

УДК 539.2, 542.3

PACS 47.57 Ng

Испарение жидких компонентов связующего композиционных материалов космического назначения в вакуум

В. Н. Терпугов^{1†}, А. В. Кондюрин²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Эвингар Сайентифик, Эвингар, Австралия

† terpugov@psu.ru

В настоящее время разрабатываются технологии получения больших космических конструкций методом отверждения препрега композиционного материала с жидким связующим непосредственно в открытом космосе. При этом возникает проблема испарения активных компонентов связующих в вакуум открытого космоса. В данной работе исследовано испарение индивидуальных жидких компонентов связующих композиционных материалов, предполагаемых к использованию или уже испытанных в космических конструкциях на орбите. Определены скорости испарения в вакуум в рабочем интервале температур. Показано, что сертификационный тест космических агентств на дегазацию материалов не может быть использован для оценки возможности применения данных компонентов в вакууме космоса.

Ключевые слова: эпоксидная смола; эксперимент; температура; вакуум; испарение

Поступила в редакцию 04.08.2023; после рецензии 09.01.2024; принята к опубликованию 16.01.2024

Evaporation of liquid components of a binder used for space composite materials into vacuum

V.N. Terpugov^{1†}, A.V. Kondyurin²

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Ewingar Scientific, Ewingar, Australia

† terpugov@psu.ru

Currently, technologies are being developed for the creation of large space constructions by curing a prepreg of a composite material with a liquid binder directly in outer space. This raises the problem of evaporation of the active components of the binder into the vacuum of outer space. We study the evaporation of individual liquid components of binding agents that bond composite materials and are intended for use or have already been tested in space structures in orbit. The rates of evaporation into vacuum are determined in the working temperature range. It is shown that the outgassing test certified in space agencies cannot be applied to assess the possibility of using these components in the vacuum of outer space.

Keywords: epoxy resin; experiment; temperature; vacuum; evaporation

Received 04 August 2023; revised 09 January 2024; accepted 16 January 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-05-15

1. Введение

Полимерные конструкционные материалы на основе эпоксидных смол предполагается использовать для герметичных конструкций в космосе на орбите [1]. Такие материалы обладают более высокой удельной прочностью и низким весом по сравнению с металлами. Композитные материалы обеспечивают высокую удельную жесткость, стабильность размеров, ударопрочность и защиту от космического мусора, высокие демпфирующие характеристики и превосходную усталостную прочность. Преимущества таких материалов позволяет использовать их как конструкционные для летательных аппаратов в атмосфере, а также как конструкционные элементы в космических аппаратах. Так, например, стеклопластик ВПС-7 с эпоксидно-полиамидным клеем ВК-9 успешно работал в качестве защитного противометеоритного покрытия на основном корпусе российских космических станций начиная с первой станции «Салют-1» в течение нескольких лет на околоземной орбите непосредственно под действием космической среды открытого космоса. Защитный противометеоритный экран, изготовленный из углепластика КМУ, проработал успешно на корпусе станции «Мир» 15 лет вплоть до спуска станции с орбиты. Экран состоял из двух панелей с сотовой структурой с общей толщиной 10 мм. Эффективная плотность собранной панели была 2.2 кг/м². Такая защита обеспечивала сохранение герметичности отсеков станции при прямом попадании частиц 2.6 мм при скорости соударения 10 км/сек [2].

Полимерные композиционные материалы испытывались под действием среды открытого космоса на околоземной орбите. Образцы углепластика КМУ-3л на основе эпоксиформальдегидного связующего 5-211Б и образцы стеклопластика ВПС-7 на основе связующего ЭДТ-10П были экспонированы в течение 304 и 686 дней на «Салюте-6» в 1977 г. Углепластик КМУ-4л с ЭНФБ связующим были экспонированы 1501 день на станции «Салют-7» в 1982 г. и станции «Мир» в 1983 г. Адгезионные склейки на основе КМУ-3, КМУ-4 и ВПС-7 композитов были экспонированы на станции «Салют-7» и «Мир» разной длительностью от 102 до 1501 дня [3–6].

Связующее композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителей гексаметилендиамина и диаминодифенилметана были экспонированы на внешней стороне станции «Мир» в течение 10 лет [4, 7].

Углепластик на основе связующего КМУ-4л экспонировался на блоке «Заря» МКС в течение 12 лет [8]. Свойства композита были интерполированы на 30 лет использования его в открытом космосе и показали возможность его применения в качестве конструкционного материала в течение этого времени. Испытывался и ряд других композиционных материалов в открытом космосе [4, 9–14].

В настоящее время разрабатываются технологии создания больших конструкций непосредственно на орбите Земли [1]. Для этого на Земле будут изготавливаться оболочки из препрега композиционного материала с длительным временем жизнеспособного связующего. Далее оболочка свертывается и в компактном виде доставляется на орбиту. На орбите оболочка разворачивается и инициируется реакция отверждения связующего. В результате получается прочный корпус станции, космического корабля, технологического модуля или космической оранжереи, который затем может наполняться воздухом при атмосферном давлении.

После разворачивания конструкции на орбите неотвержденный пререпег будет подвергаться воздействию всех факторов открытого космоса: высокий вакуум, воздействие высокоэнергетических частиц солнечного ветра и галактических лучей, все виды электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн от видимого и ультрафиолетового спектра до гамма-лучей, резкие температурные колебания в широком диапазоне и набегающий поток атомарного кислорода [4, 15, 16].

Все данные факторы способны изменять химическую структуру материала и ход реакции отверждения препрега. Успешное отверждение композиционного материала требует учета всех этих факторов, разработки специальных приемов технологии отверждения препрега. Однако, прежде чем такая технология будет разработана, необходимо исследовать основные закономерности поведения неотвержденного препрега в условиях космического полета.

В данной работе исследовался фактор открытого космоса – вакуум. Действие вакуума на процесс отверждения связующего композиционного материала проявляется как испарение летучих компонентов связующего с поверхности материала в вакуум космоса. При этом происходит нарушение заданного состава неотвержденного связующего. При испарении реакционноспособных компонентов связующего нарушается стехиометрическое соотношение активных компонентов и, как следствие, нарушается заданный ход реакции отверждения связующего. Результатом нарушения хода реакции может быть изменение механических свойств композиционного материала вплоть до полной потери прочности материала. При интенсивном испарении легколетучих компонентов связующего возможно вспенивание связующего с потерей заданных прочностных свойств композиционного материала.

