

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ  
НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ СОЗДАНИИ  
ТОНКОСТЕННЫХ ФОРМОСТАБИЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ, УСТОЙЧИВЫХ  
К НЕГАТИВНЫМ ФАКТОРАМ КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА**

А. Ю. Власов, К. А. Пасечник, В. А. Мартынов

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660059, г. Красноярск, ул. Семафорная, 433, корп. 1  
E-mail: vlasov.anton@gmail.com

*Рассмотрен вопрос создания тонкостенных формостабильных интегральных конструкций методом частичного отверждения. Актуальность работы обусловлена возрастающими требованиями, предъявляемыми к конструкциям аэрокосмического назначения: увеличением прочности конструкции и снижением ее веса. Используя метод частичного отверждения, возможно создание интегральных конструкций с пониженным весом за счет отсутствия механических креплений, а высокая прочность конструкции достигается формованием различных элементов конструкции за один технологический цикл.*

*Рассмотрен вопрос формостабильности тонкостенных конструкций из полимерных композиционных материалов, эксплуатируемых в космическом пространстве, с точки зрения степени отверждения связующего. Степень отверждения связующего может быть выражена через желаемое свойство конечного изделия. Приведено краткое описание и сравнение современных методов определения степени отверждения связующего. Показано, что преимуществом метода диэлектрического анализа является возможность проводить мониторинг процесса отверждения в режиме реального времени. Кратко рассмотрена теория метода диэлектрического анализа для определения степени отверждения терморезистивных, в частности эпоксидных, связующих, используемых в полимерных композиционных материалах. Разработана технологическая оснастка с принудительным теплоотводом для изготовления интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов методом частичного отверждения. В качестве охлаждающего агента была использована вода. Проведена экспериментальная оценка работоспособности технологической оснастки для формования интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов.*

*Показана работоспособность технологической оснастки для формования интегральных конструкций методом частичного отверждения. Определено, что для метода частичного отверждения наиболее подходящим методом определения степени отверждения является диэлектрический анализ. Полученные результаты могут быть применимы при проектировании и изготовлении интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов, формируемых за один технологический цикл с использованием метода частичного отверждения связующего.*

*Ключевые слова: диэлектрические параметры, формостабильные конструкции, частичное отверждение.*

**INVESTIGATION OF THE CURING PROCESS OF THE POLYMERIC BINDER BASED ON THEIR  
DIELECTRIC PARAMETERS WHEN CREATING A DIMENSIONALLY STABLE THIN-WALLED  
STRUCTURES RESISTANCE TO THE NEGATIVE SPACE FACTORS**

A. Yu. Vlasov, K. A. Pasechnik, V. A. Martynov

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev  
433/1, Semaforная st., Krasnoyarsk, 660059, Russian Federation  
E-mail: vlasov.anton@gmail.com

*The article focuses on the creation of thin-walled structures using a dimensionally stable integral partial cross-linked. Relevance of the work is due to the increasing requirements for aerospace structures, increase structural strength and reduce its weight. Using the method of partial cross-linked is possible to create integrated designs underweight, due to the absence of mechanical fasteners, and high structural strength is achieved by molding the various structural elements in one work cycle. The question of a dimensionally stable thin-walled structures made of polymeric composite materials, used in outer space, in terms of the degree of cure of the binder is considered. The*

degree of cure of the binder can be expressed in terms of the desired property of the final product. A brief description and comparison of modern methods of determining the degree of cure of the binder is given. It is shown that an advantage of the method of analysis is a dielectric capable of monitoring the curing process in real time. The theory of the method of the dielectric analysis to determine the extent of curing thermosetting, in particular epoxy resins used in the polymer composites is briefly discussed. The technological equipment with forced heat sink for the manufacture of integrated structures of polymeric composite materials by partial curing is used. As the coolant water was used. Experimental evaluation of performance tooling for forming integrated structures of polymer composite materials is made. The performance of tooling for forming integrated structures using partial cross-linked is shown. It is determined that for the method of partially curing the most appropriate method to determine the degree of cure is the dielectric analysis. The results can be used for the design and fabrication of integrated structures from polymeric composites, molded in one process cycle using the method of partially curing the binder.

