

УДК 620.3:621.3.017.7

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

Г.А. ПУХИР, Н.В. НАСОНОВА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 3 января 2017*

**Аннотация.** Представлены результаты исследования тепловых эффектов во влагосодержащих композиционных материалах с помощью дифференциального термического анализа. Установлена зависимость температурных точек фазовых переходов первого и второго рода от структуры основы и вида растворного наполнителя. По форме кривой ДТА обоснована возможность более точного определения температурного диапазона эксплуатации влагосодержащих материалов в качестве экранов электромагнитного излучения.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, волокнистые материалы, наноконпозиционные влагосодержащие материалы, связанная вода.

**Abstract.** The results of investigation of thermal effects in the water-containing composites by differential thermal analysis are presented. The dependence of the thermal phase transition points of the first and the second kind from the structure basis and type of mortar filler has been established. The possibility of a more detailed expansion of the temperature operating range of water-containing materials as electromagnetic radiation screens via shape of the DTA curve analysis is justified.

**Keywords:** differential thermal analysis, fiber materials, water-containing nanocomposite materials, bound water.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 103, No. 1, pp. 71-76**

**Thermal effects in water-containing nanocomposite materials when exposed to elevated temperature**

**H.A. Pukhir, N.V. Nasonova**

### Введение

Композиционные экранирующие и радиопоглощающие материалы широко используются для защиты от нежелательного воздействия электромагнитного излучения на различные объекты. Актуальность применения экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) определяется значительным ростом количества источников ЭМИ, которые в зависимости от мощности могут оказывать как термическое, так и нетепловое воздействие. Исследование тепловых эффектов в композиционных материалах позволит оценить возможность применения влагосодержащих материалов в качестве экранов ЭМИ в условиях, связанных с воздействием повышенных температур.

### Методика эксперимента

Для определения температур фазовых превращений влагосодержащих порошковых и волокнистых материалов на основе целлюлозы, измельченной древесины (средний размер фракций порядка 10 мкм), синтетическое полотно (ПАН полотно), силикагеля с различным диаметром частиц (гранулы размером от 3...5 мкм до 10<sup>-2</sup> мкм и тонкодисперсный порошок), цеолита и гидрогеля, был использован дифференциальный термический анализ (ДТА) [1],

который проводили на установке, позволяющей вести запись зависимости  $\Delta T = f(T)$ , где  $\Delta T$  – разность температур между исследуемым веществом и эталоном, нагреваемыми или охлаждаемыми в одинаковых температурных условиях;  $T$  – температура образца. Схема установки включает в себя двухкоординатный самописец типа Н 307/1, печь сопротивления и комбинированную термопару, которые подсоединяли к цифровому вольтметру В7-23. Равномерный нагрев печи со скоростью 3–5 К/мин осуществляли с помощью терморегулятора РИФ-101. Указанная установка позволяет определять температуры фазовых превращений с точностью  $\pm 2$  К. Для записи термограмм исследуемые образцы растирались в порошок и загружались в кварцевые сосудики Степанова. Свободный объем в указанных сосудиках заполнялся балластом из кварцевого порошка для предотвращения диссоциации исследуемого соединения, после чего их вакуумировали до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па.

В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, который, как и исследуемые образцы, загружался в аналогичные сосудики Степанова. Идентичность температурных условий образца и эталона достигали помещением их в гнезда держателя, сделанного из жаропрочной стали. Градуировка термопар периодически проверялась с помощью реперных веществ, температуры фазовых превращений которых хорошо известны.