Испарение веществ с поверхности изучалось с давних времен. Скорость испарения материалов может быть описана уравнением Лэнгмюра [17]:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\alpha \cdot p \cdot S \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}, \quad (1)$$

где dm/dt скорость испарения образца, α – коэффициент испарения, p – давление насыщенного пара

вещества, S – поверхность испарения, M – молярная масса образца, R – универсальная газовая постоянная и T – температура. Давление насыщенного пара от температуры в простейшем случае описывается экспоненциальным законом [18]

$$p = A \cdot e^{-B/T}. \quad (2)$$

Коэффициент испарения учитывает вероятность возвращения испаренной молекулы обратно на поверхность. При испарении в вакуум коэффициент испарения может быть принят равным 1.

Для изучения процесса испарения используют установки измерения давления собственных паров вещества. Самый простой способ измерения давления насыщенных паров – это введение некоторого количества вещества в торричелливу пустоту над столбом ртути [19, 20].

Понижение столба ртути покажет давление паров вещества. Для более точного измерения используют метод Сорреля-НАТИ [21]. Метод Валявского–Бударова, также дающий более точные значения, используется в основном для компонентов топлива [22]. Метод основан на измерении увеличения объема паровоздушной смеси после испарения топлива при определенной температуре при постоянном давлении. Другие статистические методы измерения давления насыщенных паров основаны на более точном измерении приращения давления, включая схему с дифференциальными тензосенсорами [23]. Динамические методы измерения давления насыщенных паров основаны на выкипании жидкости при определенном давлении. В методе насыщения движущегося газа через нагретую жидкость прокачивают инертный газ, который насыщается парами исследуемой жидкости. Затем пары жидкости конденсируются на холодной поверхности, и измерение конденсированной жидкости пересчитывается в давление насыщенных паров [24]. В методе изотермы строится кривая зависимости давления насыщенного пара от его объема при постоянной температуре. В точке насыщения изотерма имеет перелом, который используется для расчета давления насыщенных паров. Такие методы применимы только для легколетучих веществ с высокими значениями давления насыщенных паров.

При давлении насыщенных паром менее 100 Па используется эффузионный метод Кнудсена [21]. Для этого исследуемое вещество испаряется при определенной температуре, пары вещества проникают через отверстие в мембране и конденсируются на холодной поверхности. Величина конденсированного вещества за определенное время пересчитывается в давление насыщенных паров вещества. Для определения количества прошедшего через отверстие пара можно так же использовать методы хроматографии или масс-спектрологии [25, 26].

Эти методы используются для стойких неокисляющихся веществ. В случае реакционных веществ

или составных веществ такие методы могут давать ошибки, вызванные химическими процессами.

Прямым методом измерения скорости испарения является метод Лэнгмюра, который основан на измерении падения массы образца испаряемого вещества или нарастания массы конденсированного вещества на холодной поверхности. При этом испарение должно происходить в вакуум. Этот метод лежит в основе сертификационного теста на дегазацию материалов космического применения.

Метод определения интенсивности дегазации материала, который предполагается использовать в открытом космосе, основан на определении потери массы образца в вакууме при температуре 125°C в течение 24 ч [27–29].

Для этого образец материала помещается в ячейку, которая расположена в вакуумной термокамере. Образец вакуумируется и нагревается до температуры испытания. Масса образца измеряется до и после выдержки в вакууме. Одновременно с этим над ячейкой с испаряющимся материалом располагается охлажденная пластинка для конденсации испаренного вещества. Два основных параметра, общая потеря массы (total mass loss, TML) и общая летучая сконденсированная масса (Cumulative Volatile Condensable Material, CVCM), используются для оценки дегазации материала. Для допуска материала к использованию в открытом космосе материал должен показать не более 1 % TML и не более 0.1 % CVCM. При этом материал при испытании должен удовлетворять ряду требований, включая стабильность материала и отсутствие каких-либо химических превращений при температуре испытания в вакууме на все время эксперимента. Эти тесты и условия используются в настоящее время во всех космических агентствах мира при сертификации всех материалов, работающих в открытом космосе.

Данные условия достаточно жесткие. Это вызвано тем, что на внешней стороне космических аппаратов может быть установлена чувствительная аппаратура, например, прецизионная оптика, и легколетучие компоненты материала, испаряясь и конденсируясь на поверхности, могут загрязнить значимые элементы аппаратуры. В частности, данные требования применяются ко всем материалам, отправляемым на МКС в настоящее время [30].

Изучению действия вакуума космоса на жидкие материалы посвящен ряд работ. В основном исследовалось испарение жидких компонентов смазок для трущихся механических узлов в космических аппаратах [31, 32].

Испарение некоторых жидких индивидуальных компонентов связующего композиционных материалов в вакуум при различных температурах проводилось одним из авторов [33–37].

В данной работе исследованы процессы испарения индивидуальных компонентов некоторых связующих композиционных материалов методом Лэнгмюра, которые были использованы ранее как

конструкционные в космических аппаратах на орбите в открытом космосе или испытанные в открытом космосе.

2. Описание эксперимента

Для исследования были выбраны и приобретены отечественные компоненты смол и отвердителей, которые выпускались в Советском Союзе или выпускаются сейчас в России в промышленных масштабах. Были исследованы эпоксидиановая смола ЭД-20, низкомолекулярная эпоксидная смола ДЭГ-1, высокомолекулярная эпоксидная смола ЭН-6, эпоксидная смола УП-631, триэтилентетрамин (ТЭТА), триэтаноламин (ТЭА), триэтаноламинтитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) и комплекс трехфтористого бора с бензиламином (УП-605/3). Выбор компонентов был обусловлен двумя причинами. Во-первых, были выбраны компоненты и композиции связующих, которые применялись или были испытаны в реальных космических полетах на околоземной орбите. Во-вторых, были использованы композиции, которые были достаточно широко исследованы различными методами и по ним имеется наиболее полная информация о структуре и свойствах композитов. Все эти композиции также применяются в других областях машиностроения.