*Keywords: dielectric parameters, stable dimensions, partial cross-linked.*

**Введение.** В работе [1] рассмотрена возможность создания размеростабильных конструкций из ПКМ, основой которых является тонкая оболочка и силовые шестигранные конструктивные элементы, выполненные из того же материала, что и основная конструкция. При этом изготовление всех элементов конструкции происходит за один технологический цикл.

Важнейшим параметром, обеспечивающим размеростабильность, а в случае антенного рефлектора – коэффициент полезного действия, длительность и безотказность работы, является стойкость материала и изделия к воздействию факторов космического пространства. К этим факторам возможно отнести, например, вакуум, космическую радиацию, термоциклирование и др.

Применяемые в производстве конструкций космического назначения полимерные материалы, в частности эпоксидные и цианатэфирные связующие, характеризуются наличием трехмерных сшивок или связей макромолекул. Процесс образования трехмерных сшивок называется отверждением или сшиванием.

**Постановка задачи.** Свойства получаемых полимерных композитов напрямую зависят от степени отверждения полимерной матрицы. В свою очередь, степень отверждения может быть выражена через изменение желаемого конечного свойства материала. Методы проведения мониторинга процесса отверждения можно разделить на несколько групп: термические методы, оптические методы и методы, основанные на приложении к образцу малого внешнего поля. В термических методах мониторинга физическая величина определяется как функция времени или температуры. Примерами физических величин служат тепловой поток и температура. Методы термического анализа используются сравнительно давно и являются наиболее изученными. К недостаткам данной группы методов относится невозможность проведения испытаний на месте в промышленных условиях, так как они требуют использования небольших образцов. Результат испытаний на образце малого размера может отличаться от результата при производстве реальной детали.

Использование оптических методов основано на сообщении отверждаемому материалу энергии по величине и продолжительности гораздо большей, чем в последней, третьей, группе, и отклике материала (молекулярных групп) в виде колебательных движений, излучения или перехода в возбужденное состояние,

соответствующее более высокому электронному уровню. Преимуществом методов данного типа является то, что они могут предоставить информацию о конкретных молекулярных группах, участвующих в реакции. Это позволяет идентифицировать различные механизмы реакции и в последующем построить их кинетические модели. К недостаткам данной группы методов относится сложность в обработке результатов из-за возможного перекрытия линий спектра [2].

Нахождение оптимального цикла отверждения требует проведения экспериментов по методу проб и ошибок, моделирования процессов и получения офлайн-характеристик состояния отверждения с использованием таких методов, как, например, дифференциальная сканирующая калориметрия и реологическая динамическая спектроскопия. Такие измерения дорогостоящие и требуют значительного времени. При этом эти методы получения данных дают информацию только до и после гелеобразования, в то время как диэлектрические датчики могут контролировать весь цикл отверждения [3–13].

**Основная часть.** Некоторые современные исследования ПКМ [14; 15] направлены на изучение термофизических и механических свойств полимерной матрицы и определение взаимосвязи между ними при различных величинах степени отверждения полимерной матрицы. Понимание поведения исследуемого материала при частичном сшивании позволяет создавать интегральные конструкции и новые пути обработки полимерных материалов, армированных углеродных волокон.

Определить степень отверждения полимерной матрицы можно, используя диэлектрический анализ. Суть метода заключается в следующем. При проведении измерения проба находится в контакте с двумя электродами, на один из которых подается синусоидальное напряжение  $U$ . Этот процесс получил название процесса активации. Результатом является сигнал по току  $I$ , снимаемый со второго электрода. Образец, подвергаемый воздействию, ведет себя как диэлектрик, причем измеряемый сигнал сдвинут по фазе к входящему сигналу и имеет другую амплитуду:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t); \quad (1)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (2)$$

где  $U_0$  и  $I_0$  – амплитуды  $U(t)$  и  $I(t)$ ;  $\omega$  – угловая частота;  $\varphi$  – фазовый сдвиг.

Это происходит вследствие подвижности низкомолекулярных примесей – ионов. Например, в эпоксидных смолах в качестве примеси выступают ионы натрия, образующиеся при синтезе эпихлоргидрина – основного компонента при производстве эпоксидных смол и выравнивания диполей.

Диполи в материале пытаются выровняться по направлению электрического поля. Этот процесс обратим и носит название обратимой релаксации. Заряженные ионы, которые могут присутствовать как примеси, будут двигаться к электроду с противоположной полярностью. Такой процесс необратим и энергетически затратный.