### Результаты и их обсуждение

Пористые тела при их пропитке водой рассматриваются как нерастворимый непрерывный трехмерный каркас, пустоты в котором заполнены водой или водными растворами. Широко распространен энергетический подход к классификации типов воды в пористых телах и рассмотрение воды в капиллярах и порах в качестве многослойной структуры. Так, на молекулы ближнего к поверхности монослоя воды (толщиной  $\sim 3\text{Å}$ ) воздействуют электростатические и водородные связи адсорбционных центров поверхности твердого тела, молекулы воды, образующие этот слой «связанной воды» с наибольшей энергией притяжения к поверхности (около 40–120 кДж/моль), в меньшей степени способны участвовать в других взаимодействиях и откликаться на внешние воздействия (такие как помещение во внешнее электрическое поле). Следующие слои «рыхлосвязанной воды» адсорбируются на молекулах первого слоя с меньшими энергиями связи ( $< 40$  кДж/моль) и обладают большей восприимчивостью к различного рода воздействиям. Аналогичное влияние наблюдается и в случае ориентации молекул воды у ионов. По данным различных исследователей [2, 3], толщина слоя «связанной» воды составляет до 8-10 мономолекулярных слоев (25–30 Å). Последующие слои воды испытывают слабое воздействие поверхностных сил и их свойства близки к свойствам обычной «свободной» воды.

Исследования [4, 5] показывают, что доля связанной воды в пористых материалах может достигать значения  $W = 8...19$  масс. %, а для гидрогелей это значение достигает 80 % мас. Степень связи молекул с поверхностью определяется как удельной площадью поверхности материала (от нескольких квадратных сантиметров на грамм для песка, целлюлозных и специальных волокон, до нескольких десятков и сотен квадратных метров для глин, торфа и других материалов), так и гигроскопичностью самого материала. Чем сильнее связь молекул воды с поверхностью материала, тем сильнее физические свойства связанной воды отличаются от физических свойств свободной воды.

Целью работы являлось исследование поведения и структуры воды и гигроскопичного водного раствора в пористых матрицах различной физической природы и гигроскопичности методом дифференциального термического анализа (ДТА) с нагревом до 250 °С.

Метод ДТА позволяет определить температурные точки дегидратации влагодержащих материалов, а также температуру полиморфных превращений и возможной модификации их свойств.

Для пропитки пористых матриц использовались вода и водный раствор хлорида кальция равновесной концентрации, пропитка осуществлялась до 50 масс. %.

Образцы с водным наполнителем обнаруживают характерный пик на кривой ДТА при температуре 97 °С – 104 °С, что соответствует дегидратации образцов или переходу первого рода. Процесс испарения воды происходит достаточно быстро и позволяет точно определить точку фазового перехода воды в газообразное состояние для различных матриц. Для

волокнистых матриц точка дегидратации образцов соответствует температуре 100,5 °С (нетканое целлюлозное полотно), 101 °С (синтетическое полотно), 94,5 °С (измельченная древесина). Температура примерно одинаковая, что говорит о примерно равном размере волокон во всех исследуемых материалах, незначительно изменяющемся в пределах конкретной волокнистой матрицы. Измельченная древесина обладает меньшей плотностью упаковки частиц и при нагревании такого водосодержащего материала в нем наблюдается меньшее термическое напряжение, чем в более плотно упакованных тканых и нетканых полотнах, компенсируемое свободным движением частиц в объеме исследуемого образца, а вся физико-механически связанная вода требует затрат энергии, равных теплоте парообразования жидкого наполнителя.

На удаление влаги из материала затрачивается энергия, соответствующая разрыву связей между влагой и материалом. Физико-химическая связанная вода удерживается также на внутренней поверхности пор материала адсорбционными силами. Температура эндотермического эффекта в пористых матрицах отличается по сравнению с волокнистыми: 97 °С для силикагеля и 104 °С для цеолита. Дегидратация образцов порошкового силикагеля происходит в интервале температур 97...102 (101...104 для гранулированного). Исследуемые пористые материалы обладают капиллярами различного размера. По мере освобождения от влаги крупных капилляров ее подвод из внутренних зон к поверхности материала перестает компенсировать убыль влаги с внешней поверхности; влага начинает превращаться в пар во внутренних зонах капиллярно-пористого материала, а температура его наружной поверхности увеличивается. Для цеолита наблюдается эффект при 104 °С с понижением температуры в ходе процесса до 102 и пик кривой ДТА снова приходится на 104 °С. Данный эффект усиливается при пропитке цеолита водным раствором  $\text{CaCl}_2$ , при этом маршрут температур эффекта составляет 116 – 110 – 128 °С. Наблюдаемый гистерезис связан с появлением химически связанной влаги в виде кристаллогидратов, которая способна удерживаться материалом более прочно и, как правило, не удаляется из влажного тела при нагревании до 100...120 °С.