Испарение отдельных компонентов связующего было измерено в лабораторном вакууме. Для эксперимента была создана установка, позволяющая исследовать процесс испарения активных компонентов в вакуум при разных температурах. Установка состояла из вакуумного шкафа (АКТАН ВТШ-К24-250, Россия), ловушки паров компонентов связующего и вакуумного масляного насоса (SPECOS 2LT-6D, Россия). Давление в вакуумном шкафу измерялось вакуумметром (VD81, Германия) и составляло 3 Па. Температура в вакуумном шкафу устанавливалась в диапазоне от комнатной 20°C до 160°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Исследуемые компоненты наносились на стеклоткань (Аэро, твилл, Россия) размером $35 \times 35 \text{ мм}^2$. Излишки смолы убирались безворсовой фильтровальной бумагой. Пропитанная стеклоткань помещалась на алюминиевую фольгу. Для экспериментов готовились 3 образца каждого компонента. Массу фольги с непропитанной и пропитанной компонентами связующего стеклоткани измеряли на аналитических весах (Sartorius GC 503, Германия, класс точности I специальный). Средняя масса наносимого компонента составляла 0.20–0.25 г. Соотношение массы стеклоткани и исследуемого компонента номинально составляло 1:1, что соответствовало сплошному покрытию ткани смолой с заполненными промежутками между волокнами ткани. Образцы помещались в прогретый до необходимой температуры шкаф, а затем шкаф вакуу-

мировался. Через каждые 15–20 мин шкаф вентилировался воздухом, образцы вынимались из шкафа и взвешивались. Результаты изменения массы образцов за вычетом массы стеклоткани и подложки фиксировались по массе компонента и анализировались. Анализировалась прямая часть графика падения массы компонентов. Скорость испарения компонентов рассчитывалась и усреднялась.

3. Результаты

Особое значение уделялось повторяемости результатов измерений. Пример измерений массы эпоксидной смолы ЭД-20 в вакууме со временем испарения для двух образцов приведен на рис. 1.

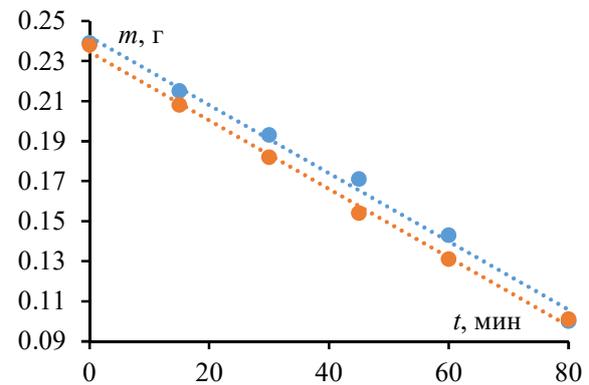


Рис. 1. Масса эпоксидной смолы ЭД-20 на тканых образцах размером $35 \times 35 \text{ мм}^2$, выдержанной в вакуумном шкафу при 140°C в зависимости от времени выдержки. Представлены исходные измерения для двух одинаковых образцов. Контрольные измерения массы подложки и ткани без пропитки при выдержке в вакууме в аналогичных условиях показали стабильность массы

Усредненные потери массы эпоксидной смолы в вакууме при различных температурах показаны на рис. 2. С увеличением температуры испарения растет наклон прямой потери массы смолы, что соответствует увеличению скорости испарения смолы. На начальном этапе времени потери массы имеют ступень, обусловленную испарением адсорбированной воды в вакуум. Эта ступень исключалась из дальнейшего анализа и для расчета использовалось только дальнейшее изменение массы смолы, когда влияние испарения адсорбированной в смоле воды было минимально.

График показывает, что падение массы со временем нахождения образцов в вакууме происходит линейно. Измерения проводились до уменьшения массы смолы не более 50% от исходной величины. Это обеспечивало минимизацию влияния структуры ткани на скорость испарения. В то же время испарение с поверхности ткани представляет собой более близкий случай испарения с поверхности

препрега из тканного материала, чем обычное испарение со свободной поверхности смолы из ванночки. При испарении из ванночки играет роль эффект смачивания смолой поверхности ванночки, что ограничивает минимальную толщину слоя наносимой смолы и приводит к возникновению пузырей при испарении из толстого слоя смолы в вакуум. При проведении данного эксперимента по испарению смолы с тканых образцов слой смолы был достаточно тонким, что не способствовало образованию пузырей в вакууме. Поэтому результаты данного эксперимента можно интерпретировать, как процесс испарения смолы только с поверхности материала.

Повышение температуры до 160°C приводит к резкой потере массы смолы. Практически, после первых 15 мин в вакууме основная часть смолы (более 70% исходной массы) испаряется. Кинетика изменения массы образцов смолы показана на рис. 3.

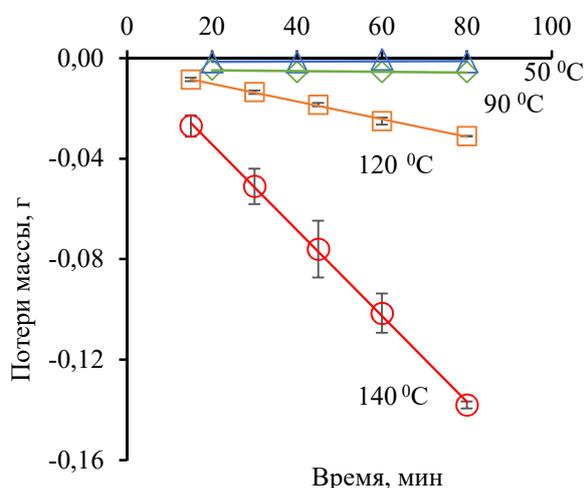


Рис. 2. Потери массы смолы ЭД-20 на тканых образцах размером 35×35 мм², выдержанной в вакуумном шкафу в зависимости от времени выдержки при различных температурах

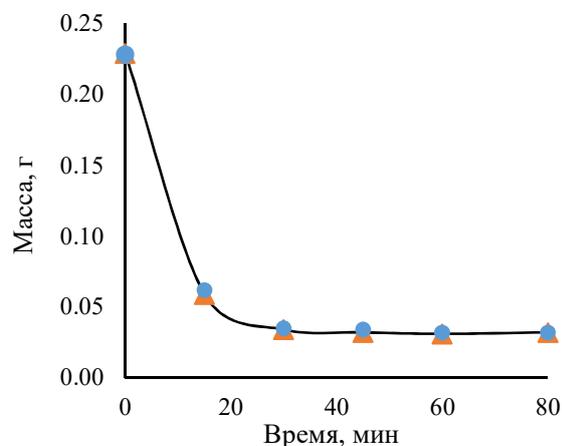
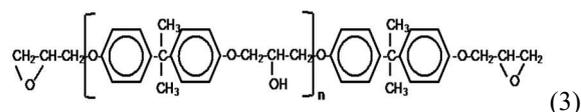


Рис. 3. Масса смолы ЭД-20 на тканых образцах, выдержанных в вакуумном шкафу, при 160 °C в зависимости от времени выдержки

Из приведенного графика видно, что оставшаяся часть смолы около 14–15% сохраняется на ткани даже при длительном времени вакуумирования. В пределах погрешности измерения масса этих образцов не меняется в данном временном промежутке измерений. Эта величина (14–15%) примерно совпадает с величиной концентрации высокомолекулярных фракций эпоксидной смолы ($n > 0$ в формуле (1)), которая оценивается в пределах 10–15% массы всей смолы [38]. Таким образом, данные результаты испарения смолы относятся только к низкомолекулярной фракции эпоксидной смолы ($n = 0$ в формуле (1)), которая составляет основную часть смолы по массе (не менее 85%).