Основные измеряемые величины метода – это амплитуда приложенного напряжения  $U$ , угловая частота  $\omega$ , амплитуда результирующего тока  $I$  и фазовый сдвиг  $\varphi$ . Полная проводимость эквивалентна обратному сопротивлению, за исключением того, что она представляет собой вектор. Они используются для получения емкости – способности хранить заряд, и проводимости – способности передавать заряд. По аналогии с механическими испытаниями, емкость можно рассматривать как эквивалент жесткости, а проводимость – как эквивалент вязкости.

Полная проводимость образца

$$Y = \frac{I}{U}, \quad (3)$$

которая характеризуется величиной модуля  $|Y|$  и направлением фазового сдвига  $\varphi$ . Емкость является способностью хранить заряд:

$$C = |Y| \sin(\varphi) \omega, \quad (4)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота.

Проводимость является способностью передавать заряд:

$$G = |Y| \cos \varphi. \quad (5)$$

Из приведенных выше формул определяется относительная диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon' = \frac{C}{(\epsilon_0 A/D)^2}, \quad (6)$$

где  $\epsilon_0$  является диэлектрической проницаемостью в вакууме;  $A/D$  – отношение площади электрода  $A$  к расстоянию между пластинами конденсатора или толщине образца  $D$ . Также вводим относительную проводимость  $\sigma = \frac{G}{\epsilon_0 A/D}$  и получаем коэффициент

потерь  $\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega}$ . Величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  являются безразмерными.

Ионная вязкость является обратной величиной ионной проводимости, которая определяется уравнением

$$\sigma = \epsilon'' \omega \epsilon_0, \quad (7)$$

где  $\epsilon''$  – фактор потерь – мера полной энергии, потерянной в результате выравнивания диполей и перемещения ионов в материале;  $\omega$  – угловая частота;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная в вакууме.

В процессе отверждения связующего происходит уменьшение активности ионов и подвижности диполей вследствие уменьшения сегментальной подвижности макромолекул и изменения физического состояния полимера. Ионная вязкость служит мерой протекания реакции отверждения и функцией для расчета степени отверждения:

$$\alpha = \frac{(\lg \beta_1 - \lg \beta_0)}{(\lg \beta_2 - \lg \beta_0)} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где  $\lg \beta_1$  – значение ионной вязкости, соответствующее определяемой степени отверждения;  $\lg \beta_0$  – минимальное значение ионной вязкости;  $\lg \beta_2$  – конечное значение ионной вязкости.

В данной работе был проведен мониторинг процесса отверждения коммерческого эпоксидного связующего SR1710 и отвердителя аминного типа SD8824 при комнатной температуре (25 °C) и частоте 1 Гц. В качестве армирующего материала использовалась стеклоткань марки Т-53 ВСМ. Результат приведен на рис. 1.

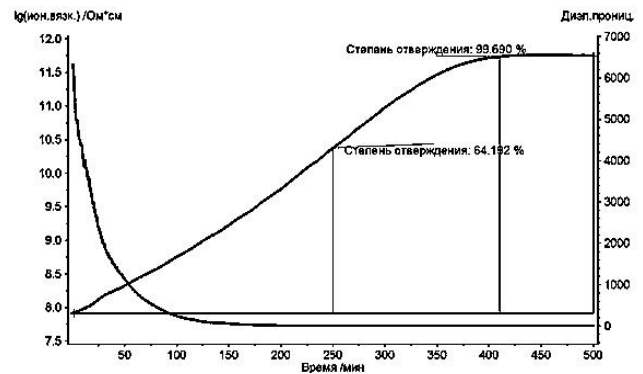


Рис. 1. Мониторинг процесса отверждения эпоксидного связующего

Как видно из графика, процесс отверждения практически прекращается по прошествии 420 мин после смешения.

Для решения задачи по созданию размеростабильного рефлектора антенны, состоящего из оболочки и подкрепляющих элементов, было предложено изготовление образца (пластины) из ПКМ с зонами различной степени отверждения связующего. В соответствии с этим была разработана оснастка с принудительным теплоотводом. В качестве охлаждающего агента использовалась вода с температурой 11 °C. Для оценки работоспособности оснастки использовалась инфракрасная камера FLIR A655 sc. Результат съемки приведен на рис. 2. Температура внутри охлаждающего контура колеблется в пределах трех градусов от 11 до 14 °C, в то время как температура остальных зон оснастки – от 21 до 23 °C.