Интервал реакции  $\Delta T$  характеризует скорость протекания, в данном случае эндотермического, процесса и составляет для исследуемых образцов 80...130 °С. При этом меньший интервал реакции характерен для образцов на основе полиакрилонитрильного полотна ( $\Delta T = 80$  °С), целлюлозного полотна ( $\Delta T = 100$  °С), порошка цеолита ( $\Delta T = 96$  °С) и гранулированного силикагеля ( $\Delta T = 105$  °С). Большим интервалом реакции характеризуются образцы на основе гидрогеля ( $\Delta T = 110$  °С), измельченной древесины ( $\Delta T = 122$  °С) и порошкового силикагеля ( $\Delta T = 130$  °С), что можно объяснить более сложным распределением влаги в структуре образца (большой удельной поверхностью пор и количеством сильно связанной воды (рис. 1). Специфика поглощения влаги целлюлозными материалами сказывается на особенностях процесса сушки этих материалов. Кроме влаги, механически удерживаемой волокнистой массой целлюлозного материала, а также влаги, удерживаемой межволоконными (и открытыми внутриволоконными) капиллярами, имеется влага, относительно прочно связанная за счет сил межмолекулярного взаимодействия воды и целлюлозы. Испарение влаги начинается уже внутри материала, причем зона испарения постепенно перемещается в глубь образца. От зоны испарения до поверхности материала пары воды перемещаются не путем молярного переноса (капиллярного течения), а путем диффузии [6]. Поэтому для образцов на основе измельченной древесины наблюдается полиморфное превращение вблизи точки фазового перехода после дегидратации (рис. 1).

Температура перехода воды в газообразное состояние в образцах с водным раствором  $\text{CaCl}_2$  выше, чем для образцов с водой для исследованных матриц (на 7...16 °С), и составила 108...120 °С в зависимости от вида матрицы. На полученных термограммах видно, что вблизи температуры кипения водного раствора  $\text{CaCl}_2$  равновесной концентрации (120 °С), процесс испарения воды начинается более интенсивно и термограмма имеет более крутой наклон.

Интервал реакции для образцов с водным раствором соли  $\text{CaCl}_2$  в качестве наполнителя составляет 130...140 °С и говорит об увеличении длительности процесса за счет больших энергозатрат на разрыв прочных химических связей воды в структуре кристаллогидратов  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В данном случае прочная химическая связь растворного наполнителя дает размытый пик точки дегидратации. У образцов на основе цеолита и трикотажа и порошкового силикагеля наблюдаются два перехода (170 °С, 176 °С, 190 °С, 252 °С), связанные

с постепенным разрушением кристаллогидратов и перераспределением энергии связи адсорбент–адсорбат в порах и частиц материала при его дегидратации (рис. 2).

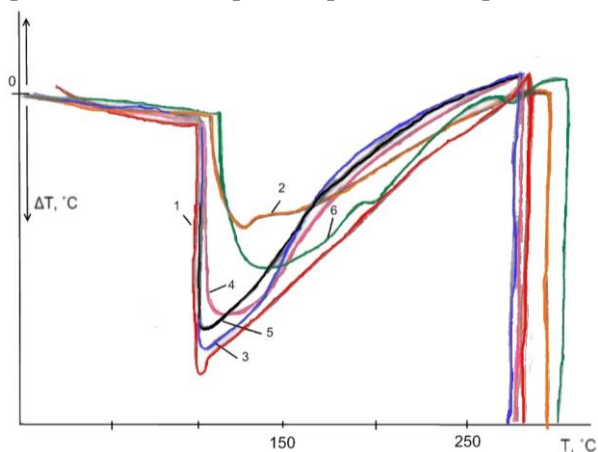


Рис. 1. Термограмма ДТА волокнистых материалов: 1 – измельченная древесина с водным наполнителем; 2 – измельченная древесина с раствором наполнителем  $\text{CaCl}_2$ ; 3 – прессованная целлюлоза с водным наполнителем; 4 – прессованная целлюлоза с раствором наполнителем  $\text{CaCl}_2$ ; 5 – синтетическое полотно с водным наполнителем; 6 – синтетическое полотно с раствором  $\text{CaCl}_2$

