

УДК 538.958

**Струков Дмитрий Олегович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [dmitriy-s.0@yandex.ru](mailto:dmitriy-s.0@yandex.ru)**Бузиков Руслан Александрович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [buzikov-2017@mail.ru](mailto:buzikov-2017@mail.ru)**Воронков Александр Евгеньевич**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [voron-1998-va@mail.ru](mailto:voron-1998-va@mail.ru)**Григорьев Павел Александрович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [pav77788@gmail.com](mailto:pav77788@gmail.com)**Strukov Dmitry Olegovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

*E-mail:* [dmitriy-s.0@yandex.ru](mailto:dmitriy-s.0@yandex.ru)**Buzikov Ruslan Alexandrovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

*E-mail:* [buzikov-2017@mail.ru](mailto:buzikov-2017@mail.ru)**Voronkov Alexander Evgenievich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

*E-mail:* [voron-1998-va@mail.ru](mailto:voron-1998-va@mail.ru)**Grigoriev Pavel Alexandrovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

*E-mail:* [pav77788@gmail.com](mailto:pav77788@gmail.com)**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ  
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ****THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THERMAL CONTROL  
COATINGS BASED ON HOLLOW SILICON DIOXIDE PARTICLES**

*Аннотация. Исследован интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения и теплопроводность покрытий на основе полых частиц диоксида кремния и кремнийорганического лака с концентрацией от 20 до 80 об.%. Установлено, что малая концентрация связующего*

обуславливает низкую теплопроводность и высокую белизну покрытий.

*Abstract. The solar absorptance and the thermal conductivity of coatings based on silicon dioxide hollow particles and organosilicon varnish with a concentration of 20 to 80 vol.% were investigated. It was found that a low concentration of binder causes low thermal conductivity and high whiteness of coatings.*

*Ключевые слова: покрытия, полые частицы, диоксид кремния, теплопроводность.*

*Key words: coatings, hollow particles, silicon dioxide, thermal conductivity.*

DOI: 10.22250/20730268\_2023\_101\_60

### Введение

Надежность работы космических аппаратов (КА) стоит достаточно остро, для рассеяния солнечного излучения необходимо, чтобы его поверхность эффективно излучала и обладала малым поглощением. С этой целью на поверхности КА и на различные устройства, находящиеся вне гермоотсека, наносят тонкие слои материалов с необходимыми характеристиками – терморегулирующие покрытия (ТРП), выступающие в качестве пассивной системы терморегулирования.

В качестве ТРП класса «Солнечные отражатели» используют белые эмалевые и керамические покрытия на основе широкозонных диэлектрических материалов с добавлением связующих [1-5]. Перспективное направление исследований – применение в качестве пигментов частиц с модифицированной поверхностью [6-9]. Широкое применение могут найти покрытия на основе диоксида кремния и кремнийорганического лака. Причем для создания новых покрытий с улучшенными характеристиками пригодны частицы-пигменты со сферической формой, для которых характерно отсутствие равномерного распределения напряжений при сшивании полимера, а также изотропия свойств. Покрытия на основе полых частиц диоксида кремния могут обладать широким диапазоном эксплуатационных характеристик: низкой плотностью, высокой звукопоглощающей способностью, химической инертностью, нетоксичностью, гидростатической прочностью, термо- и радиационной стойкостью, низкой теплопроводностью.

Цель настоящей работы – проведение исследований теплофизических характеристик покрытий на основе полых частиц диоксида кремния и кремнийорганического лака.

### Эксперимент

Синтез полых частиц осуществлялся с применением шаблонного метода. В качестве шаблонов использовались полистирольные шарики, для получения которых в 500-мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл этанола, затем добавляли 30 мл стирола и 0,12 г поливинилпирролидона, раствор смешивали со скоростью 300 об/мин. при температуре 80°C в течение 30 мин. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношениях: 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата для получения частиц полистирола микронных размеров. Далее смешивание происходило при температуре 75°C в течение 3 часов, до образования белого раствора. Раствор был дважды промыт 500 мл этанола, дважды центрифугирован при 2000 об/мин., после каждого этапа раствор подвергался ультразвуковому воздействию.