Испарение более высокомолекулярных фракций происходит при более высоких температурах. Поскольку основные потери массы образцов смолы происходят в данном температурном диапазоне, то дальнейшие исследования испарения высокомолекулярных фракций при более высоких температурах не проводилось. Поэтому самая высокая температура, при которой были получены результаты для эпоксидной смолы ЭД-20, была равна 140°C. Аналогично, такие же ограничения для максимально возможной температуры были применены для всех остальных исследованных компонентов, когда скорость испарения становилась настолько высокой, что получить линейную часть графика потери массы по данной методике эксперимента не представлялось возможным.

С другой стороны, изменение массы смолы в вакууме при температуре ниже 50°C практически незаметно. Скорость испарения смолы при такой температуре намного ниже порога, который может быть определен по данной методике. Поэтому нижний предел температуры в данном эксперименте по испарению эпоксидной смолы ЭД-20 был установлен в 50°C. Аналогично, такие же ограничения для минимально возможной температуры были применены для всех остальных исследованных компонентов, когда скорость испарения становилась настолько низкой, что измерение потери массы не представлялось возможным по данной методике эксперимента. Поскольку предел точности измерения массы в данном эксперименте был ниже 0,5% массы образца смолы, то это означало, что потеря массы лежит ниже максимума, допустимого для материалов при использовании в открытом космосе согласно имеющимся стандартам в космических агентствах. Соответственно, данная методика эксперимента соответствовала по чувствительности измерений массы стандартам измерения

дегазации материалов космического назначения. Полученные экспериментальные данные потери массы эпоксидной смолы в вакууме при различных температурах были использованы для расчета скорости испарения смолы в вакууме. Для этого экспериментальные данные аппроксимировались линейной функцией и коэффициент пропорциональности нормировался на площадь образца и время экспозиции образца в вакууме. Результаты расчета скорости испарения эпоксидной смолы ЭД-20 представлены на рис. 4.

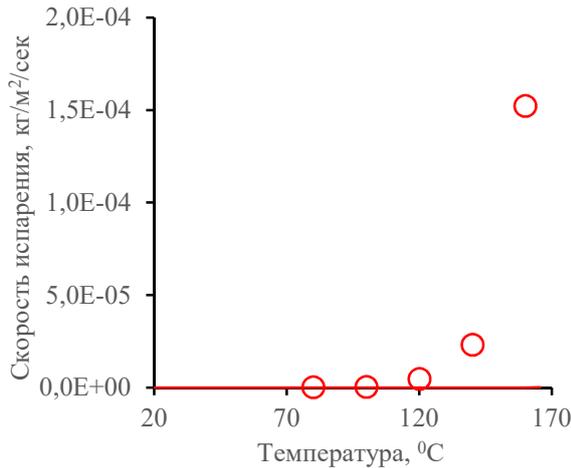


Рис. 4. Скорость испарения эпоксидной смолы ЭД-20 в вакууме от температуры и аппроксимация ее экспоненциальной функцией

Скорость испарения смолы в зависимости от температуры в данном температурном интервале аппроксимируется экспоненциальной функцией. Для определения параметров функции график был представлен в логарифмических координатах. Параметры линеаризации были использованы для расчета коэффициентов экспоненциальной функции. В результате получили следующую функцию:

$$R = A \cdot e^{k \cdot T}. \quad (4)$$

В (4) скорость испарения выражена в единицах кг/м²/сек, а температура – в Кельвинах. Коэффициенты k и A найдены из аппроксимации экспериментальных данных и приведены в таблице.

Аналогичные измерения были проведены для указанных выше компонентов связующих: ТЭТА, ДЭГ-1, ТЕА, УП-631, ТЭАТ-1 и ИМТГФА. Потери массы этих компонентов в вакууме аппроксимировались линейными функциями от времени. Скорость испарения от температуры аппроксимировалась экспоненциальной функцией (2). На рис. 5 зависимости скорости испарения разных компонентов связующего приведены в логарифмических координатах. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на теоретические кривые. Коэффициенты k и A для этих компонентов также приведены в таблице.

Константы зависимости скорости испарения компонента в вакууме от температуры испарения в формуле (4) в измеренном температурном диапазоне. R^2 коэффициент корреляции линейной аппроксимации.

Компонент	Температурный диапазон	k , 1/К	A , кг/м ² /сек	R^2
	T , °C			
ТЭТА	23-55	7.78E-2	9.4E-16	0.99
ДЭГ-1	25-60	7.71E-2	3.7E-16	0.99
ТЭА	20-120	6.36E-2	4.6E-15	0.99
ЭД-20	80-160	8.01E-2	1.1E-19	0.97
УП-631	100-160	6.79E-2	2.8E-18	0.96
ТЭАТ-1	100-160	6.11E-2	5.8E-17	0.99
ИМТГФА	23-30	1.07E-1	9.1E-20	-
УП-605/3	60-90	7.79E-2	2.0E-18	0.99
	100-120	6.25E-2	2.2E-16	0.84
ЭН-6	100-160	-	-	-