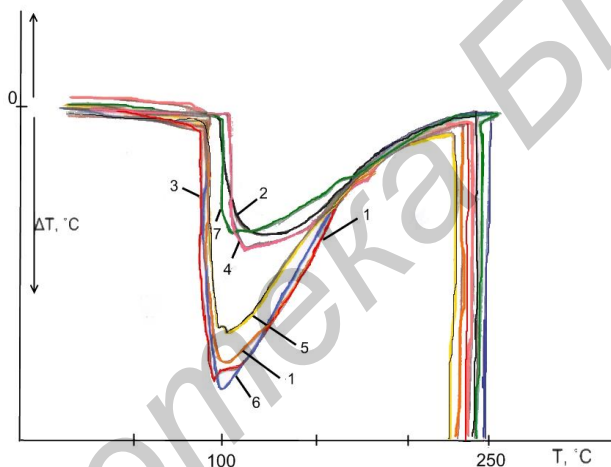


Рис. 2. Термограмма ДТА порошковых материалов: 1 – гранулированный силикагель с водным наполнителем; 2 – гранулированный силикагель с раствором наполнителем  $\text{CaCl}_2$ ; 3 – порошковый силикагель с водным наполнителем; 4 – порошковый силикагель с раствором наполнителем  $\text{CaCl}_2$ ; 5 – гидрогель с водным наполнителем; 6 – цеолит с водным наполнителем; 7 – цеолит с раствором  $\text{CaCl}_2$

Так как из-за разной кривизны стенок для сильно притягивающего потенциала адсорбент–адсорбат энергия связи системы во всех порах различна, все приповерхностные купола адсорбата разрушаются быстрее, чем центральные области одних и тех же пор. Наиболее существенное изменение на этих полях при переходе к более слабому взаимодействию адсорбата со стенкой поры связано с резким сдвигом положения центрального купола для наиболее узкой поры в область положений куполов, отвечающих заполнением вторых слоев. Поэтому, вид полной фазовой диаграммы зависит как от функции распределения пор по размерам, так и от вклада узлов конкретного типа в каждой поре.

При быстром нагревании порошкообразных материалов может происходить разрушение наиболее мелких частиц, что связано с возникновением нерелаксируемого градиента общего давления, образующегося за счет быстрого испарения влаги внутри частицы [7]. Наличие химически связанной воды с молекулами хлорида кальция приводит к временной задержке этого эффекта по мере уменьшения объема внутреннего пространства пор. Наличие солевого раствора уменьшает площадь, находящуюся под пиком кривой ДТА, что позволяет оценить энтальпию превращения и говорит о большей теплоемкости образца и замедлении процесса испарения жидкости из пористой или волокнистой матрицы.

Для порошковых матриц (силикагель, цеолит) пик кривой ДТА наблюдается при температурах 102...104 °С и 126...134 °С с водным и солевым наполнителем соответственно, что позволяет сделать выбор в пользу пористых матриц для создания композиционных материалов, подверженных воздействию высоких температур или их резкому перепаду. Это определяется наличием более прочной химической связи наполнителя и матрицы. Образец на основе гидрогеля показывает пик ДТА при температуре 99...105 °С. Дегидратация или начало эндотермической реакции наблюдается в интервале температур 99...105 °С, что обуславливает большое количество открытых пор в гидрогеле и слабую связь воды с молекулами полимера.

