0}{c_R\theta}\right), K_{02} = 2A_0 exp\left(-\frac{E_0}{c_R\theta}\right),$$
  

$$K_{03} = A_0 exp\left(-\frac{E_0}{c_R\theta}\right),$$
  

$$K_{10} = 2A_1 exp\left(-\frac{E_1}{c_R\theta}\right), K_{11} = A_2 exp\left(-\frac{E_1}{c_R\theta}\right),$$
  

$$K_{12} = A_1 exp\left(-\frac{E_1}{c_R\theta}\right), K_1 = K_{11}, \qquad K_2 = K_{10}.$$

где  $c_R$  – универсальная газовая постоянная,  $\theta$  – температура. Температурная зависимость коэффициентов задана с помощью зависимости Аррениуса.

Таким образом, неизвестными в уравнениях являются четыре константы:  $A_0, A_1, E_0, E_1$ . Эти константы будут определены из условия согласо-

вания расчетов с экспериментами при разных температурах.

## 4. Численное моделирование реакции горячего отверждения

Экспериментально известно, что реакция отверждения 100 г эпоксидной смолы и 95 г отвердителя при температуре  $\theta_1 = 150 \text{ C}^0$ , происходит за время  $t_1 = 9$  ч, а при температуре  $\theta_2 = 120 \text{ C}^0$  – за время  $t_2 = 24$  ч. Будем моделировать эти реакции.

В состав реакционной смеси входит 95 г отвердителя и 100 г эпоксидной смолы. В свою очередь, в состав эпоксидной смолы входят короткие и длинные молекулы. Хроматография эпоксидной смолы ЭД-20 показала существование двух пиков, относящихся к наличию длинных и коротких молекул. Установлено, что на 100 коротких молекул смолы приходится 8 длинных молекул, содержащих гидроксильные группы. Эти гидроксильные группы являются инициаторами химической реакции. Для расчетов были использованы следующие начальные условия:

$$\begin{split} n_1(0) &= 0.0733 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, n_2(0) = 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \\ n_3(0) &= 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \qquad n_0^{ep}(0) = 1.6835 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \\ n_1^{ep}(0) &= 0.0733 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \qquad n_2^{ep}(0) = 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \\ n_2^{EP}(0) &= 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \qquad n_3^{ep}(0) = 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \\ n_4^{ep}(0) &= 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \qquad n_0^{cur}(0) = 3.5374 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \\ n_1^{ep}(0) &= 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}, \qquad n_2^{ep}(0) = 0 \, \frac{\text{MOЛЬ}}{\pi}. \end{split}$$

Для коэффициентов скорости химической реакции используем формулу Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{c_R\theta}}.$$

Для этого введем следующие обозначения:

$$k_0^1 = A_0 exp\left(-\frac{E_0}{c_R\theta_1}\right), \qquad k_0^2 = A_0 exp\left(-\frac{E_0}{c_R\theta_2}\right),$$
$$k_1^1 = 2A_1 exp\left(-\frac{E_1}{c_R\theta_1}\right), \qquad k_1^2 = 2A_1 exp\left(-\frac{E_1}{c_R\theta_2}\right),$$

где  $\theta_1 = 150 C^0$ ,  $\theta_2 = 120 C^0$ .

Численные значения параметров  $k_0^i, k_1^i$ , были определены в ходе вычислительных экспериментов из условия получения в расчетах необходимого времени для завершения процесса отверждения:

$$k_0^1 = 15.5 \frac{\text{MOAB}}{\pi \cdot c}, \qquad k_0^2 = 20.7 \frac{\text{MOAB}}{\pi \cdot c}$$

$$k_1^1 = 3.9 \frac{\text{моль}}{\pi \cdot c}, \qquad k_1^2 = 8.1 \frac{\text{моль}}{\pi \cdot c}.$$

Используя найденные константы, нетрудно определить значения величин  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $E_0$ ,  $E_1$ .

Для решения системы кинетических уравнений использовалась встроенная в систему МАТLАВ функция pdepe, в которой используется численный метод, описанный в работе [7]. На рис. 6–9 представлены результаты моделирования первой химической реакции отверждения при температуре  $\theta_1 = 150 \text{ C}^0$ . Как видно на рис. 6–8 концентрация групп коротких и длинных молекул эпоксидной смолы  $n_1, n_2, n_0^{ep}, n_1^{ep}, n_2^{ep}, n_3^{ep}$  начинает стремиться к нулю в момент времени, равный 9 ч. Это означает, что реакция в этот момент завершилась, так как у групп отвердителя не остается реагентов.