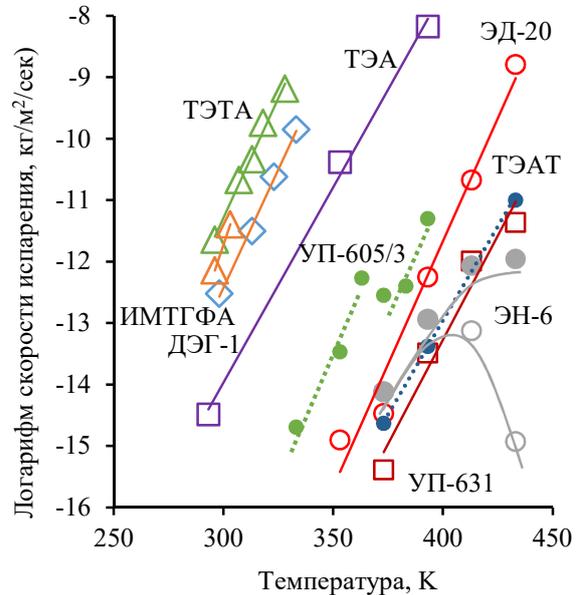


Рис. 5. Скорости испарения компонентов связующих в вакууме в зависимости от температуры и аппроксимация экспоненциальными функциями: зеленые треугольники – ТЭТА, оранжевые треугольники – ИМТГФА, голубые ромбы – ДЭГ-1, фиолетовые квадраты – ТЭА, зеленые круги – УП-605/3, красные круги – ЭД-20, серые круги ЭН-6 (заполненные круги – начало испарения, пустые круги – окончание испарения), синие круги – ТЭАТ, коричневые квадраты – УП-631. График приведен в координатах натурального логарифма для лучшего наблюдения

В исследованном ряду компонентов два компонента показали особенности кинетики испарения: катализатор УП-605/3 и смола ЭН-6. Потеря массы катализатора УП-605/3 при различной температуре в вакууме со временем экспозиции представлена на рис. 6.

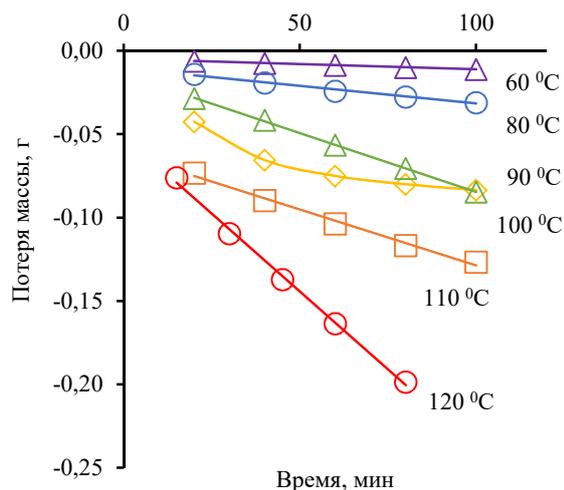


Рис. 6. Потери массы катализатора отверждения УП-605/3 на тканых образцах размером 35x35 мм² в вакуум при различных температурах от времени экспозиции

В температурном диапазоне от 60 °C до 90 °C кинетика испарения имеет линейный характер. Однако при температуре 100 °C кинетика испарения показывает нелинейный характер с замедлением потери массы со временем экспозиции. При повышении температуры в диапазоне 110–120 °C снова наблюдается линейный характер кинетики потери массы. Рассчитанная скорость испарения показала слом кривой в температурном диапазоне от 90 до 110 °C (см. рис. 5). До излома зависимость скорости испарения от температуры аппроксимируется экспоненциальной кривой с параметрами, указанными в таблице. После излома экспоненциальный характер зависимости сохраняется, но параметры функции становятся другими (см. таблицу).

Данный катализатор представляет собой комплекс трехфтористого бора с бензиламином. При температуре около 100 °C комплекс распадается, как предполагается, на трехфтористый бор и бензиламин, которые инициируют реакцию эпоксидного кольца с гидроксильными группами макромолекул эпоксидной смолы. Таким образом, такой катализатор является латентным отвердителем для эпоксидного связующего, который является инертным до температуры распада комплекса, и активизируется после его распада. Однако процесс распада комплекса должен приводить к выделению низкомолекулярных компонентов: трехфтористого бора и бензиламина, которые должны иметь более высокую скорость испарения в вакуум, чем комплекс. В эксперименте наблюдаются обратный эффект замедления потери массы и уменьшение скорости испарения при температуре распада комплекса и выше. Можно предположить, что в результате распада комплекса запускаются некоторые химические превращения, приводящие к образованию продуктов реакции, которые имеют более высокую молекулярную массу, чем исходный комплекс, что

понижает скорость испарения продукта реакции в вакуум.

Нелинейная кинетика потери массы в вакуум так же наблюдалась для смолы ЭН-6. На рис. 7 приведены результаты измерения потери массы этой смолы со временем при различных температурах.

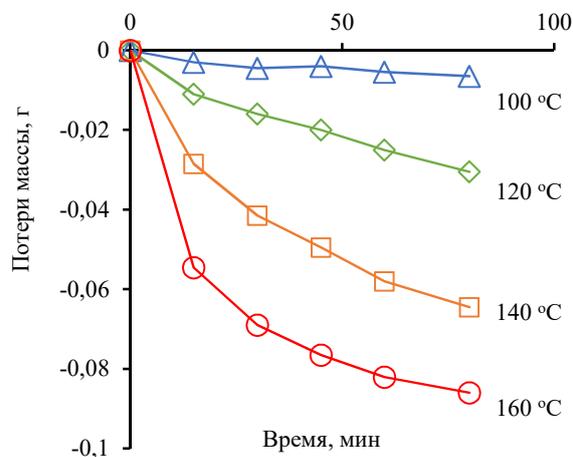


Рис. 7. Потери массы новолачной смолы ЭН-6 на тканых образцах размером 50x50 мм² в вакуум при различных температурах от времени экспозиции

Скорость потери массы смолы в вакууме при всех температурах уменьшается со временем испарения. При повышенной температуре отклонение от линейного характера зависимости наблюдается сильнее.

Смола ЭН-6 является продуктом конденсации эпихлоргидрина с новолачной фенолформальдегидной смолой СФ-0113 [39, 40].

Известно, что молекулярно-массовое распределение фенолформальдегидных смол достаточно широкое, намного шире молекулярно-массового распределения эпоксидных смол. Вследствие этого продукты реакции конденсации эпихлоргидрина с новолачной фенолформальдегидной смолой СФ-0113 так же должны обладать широким молекулярно-массовым распределением. Тогда различные фракции смолы с различной молекулярной массой будут иметь различные скорости испарения, что наблюдается в этом эксперименте. Выделить какую-нибудь определенную скорость испарения в этом случае не имеет смысла, но можно определить диапазон скоростей испарения. На рис. 5 приведены две кривые, соответствующие начальной скорости потери массы смолы и потери массы смолы после выдержки в течение 1 ч в вакууме. Как видно из приведенного графика, при низких температурах скорости испарения в начале процесса и в конце незначительно отличаются, тогда как при высоких в конце процесса испарения различие в скоростях составляет около 20 раз.