Чтобы получить полые частицы диоксида кремния, готовили раствор с добавлением полистирольных шариков, этанола, дистиллированной воды, раствора аммиака и тетраэтоксисилана в соотношениях к объему: 5:40:10:5:1. Затем полученный раствор перемешивали в течение 2 часов при

температуре 50°C. После этого раствор трижды промывали этанолом и водой и центрифугировали при 3000 об/мин. после каждого промывания. На последнем этапе его высушивали и подвергали трехстадийной термообработке при температуре 200, 300 и 500°C. На выходе был получен белый мучнисто-сыпучий порошок. Для проведения измерений коэффициента теплопроводности были изготовлены образцы покрытий с различным содержанием кремнийорганического лака (метил- и метоксиполисилоксановые группы, SILRES MSE-100) от 20 до 80% по объему в виде прямоугольного параллелепипеда размером 100×100×10 мм.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе OXFORD MX2600FE. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ( $V = 40$  кВ,  $I = 40$  мА,  $\text{CuK}\alpha = 1.5405$ ) методом Дебая – Шеррера. Для измерения коэффициента теплопроводности использовался микропроцессорный измеритель плотности теплового потока ИТП-МГ4 [10]. Принцип работы этого прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца. Основными контролируемыми при эксперименте параметрами являлись толщина образца, плотность теплового потока и температура противоположных лицевых граней образца. Вычисление коэффициента теплопроводности – по результатам измерений вычислительным встроенным устройством прибора по формуле:

$$\lambda = \frac{H \cdot q}{t_n - t_x}, \quad (1)$$

где  $H$  – толщина измеряемого образца, м;  $q$  – плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец, Вт·м<sup>-2</sup>;  $t_n$  – температура нагретой грани измеряемого образца, К;  $t_x$  – температура холодной грани измеряемого образца, К.

### Результаты и обсуждение

Из полученных на растровом электронном микроскопе микрофотографий установлено (рис.1(А)), что полые частицы диоксида кремния имеют сферическую форму с характерным размером порядка 10 мкм, некоторые сферы сломаны, видна тонкая структура поверхностного слоя. На основании полученных рентгеновских спектров (рис. 1Б) установлено, что микросферы диоксида кремния имеют аморфную структуру, которая определяется размытым пиком около 21°.