Для контроля степени отверждения использовались диэлектрические датчики: первый датчик располагался в зоне принудительного охлаждения (точка SP13), второй датчик – в точке SP1, за пределами зоны.

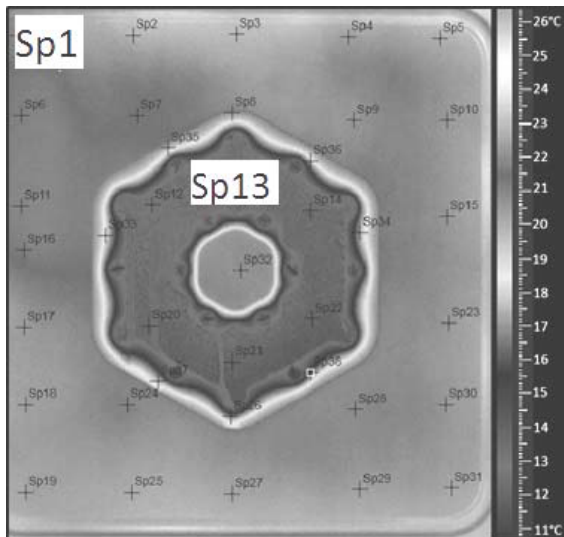


Рис. 2. Распределение температуры на оснастке для производства изделий из ПКМ методом частичной сшивки

После выдержки отформованного образца в оснастке в течение 4 часов проведена регистрация значений ионной вязкости. В зоне охлаждающего контура значения ионной вязкости и диэлектрической проницаемости составили  $7,96 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $6844$  соответственно, что соответствует 2 % степени отверждения референтного образца. В зоне с датчиком в точке SP1 степень отверждения достигла 45 % от максимальной степени отверждения связующего, значения ионной вязкости и диэлектрической проницаемости составили  $9,54 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $6844$  соответственно. Результаты по определению степени отверждения приведены на рис. 3.

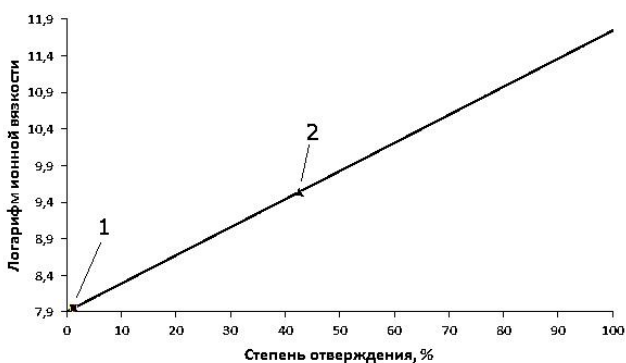


Рис. 3. Изменение ионной вязкости эпоксидного связующего в процессе отверждения: 1 – ионная вязкость в зоне с охлаждением; 2 – ионная вязкость в зоне без охлаждения

**Заключение.** Таким образом, в данной работе рассмотрен метод производства интегральных конструкций из ПКМ, заключающийся в проведении частичного сшивания связующего в различных областях образца. Регистрацию степени отверждения проводили с помощью диэлектрического анализа, позволяющего в режиме реального времени проводить подобного рода измерения и расчеты. Стоит также добавить, что используемое связующее – холодного отверждения,

с физико-механическими характеристиками, подходящими только для наземного применения. При изготовлении изделий космического назначения используются связующие горячего отверждения с температурой отверждения от  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше, поэтому в качестве хладагента необходимо использовать вещества, с большей теплоемкостью.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Государственный контракт № 02.G25.31.0043.