Зная скорость испарения компонентов, можно рассчитать потери массы индивидуальных компонентов неотвержденного связующего в условиях, обозначенных в сертификационном тесте на дегазацию материалов космического назначения [27–29]. Принимая температуру испытания 124°C и время испытания 24 ч, можно показать, что все без исключения исследованные компоненты полностью испарятся в вакуум. Таким образом, ни один индивидуальный компонент связующего из ряда исследованных не пройдет тест на дегазацию, требуемый по условиям космических агентств. Однако, как показали предыдущие исследования [1], в вакууме возможно получить полностью отвержденный композиционный материал. Это означает, что используемый в настоящее время сертификационный тест на дегазацию не может быть использован для оценки стойкости неотвержденного связующего композиционного материала как несоответствующий физико-химическим процессам в данной технологии.

4. Заключение

Экспериментально проведены исследования испарения в вакуум индивидуальных компонентов связующих композиционных материалов при различных температурах, которые используются или предлагаются к использованию в открытом космосе. Показано, что в основном для таких компонентов скорость потери массы соответствует экспоненциальной зависимости от температуры. В некоторых случаях скорость испарения отклоняется от экспоненциального закона вследствие химических превращений или широкого молекулярно-массового распределения. Показано, что для всех компонентов не выполняется требование 1%-ной потери массы в условиях теста на дегазацию материалов для космического назначения, что формально является достаточным основанием для отказа применения данных компонентов в открытом космосе. Однако ранее было показано, что возможно получить полностью отвержденное связующее композиционного материала в условиях вакуума из этих компонентов. Поэтому современный сертификационный тест на дегазацию материалов космического назначения не может быть использован для неотвержденного связующего композиционного материала. Требуется разработка нового теста, соответствующего физико-химическим процессам в данной технологии.

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

Список литературы

1. *Kondyurin A.* Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. Amsterdam: Elsevier, 2022. 630 p.

2. *Каблов Е. Н., Старцев О. В., Деев И. С., Никушин Е. Ф.* Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №10. С. 2–9.
3. *Issoufov V., Viel-Inguibert V., Dinguirard M., Startsev O. V., Nikishin E. F.* Predictive model for microcracking and mechanical properties of polymer matrix composite materials for space applications // Proc. of 9th Int. Symposium on Materials in a Space Environment. Noordwijk, 2003. P. 407–412.
4. *Новиков Л. С.* Модель космоса. Т. 2. М.: Изд-во «Книжный дом «Университет»», 2007. 1144 p.
5. *Deev I. S., Nikishin E. F.* Effect of long-term exposure in the space environment on the microstructure of fibre-reinforced polymers // Composites Science and Technology. 1997. Vol. 57. P 1391–1401.
6. *Барбаишев Е. А., Душин М. И., Ивонин Ю. Н., Козин В. И., Никушин Е. Ф., Паньшин Б. И., Перов Б. В.* Некоторые результаты испытаний полимерных материалов после экспозиции в условиях открытого космоса. Космическая технология и материаловедение. М.: Наука, 1982. С. 78–84.
7. *Babaevsky P. G., Kozlov A., Slagoda V.V., Tehurilo I.V., Nikitsky V. P.* Dielectric properties – temperature monitoring of cured epoxy polymers and composites during 6-years outer space exposure // Proc. of 7th Int. Symposium on Materials in Space Environment. Toulouse, 1997. P.345–356.
8. *Shumov A. E., Novikov L. S., Shaevich S. K., Aleksandrov N. G., Smirnova T.N., Nikishin E. F., Chernik V. N., Petukhov V. P., Voronina E. N., Sedov V. V., Salnikova I. A., Babaevskiy P. G., Kozlov N. A., Deev I. S., Startsev O. V., Shindo D. J., Golden J. L., Kravchenko M.* Results of the Komplast experiment on the long-term exposure of materials specimens on the ISS surface // Advances in Space Research. 2015. Vol. 56. P. 2188–2195.
9. *Tennyson R. C.* Atomic oxygen effects on space inflatable materials. // Jenkins C. H. M. (ed.) Gossamer Spacecraft: Membrane and Inflatable Structures Technology for Space Applications. Reston, 2001. P.281–302.
10. *Kleiman J. I., Iskanderova Z. A., Perez F. J., Tennyson R. C.* Protective coatings for LEO environments in spacecraft applications // Surface and Coating Technology. 1995. Vol. 76–77. P. 827–834.
11. *Ананьева О. А., Милинчук В. К.* Исследование свойств и структуры фторполимерных пленок после экспонирования на орбитальной космической станции «Мир» // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40 (1). С. 3–7.
12. *Ананьева О. А., Милинчук В. К., Загорский Д. Л.* Исследование свойств и структуры полиимидных и двухслойных фторполиимидных пленок, экспонированных на орбитальной космической