### Заключение

Таким образом, для образцов с волокнистой матрицей (синтетическое полотно, измельченная древесина, целлюлоза) пик кривой ДТА наблюдается при меньших температурах, чем для порошковых матриц. Физически связанная вода на поверхности волокон и в межволоконном пространстве достаточно быстро вступает в реакцию тепломассообмена с воздушной средой при нагревании таких материалов выше точки кипения водного или растворного наполнителя. Химически связанная вода в составе раствора хлорида кальция равновесной концентрации замедляет процесс дегидратации за счет дополнительных затрат на разрушение кристаллогидратов в наполнителе. Следовательно, при выборе гидрофильной основы влагосодержащего материала для изготовления экранов ЭМИ, эффективных в СВЧ-диапазоне, следует учитывать структурное строение основы, которая влияет на распределение воды или растворного наполнителя в нем, что позволяет более точно подойти к выбору компонентов с учетом эксплуатационных условий их функционирования.

### Список литературы

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Ч.1. М.: Мир, 1988. 558 с.
2. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / Под ред. Е.Д. Шукина. М.: Изд-во МГУ, 1988. 279 с.
3. Боярский Д.А., Тихонов В.В. Влияние связанной воды на диэлектрическую проницаемость влажных и мерзлых почв: препринт. М. ИКИ РАН, 2003. 47 с.
4. Определение диэлектрической проницаемости прочно- и рыхлосвязанной воды на СВЧ с использованием емкостной модели диэлектрической проницаемости почв // Вестн. ОГПУ. 2006. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.omsk.edu](http://www.omsk.edu). – Дата доступа 10.08.2016.
5. Боярский Д.А., Тихонов В.В. Учет диэлектрических свойств связанной воды при моделировании эффективной диэлектрической проницаемости влажных почв в СВЧ-диапазоне // Радиотехника и электроника. 1998. Т. 43, № 4. С. 446–454.
6. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976.
7. Жилин А.А. Изучение процессов пропитки и сушки пористых материалов // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4 (3). С. 777–778.

### References

1. Vest A. Himija tverdogo tela. Teorija i prilozhenija: v 2-h ch. Ch.1. M.: Mir, 1988. 558 s. (in Russ.)
2. Poverhnostnye plenki vody v dispersnyh strukturah / Pod red. E.D. Shhukina. M.: Izd-vo MGU, 1988. 279 s. (in Russ.)
3. Bojarskij D.A., Tihonov V.B. Vlijanie svjazannoj vody na dijelektricheskuju pronicaemost' vlaznyh i merzlyh pochv: preprint. M. IKI RAN, 2003. 47 s. (in Russ.)
4. Opredelenie dijelektricheskoj pronicaemosti prochno- i ryhlosvjazannoj vody na SVCh s ispol'zovaniem emkostnoj modeli dijelektricheskoj pronicaemosti pochv // Vest. OGPU. 2006. [Electronic resource]. – Access mode: [www.omsk.edu](http://www.omsk.edu). – Date of access: 10.08.2016. (in Russ.)
5. Bojarskij D.A., Tihonov V.V. Uchet dijelektricheskih svojstv svjazannoj vody pri modelirovanii jeffektivnoj dijelektricheskoj pronicaemosti vlaznyh pochv v SVCh-diapazone // Radiotekhnika i jelektronika. 1998. T. 43, № 4. S. 446–454. (in Russ.)
6. Papkov S.P., Fajnberg Je.Z. Vzaimodejstvie celljulozy i celljuloznyh materialov s vodoj. M., 1976. (in Russ.)
7. Zhilin A.A. Izuchenie processov propitki i sushki poristyh materialov // Vestn. Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2011. № 4 (3). S. 777–778. (in Russ.)

#### **Сведения об авторах**

Пухир Г.А., ассистент кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Насонова Н.В., к.т.н., доцент, доцент кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

#### **Адрес для корреспонденции**

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-85-58;  
e-mail: nasonovan@bsuir.by;  
Насонова Наталья Викторовна

#### **Information about the authors**

Pukhir H.A., assistant of information security department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Nasonova N.V., PhD, associate professor, associate professor of information security department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

#### **Address for correspondence**

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics  
tel. +375-17-293-85-58;  
e-mail: nasonovan@bsuir.by;  
Nasonova Natalia Victorovna