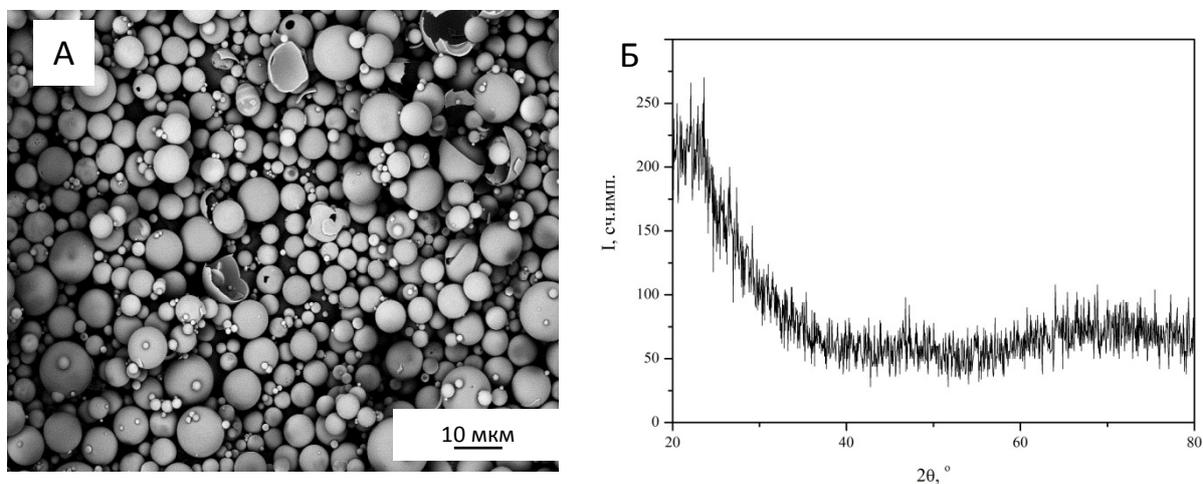


Рис. 1. РЭМ изображение (А) и данные РФА (Б) полых частиц SiO<sub>2</sub>.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рис.2), что коэффициент отражения ( $\rho_\lambda$ ) для покрытий с высоким содержанием микросфер  $\text{SiO}_2$  увеличивается и достигает 80 % в видимой области спектра. Увеличение концентрации связующего лака приводит к уменьшению отражательной способности покрытий до 60% в видимой области спектра и до 30% – в ближней ИК-области. Для всех типов покрытий характерны пики поглощения 1184 нм, 1398 нм, 1547 нм, дуплет при 1696 нм и 1737 нм, а также пики в дальней части спектра 1826 нм, 2285 нм, 2463 нм, которые могут быть связаны с поглощением различными овертонами С–Н молекул  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , а также О–Н групп в полидиметилсилоксане [11].

Значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) рассчитывали в соответствии с ГОСТР 59313- 2021 и ASTM (E490-00a и E903-96). Расчет показал, что коэффициент  $a_s$  для покрытий с содержанием связующего лака в 20 об.% достигает 0,17, при добавлении 40 и 60 об.% интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения увеличивается до 0,25 и 0,33, а при 80 об.%  $a_s=0,388$ , что на 56% больше по сравнению с покрытием с малым содержанием лака.

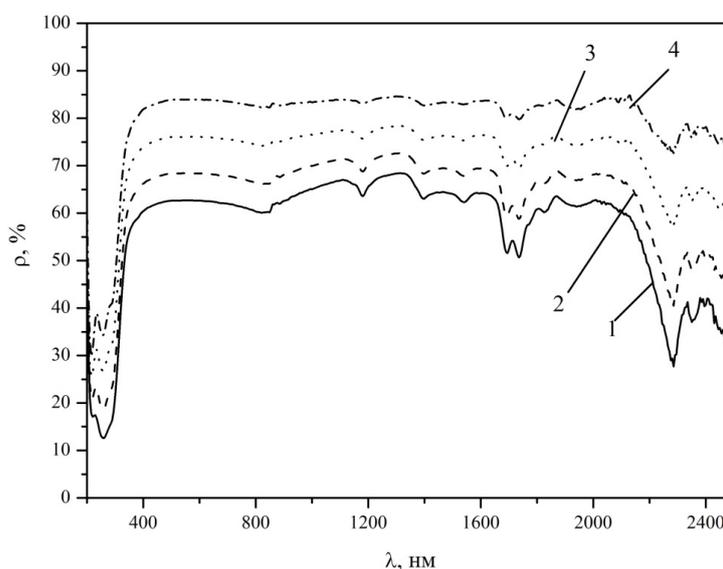


Рис. 2. Спектры диффузного отражения покрытий на основе полых частиц и кремнийорганического лака MSE-100 (1 – 80 об.%, 2 – 60 об.%, 3 – 40 об.%, 4 – 20 об.%).

Регистрация теплопроводности покрытий на основе полых частиц и кремнийорганического лака показала, что с увеличением температуры значение  $\lambda$  увеличивается (рис.3). Теплопроводность покрытий с 20 об.% лака составляет 0,04, при концентрации 40 об.%  $\lambda=0,05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , при 80 об.% изменение достигает уже 0,15  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Отличие в теплопроводности определяется тем, что полые частицы в составе покрытий после полимеризации связующего лака образуют закрытую пористость, которая близка к их объемному содержанию. Теплоперенос в пористых средах обусловлен кондуктивным теплопереносом по тонкому слою сферы и полимерной матрице. Механизм теплопроводности может быть оценен в условиях нормального потока к пластине по формуле:

$$\lambda = \frac{\lambda_{\text{связ}} \cdot \lambda_{\text{пигм}}}{\lambda_{\text{пигм}} \cdot \rho + \lambda_{\text{связ}} (1 - \rho)}, \quad (2)$$

где  $\lambda_{\text{связ}}$  и  $\lambda_{\text{пигм}}$  – коэффициенты теплопроводности каждого из компонентов,  $\rho$  – объемная доля связующего.