- станции «Мир» // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41/ № 4. С. 271–276.
13. Пасевич О. Ф. Исследование свойств и структуры полиимидных пленок после воздействия факторов космического пространства низких земных орбит: дис. канд. хим. наук. Обнинск, 2006. 113 с.
 14. Деев И. С., Никишин Е. Ф. Исследование микроструктуры и химического состава поверхностных слоев полиимидной пленки и конденсированных на ней веществ после длительной экспозиции на орбитальной космической станции «Мир» // Вопросы материаловедения. 2018. № 2 (94). С. 143–154.
 15. Walter H. U. Fluid Sciences and Materials Science in Space: a European Perspective. Berlin: Springer, 1987. 745 p.
 16. ECSS Space Environment Standard, ECSS E-10-04 (Guide for LEO mission), ECSS-Q-70-04 (outgassing), ESA, 2000.
 17. Langmuir I. The vapor pressure of metallic tungsten // Physical Review. 1913. Vol. 2. N. 5. P. 329–342. DOI: 10.1103/PhysRev.2.329.
 18. Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Торичнев Н. Н. Физико-химические основы применения моторных, реактивных и ракетных топлив. Л.: Химия, 1965. 260 с.
 19. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
 20. Суворов А. Н. Термодинамическая химия паробразного состояния. Л.: Химия, 1970. 205 с.
 21. Харченко П. М., Христинченко В. В., Блоцкий Н. А. Экспериментальная установка и методики исследования плотности и ДНП агропромышленных сточных вод // Труды КубГАУ. 2012. Т. 1, № 37. С. 238–242.
 22. ГОСТ 6668-53. Топливо моторное. Метод определения давления насыщенных паров способом Валявского–Бударова. М.: Стандартинформ, 1953. С. 520–625.
 23. Федоров В. А., Кузнецов Н. Т. Анализ и исследование полупроводниковых материалов. Самара: Изд-во Самарского гос. аэрокосм. ун-та, 2008. 84 с.
 24. Ралис Р. В., Яблонский Г. С., Слободов А. А. Определение давления насыщенного пара низколетучих веществ на основе изучения скорости испарения методом термогравиметрического анализа // Научно-технический вестник информационных технологий механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 1072–1080.
 25. Сидоров Л. Н., Коробов Е. С. Масс-спектральный метод изотермического испарения / В сб.: Современные проблемы физической химии. Т. 9. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 48–113.
 26. Соколов Д. Н. Газохроматографический анализ металлов в виде летучих комплексов // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 741–749.
 27. ГОСТ Р 50109-92. Материалы неметаллические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии. М.: Стандартинформ, 2015. 9 с.
 28. ESA PS-01-7022 A thermal vacuum test for the screening of space materials. 2019.
 29. ASTM E595 Total mass loss and collected volatile condensable material from outgassing in a vacuum environment. 2021.
 30. Хасанишин Р. Х. Математическое моделирование конденсации продуктов газовой выделения при термовакуумном воздействии на материалы покрытий космических аппаратов // Космонавтика и ракетостроение. 2003. Вып. 4 (33). С. 111–121.
 31. Сундичин В. В. Пластичные смазки в СССР: справочник. М.: Химия, 1984. 192 с.
 32. Космонавтика. Маленькая энциклопедия. М.: Советская Энциклопедия, 1970. 400 с.
 33. Kondyurin A. V. Building the shells of large space stations by the polymerization of epoxy composites in open space // Int. Polymer Sci. and Technol. 1998. Vol. 25. N. 4. P. 78–80.
 34. Kondyurin A. High-size space laboratory for biological orbit experiments // Advanced space research. 2001. Vol. 28. N. 4. P. 665–671.
 35. Kondyurin A., Kostarev K., Bagara M. Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions // Acta Astronautica. 2001. Vol. 48. N.2–3. P.109–113.
 36. 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. P. 109–115.
 37. Kondyurin A. Direct curing of polymer construction material in simulated Earth's Moon surface environment // Journal of Spacecraft and Rockets. 2011. Vol. 48. N. 2. P. 378–384.
 38. Kondyurin A. V., Komar L. A., Svistkov. A. L. Modelling of curing reaction kinetics in composite material based on epoxy matrix // Journal on Composite Mechanics and Design. 2010. Vol. 16. N. 4. P. 597–611.
 39. Батаев А. А., Батаев В. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.
 40. Гуняев Г. М., Сорокина Т. Г., Хорошилова И. П., Румянцев А. Ф. Конструкционные эпоксидные пластики // Авиационная промышленность. 1984. № 12. С. 41–45.

References

1. Kondyurin A. *Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space*. Amsterdam: Elsevier, 2022. 630 p.
2. Kablov E. N., Startsev O. V., Deev I. S., Nikishin E. F. Properties of polymeric composite ma-

- terials after exposure to open space in near-Earth orbit. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [All Materials. An Encyclopedic Reference Book], 2012, no. 10, pp. 2–9. (In Russian).
3. Issouпов V., Viel-Inguibert V., Dinguirard M., Startsev O. V., Nikishin E. F. Predictive model for microcracking and mechanical properties of polymer matrix composite materials for space applications. *Proc. of 9th International symposium on materials in a space environment*. Noordwijk, 2003, pp. 407–412.
 4. Novikov L. S. (ed.) *Model of Space*, vol. 2, Moscow, KDU, 2007. 1144 p. (In Russian)
 5. Deev I. S., Nikishin E. F. Effect of long-term exposure in the space environment on the microstructure of fibre-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*. 1997. vol. 57. pp. 1391–1401.
 6. Barbashev E. A., Dushin M. I., Ivonin Yu. N., Kozin V. I., Nikishin E. F., Panshin B. I., Perov B. V. Nekotorye rezultaty ispytaniy polimernykh materialov posle ekspozitsii v usloviakh otkrytogo kosmosa [Some results of tests of polymer materials after exposition in conditions of outer space]. *Kosmicheskaya tekhnologiya i materialovedenie* [Space Technology and Materials Science], Moscow: Nauka, 1982, pp. 78–84 (In Russian).
 7. Babaevsky P. G., Kozlov A., Slagoda V. V., Tshurilo I. V., Nikitsky V. P. Dielectric properties – temperature monitoring of cured epoxy polymers and composites during 6-years outer space exposure. *Proc. of 7th Int. Symposium on Materials in Space Environment*. Toulouse: France, 1997, pp. 345–356.
 8. Shumov A. E., Novikov L. S., Shaevich S. K., Aleksandrov N. G., Smirnova T.N., Nikishin E. F., Chernik V. N., Petukhov V. P., Voronina E. N., Sedov V. V., Salnikova I. A., Babaevskiy P. G., Kozlov N. A., Deev I. S., Startsev O. V., Shindo D. J., Golden J. L., Kravchenko M. Results of the Komplast experiment on the long-term exposure of materials specimens on the ISS surface. *Advances in Space Research*, 2015, vol. 56, pp. 2188–2195.
 9. Tennyson R. C. Atomic oxygen effects on space inflatable materials. In: Jenkins C. H. M. (ed.) *Gossamer Spacecraft: Membrane and Inflatable Structures Technology for Space Applications*. Reston, 2001, pp. 281–302.
 10. Kleiman J.I., Iskanderova Z. A., Perez F. J., Tennyson R. C. Protective coatings for LEO environments in spacecraft applications. *Surface and Coating Technology*, 1995, vol. 76-77, pp. 827-834.
 11. Anan'eva O. A., Milinchuk V. K. Study of the properties and structure of fluoropolymer films after space exposure on the Mir space station. *High Energy Chemistry*, 2006, vol. 40 (1), pp. 1–5.
 12. Anan'eva O. A., Milinchuk V. K., Zagorskii D. L. Study of the properties and structure of polyimide and bilayer fluoropolyimide films after space exposure on the Mir space station. *High Energy Chemistry*, 2007, vol. 41, no. 4. pp. 271–276.
 13. Pasevich O. F. *Issledovanie svoystv i struktury poliimidnykh plenok posle vozdeystviya faktorov kosmicheskogo prostranstva nizkikh zemnykh orbit* [Study of the properties and structure of polyimide films after exposure to space factors of low Earth orbits]. Cand. Chem. Sci. thesis, Obninsk, 2006. 113 p. (In Russian).
 14. Deev I. S., Nikishin E. F. On the microstructure and chemical composition of the polyimide film surface and condensed substances after long-term exposure on the space station Mir. *Voprosy materialovedeniya*. 2018, no. 2 (94), pp. 143–154 (In Russian).
 15. Walter H. U. *Fluid Sciences and Materials Science in Space: A European Perspective*, Berlin: Springer, 1987. 745 p.
 16. ECSS Space Environment Standard, ECSS E-10-04 (Guide for LEO mission), ECSS-Q-70-04 (outgassing), ESA, 2000.
 17. Langmuir I. The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical Review*. 1913. vol. 2, no. 5, pp. 329–342. doi: 10.1103/PhysRev.2.329.
 18. Bol'shakov G. F., Gulin E. I., Torichnev N. N. *Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya motornykh, reaktivnykh i raketnykh topliv* [Physicochemical basis for the use of motor, jet and rocket fuels]. Leningrad: Khimia, 1965. 260 p: (In Russian).
 19. Nesmeianov A. N. *Davlenie para khimicheskikh elementov* [Vapor pressure of chemical elements]. Moscow: USSR Acad. Sci., 1961. 396 p. (In Russian).
 20. Suvorov A. N. *Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya* [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. Leningrad: Khimia, 1970. 205 p. (In Russian).
 21. Kharchenko P. M, Khristichenko V. V., Bloschinskii N. A. Eksperimental'naya ustanovka i metodiki issledovaniya plotnosti i DNP agropromyshlennykh stochnykh vod [An experimental setup and methods for studying the density and DNP of agro-industrial wastewater]. *Trudy KubGAU* [Bull. of Kuban State Agrarian University], 2012, vol. 1, no. 37, pp. 238–242. (In Russian).
 22. GOST 6668-53. *Toplivo motornoe. Metod opredeleniya davleniya nasyshchennykh parov sposobom Valiavskogo-Budarova* [Motor fuel. Method for determining saturated vapor pressure using the Valiavsky-Budarov method]. Moscow: Standartinform, 1953, pp. 520–625. (In Russian).
 23. Fedorov V. A., Kuznetsov N. T. *Analiz i issledovanie poluprovodnikovykh materialov* [Analysis and study of semiconductor materials]. Samara: Samara University Press, 2008. 84 p. (In Russian).