**Acknowledgements.** This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. State contract № 02.G25.31.0043.

#### Библиографические ссылки

1. Разработка прецизионных антенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов: конечно-элементное моделирование конструкции / А. В. Лопатин [и др.] // Вестник СибГАУ. 2013. Вып. 3(49). С. 73–78.
2. Kazilas M. C. Acquisition and Interpretation of Dielectric Data For Thermoset Cure Monitoring [Электронный ресурс] / Cranfield University. Cranfield, 2003. System requirements: Adobe Acrobat Reader. URL: <https://dSPACE.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/97/2/Kazilas%20Phd%20Thesis.pdf> (дата обращения: 1.08.2014).
3. Reed W. F., Alb A. M. Monitoring from polymerization reactions: Fundamentals to applications. Wiley, 2013. 488 p.
4. Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric material. Springer, 2005. 895 p.
5. Senturia S. D., Sheppard N. F. Dielectric analysis of thermoset cure // Advance in polymer science. 1986. Vol. 80. P. 1–47.
6. Nass K., Seferis J. Analysis of the Dielectric Response of Thermosets During Isothermal and Nonisothermal Cure // Polymer engineering and science. 1989. Vol. 29, No. 5. P. 315–324.
7. Bidstrup S., Sheppard N. F., Senturia S. Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy/amine systems // Polymer engineering and science. 1989. Vol. 29, No. 5. P. 325–328.
8. Bilyeu B., Brostow W., Menard K. Epoxy thermosets and their applications. II. thermal analysis // Journal of material education. 2000. Vol. 22. P. 107–129.
9. Measurement of dielectric properties of polymers using Fourier analysis / A. Bizet [et al.] // Thermochimica Acta. 1994. Vol. 237, No. 1. P. 147–157.
10. Brown M. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier, 2007. 780 p.
11. Menczel J. D., Prime R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Wiley, 2009. 696 p.
12. Microdielectric study of epoxy-amine systems: Gelation and relationships between conductivity and kinetics / J. P. Elandou [et al.] // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1999. Vol. 263, No. 1. P. 57–70.

13. Chen G.-X. Epoxy hybrid composites cured with octaaminophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125, No. 5. P. 3929–3935.

14. Influence of partial cross-linking degree on basic physical properties of RTM6 epoxy resin / J. Moosburger-Will [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 130, Iss. 6. P. 4338–4346.

15. Moosburger-Will J., Greisel M., Horn S. Physical aging of partially crosslinked RTM6 epoxy resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131, Iss. 23.

### References

1. Lopatin A. V. [Development of composite precision satellite reflector: finite element construction modeling]. *Vestnik SibGAU*. 2013, No. 3(49), P. 73–78 (In Russ).

2. Kazilas M. C. Acquisition and Interpretation of Dielectric Data For Thermoset Cure Monitoring, Cranfield University. Cranfield., 2003. System requirements: Adobe Acrobat Reader. Available at: <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/97/2/Kazilas%20Phd%20Thesis.pdf> (access date 1.08.2014).

3. Reed W. F., Alb A. M. Monitoring from polymerization reactions: Fundamentals to applications, Wiley, 2013, 488 p.

4. Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric material. Springer, 2005, 895 p.

5. Senturia S. D., Sheppard N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. *Advance in polymer science*. 1986, Vol. 80, P. 1–47.

6. Nass K., Seferis J. Analysis of the Dielectric Response of Thermosets During Isothermal and Nonisothermal Cure. *Polymer engineering and science*. 1989, Vol. 29, No. 5, P. 315–324.

7. Bidstrup S., Sheppard N. F., Senturia S. Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy/amine systems. *Polymer engineering and science*. 1989, Vol. 29, No. 5, P. 325–328.

8. Bilyeu B., Brostow W., Menard K. Epoxy thermosets and their applications. II. thermal analysis *Journal of material education*. 2000, Vol. 22, P. 107–129.

9. Bizet A., Nakamura N., Teramoto Y. Measurement of dielectric properties of polymers using Fourier analysis *Thermochimica Acta*. 1994, Vol. 237, No. 1, P. 147–157.

10. Brown M. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier, 2007, 780 p.

11. Menczel J. D., Prime R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Wiley, 2009, 696 p.

12. Elandou J. P., Gerard J. F., Pascault J. P. Microdielectric study of epoxy-amine systems: Gelation and relationships between conductivity and kinetics. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1999, Vol. 263, No. 1, P. 57–70.

13. Chen G.-X. Epoxy hybrid composites cured with octaaminophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, Vol. 125, No. 5, P. 3929–3935.

14. Moosburger-Will J. Influence of partial cross-linking degree on basic physical properties of RTM6 epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, Vol. 130, Iss. 6, P. 4338–4346.

15. Moosburger-Will J. Physical aging of partially crosslinked RTM6 epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, Vol. 131, Iss. 23.