**Рис.6.** Изменение концентраций групп основной массы молекул эпоксидной смолы, имеющих: 1 - одну химическую связь с другими группами (параметр  $n_1^{ep}$ );  $2 - две связи (параметр <math>n_2^{ep}$ );  $3 - три связи (параметр <math>n_3^{ep}$ )



**Рис.** 7. Изменение концентраций групп основной массы молекул эпоксидной смолы: 1 – не имеющих химических связей с другими группами (параметр  $n_0^{ep}$ ); 2 – имеющих четыре связи (параметр  $n_4^{ep}$ ); 3 – второй вариант групп, имеющих две связи (параметр  $n_5^{EP}$ )



**Рис.8.** Изменение концентраций групп длинных молекул эпоксидной смолы, имеющих: 1 одну химическую связь с другими группами (параметр  $n_1$ ); 2 -две связи (параметр  $n_2$ ); 3 -три связи (параметр  $n_3$ )



**Рис.9.** Изменение концентраций групп отвердителя: 1 – не имеющих химических связей с другими группами (параметр  $n_0^{cur}$ ); 2 – имеющих одну связь (параметр  $n_1^{cur}$ ); 3 – две связи (параметр  $n_2^{cur}$ )

#### 5. Заключение

В работе предложена математическая модель химической реакции горячего отверждения для реакционной смеси, состоящей из эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА. В основе модели положено представление о группах атомов, участвующих в химических реакциях. Для каждой группы сформулированы свои кинетические уравнения. Информация, полученная при решении системы кинетических уравнений, необходима для прогнозирования оптимального режима отверждения антенны на околоземной орбите.

Авторы статьи благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за оказанную финансовую поддержку работы в рамках проекта № 16-48-590844.

#### Список литературы

- Kondyurin A., Lauke B., Kondyurina I., Orba E. Creation of biological module for self-regulating ecological system by the way of polymerization of composite materials in free space // Advances in Space Research. 2004. N. 34. P. 1585–1591.
- Kondyurina I., Kondyurin A., Lauke B., Figiel Ł., Vogel R., Reuter U. Polymerisation of composite materials in space shell for development of a Moon base // Advances in Space Research. 2007. N. 37. P. 109–115.
- 3. Кондюрин А. В., Комар Л. А., Свистков А. Л. Моделирование отверждения композиционного материала в условиях открытого космоса // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т. 15. № 4. С. 512–525.
- Rusakov S. V. The effect of ablation of material on the process of cure of epoxy resin in the conditions of open space// Trans. X Int. Conf. on Nonequilibr. Proc. Nozzl. Jets (NPNJ' 2014), Alushta, Izdat. MAI (2014), pp. 567–569.
- Kondyurin A., Komar L. A., Svistkov A. L. Combinatory model of curing process in epoxy composite // Composites Part B: Engineering. 2012. V. 43. pp. 616–620.
- Русаков С. В., Свистков А. Л., Комар Л. А., Кондюрин А. В. Моделирование отверждения эпоксидной смолы в условиях открытого космоса // Мат. XVIII Международной конф. по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСПС' 2013), 22–31 мая 2013 г. Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2013. С. 128–130.
- Skeel R. D., Berzins M. A Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations in One Space Variable// SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing. 1990. Vol. 11. P. 1–32.

#### References

- 1. Kondyurin A., Lauke B., Kondyurina I., Orba E. Creation of biological module for self-regulating ecological system by the way of polymerization of composite materials in free space. *Advances in Space Research*, 2004, no. 34, pp. 1585–1591.
- Kondyurina I., Kondyurin A., Lauke B., Figiel Ł., Vogel R., Reuter U. Polymerisation of composite materials in space shell for development of a Moon base. *Advances in Space Research*, 2007, no. 37, pp. 109–115.
- 3. Kondyurin A., Komar L. A., Svistkov A. L. Modeling of curing of composite materials for the inflatable structure of a lunar space base. *Journal on Composite Mechanics and Design*, 2009, vol. 15, no. 4, pp. 512–525
- Rusakov S. V. The effect of ablation of material on the process of cure of epoxy resin in the conditions of open space. *Trans. X Int. Conf. on Nonequilibr. Proc. Nozzl. Jets* (NPNJ' 2014), Alushta: MAI 2014, pp. 567–569.
- Kondyurin A., Komar L. A., Svistkov A. L. Combinatory model of curing process in epoxy composite. Composites Part B: Engineering, 2012, vol. 43, pp. 616–620.
- Rusakov S. V., Svistkov A. L., Komar L. A., Kondyurin A. V. Modeling of epoxy resin curing in open space conditions. *Proceedings of the XVIII international conference on computational mechanics and modern applied software systems* (CMMASS' 2013), 22–31 May 2013, Alushta: MAI. 2013, pp. 128–130.
- Skeel R. D., Berzins M. A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 1990, vol. 11, pp. 1–32.

#### Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Елисеева А. Ю., Свистков А. Л., Кондюрин А. В. Математическая модель реакции горячего отверждения препрега // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 4 (38). С. 19–25. doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-19-25

#### Please cite this article in English as:

Eliseeva A. Yu., Svistkov A. L., Kondyurin A. V. Mathematical model of the reaction for hot curing of a prepreg of a nanosatellite antenna. Bulletin of Perm University. Physics, 2017, no. 4 (38), pp. 19–25. doi: 10.17072/1994-3598-2017-4-19-25