24. Ralis R. V., Iablonskii G. S., Slobodov A. A. Determination of saturation vapor pressure of low volatile substances through the study of evaporation rate by thermogravimetric analysis. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 1072–1080. (In Russian).
25. Sidorov L. N., Korobov E.S. Mass-spektral'nyi metod izotermicheskogo ispareniiia [Mass spectral method of isothermal evaporation]. *Sovremennye problemy fizicheskoi khimii* [Modern problems of physical chemistry]. Moscow: Moscow State University, 1976, vol. 9, pp. 48–113. (In Russian).
26. Sokolov D. N. Gas-chromatographic analysis of metals as volatile complexes. *Russ. Chem. Rev.*, 1977, vol. 46, no. 4, pp. 388–393.
27. GOST R 50109-92 *Materialy nemetallicheskie. Metod ispytaniia na poteriu massy i sodержanie letuchikh kondensiruiushchikhsia veshchestv pri vakuumno-teplovom vozdeistvii*. [Non-metallic materials. Test method for weight loss and the content of volatile condensable substances under vacuum-thermal influence]. Moscow: Standartinform, 2015. 9 p. (In Russian).
28. ESA PS-01-7022 *A thermal vacuum test for the screening of space materials*. 2019.
29. ASTM E595 *Total mass loss and collected volatile condensable material from outgassing in a vacuum environment*. 2021.
30. Khasanshin R. Kh. Simulation of condensing the gas emission products under thermal vacuum action on spacecraft coating materials. *Cosmonautics and Rocket Engineering*. 2003. vol. 4 (33). pp. 111–121. (In Russian).
31. Sinitsyn V. V. *Plastichnye smazki v SSSR. Spravochnik* [Greases in the USSR: A Reference Book]. Moscow: Khimia, 1984. 192 p. (In Russian).
32. *Kosmonavtika. Malen'kaia entsiklopediia* [Cosmonautics. A Small Encyclopedia.] Moscow: Sovetskaia Entsiklopediia, 1970. 400 p. (In Russian).
33. Kondyurin A. V. Building the shells of large space stations by the polymerisation of epoxy composites in open space. *Int. Polymer Sci. and Technol*, 1998, vol. 25, no. 4, pp. 78–80.
34. Kondyurin A. High-size space laboratory for biological orbit experiments. *Advanced in Space Research*, 2001, vol. 28, no. 4, pp. 665–671.
35. Kondyurin A., Kostarev K., Bagara M. Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions. *Acta Astronautica*, 2001, vol. 48, no. 2–3, pp.109–113.
36. 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.
37. Kondyurin A. Direct curing of polymer construction material in simulated Earth's Moon surface environment. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2011, vol. 48, no. 2, pp. 378–384.
38. Kondyurin A. V., Komar L. A., Svistkov A. L. Modelling of curing reaction kinetics in composite material based on epoxy matrix. *Journal on Composite Mechanics and Design*, 2010, vol. 16, no. 4, pp. 597–611.
39. Bataev A. A., Bataev V. A. *Kompozitsionnye materialy: stroenie, poluchenie, primenenie* [Composite materials: structure, production, application] Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2002. 384 p. (In Russian).
40. Guniaev G. M., Sorokina T. G., Khoroshilova I. P., Rumiantsev A. F. *Konstruktsionnye epoksidnye plastiki* [Structural epoxy plastics]. *Aviation industry*, 1984, no. 12, pp. 41–45. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Терпугов В. Н., Кондюрин А. В. Испарение жидких компонентов связующего композиционных материалов космического назначения в вакуум // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 1. С. 5–15. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-05-15

Please cite this article in English as:

Terpugov V. N., Kondyurin A. V. Evaporation of liquid components of a binder used for space composite materials into vacuum. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 1, pp. 5–15. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-05-15

Сведения об авторах

1. Терпугов Виктор Николаевич, канд. техн. наук, заведующий кафедрой, Пермь, ул. Букирева, 15, 614068
2. Кондюрин Алексей Викторович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Ewingar Scientific; 12 Japara rd., Ewingar, NSW 2469, Australia

Author information

1. Viktor N. Terpugov, Candidate of Engineering Sciences, Head of Department, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia
2. Alexey V. Kondyurin, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, Ewingar Scientific; 12 Japara rd., Ewingar, NSW 2469, Australia