Во втором случае, когда поток падает параллельно, теплопроводность определяется выражением:

$$\lambda = \lambda_{\text{пигм}} \cdot \rho + \lambda_{\text{связ}} (1 - \rho). \quad (3)$$

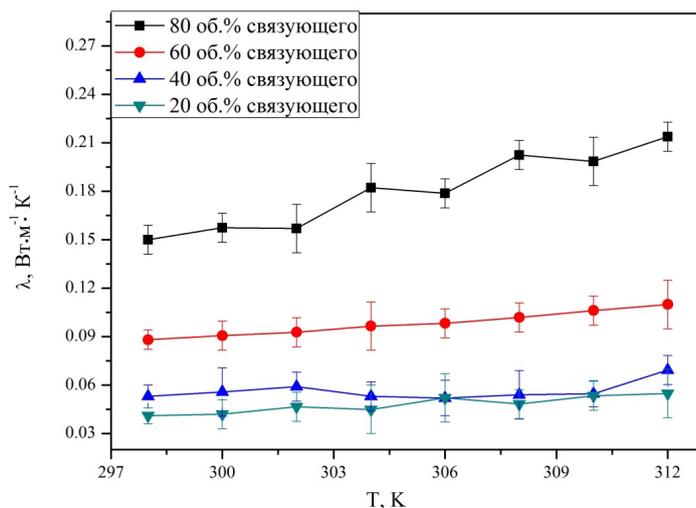


Рис. 3. Теплопроводность покрытий на основе полых частиц и кремнийорганического лака MSE-100.

### Заключение

Выполненные исследования показали, что интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий на основе полых частиц диоксида кремния с содержанием связующего лака в 20 об.% достигает 0,17, это на 56% больше по сравнению с покрытием, в котором лака 80 об.%. Теплопроводность таких покрытий с увеличением концентрации кремнийорганического лака возрастает от 0,04 до 0,15 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, а с увеличением температуры среды теплоемкость покрытий может еще возрастать.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007).*

1. Михайлов, М.М., Соколовский, А.Н. Исследование радиационной стойкости покрытий на основе диоксида титана, легированного нанопорошками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. – 2006. – №8. – С.79-85.
2. Novikov, L.S., Solovyev, G.G., Vasilev, V.N., Grigorevskiy, A.V., Kiseleva, L.V. Degradation of thermal control coatings under influence of proton irradiation // Journal of spacecraft and rockets. – 2006. – V.43, No.3. – P.518-519.
3. Johnson, J.A., Heidenreich, J.J., Mantz, R.A., Baker, P.M., Donley, M.S. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings // Progress in Organic Coatings. – 2003. – V.47. – P.432-442.
4. Tribble, A.C., Lukin, R., Watts, E., Naumov, S.F., Sergeev, V.K. United States and Russian thermal control coating results in low earth orbit // Journal of spacecraft and rockets. – 1996. – V. 33, No. 1. – P.160-166.
5. Jaworske, D.A. Optical and calorimetric evaluation of Z-93-P and other thermal control coatings // Thin Solid Films. – 1996. – V.290-91. – P.278-282.
6. Neshchimenko, V.V., Li, C., Mikhailov, M.M. Radiation stability of TiO<sub>2</sub> hollow particles pigments and coatings synthesis by hydrothermal methods from TTIP // Dyes and Pigments. – 2017. – V.145. – P.354-358.
7. Neshchimenko, V.V., Li, C., Mikhailov, M.M., Li, J. Optical radiation stability of ZnO hollow particles // Nanoscale. – 2018. – V.10. – 22335(1-14).
8. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Ли, Ч. Деградация оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> при облучении протонами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – №4. – P. 70-76.
9. Mikhailov, M.M., Neshchimenko, V.V., He, Shiyu, Li, Chundong. Proton Irradiation Effects on ZnO Pigments Modified by ZrO<sub>2</sub> Nanopowders // Journal of Spacecraft and Rocket. –2011. – V.48. – P.891-896.
10. Измеритель теплопроводности ИТП – МГ4. Руководство по эксплуатации. Технические характеристики. – СПб., 2010. – 37 с.
11. Burns, D.A. Handbook of near-infrared analysis // Ciurczak, 2001. – P. 814.