

## Свойства цитрогипса и возможности его применения в технике

© Т.Б. Никуличева,<sup>1</sup> В.С. Захвалинский,<sup>1</sup> Е.А. Пиллюк,<sup>1</sup> И.С. Никулин,<sup>1</sup> В.В. Вязьмин,<sup>1</sup>  
М.В. Мишунин,<sup>1</sup> М.Ю. Саенко,<sup>1</sup> О.А. Тельпова,<sup>1</sup> Н.И. Алфимова,<sup>2</sup> Т.А. Ерина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
308015 Белгород, Россия

<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012 Белгород, Россия

e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, t\_nikulicheva@inbox.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 17 июля 2023 г.

Принято к публикации 19 июля 2023 г.

Показана возможность практического применения веществ, являющихся побочным продуктом технологических процессов, а именно цитрогипса  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  — в качестве нового материала датчика влажности воздуха, и нитевидных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для улучшения механических свойств композита на основе эпоксидной смолы, что было зафиксировано при исследовании растягивающих и сжимающих напряжений образцов. Для цитрогипса были проведены исследования зависимости импеданса, включая частотные, а также относительной диэлектрической проницаемости от относительной влажности.

**Ключевые слова:** композит, цитрогипс, резистивный датчик влажности, импедансная спектроскопия, вискеры.

DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56219.113-23

### Введение

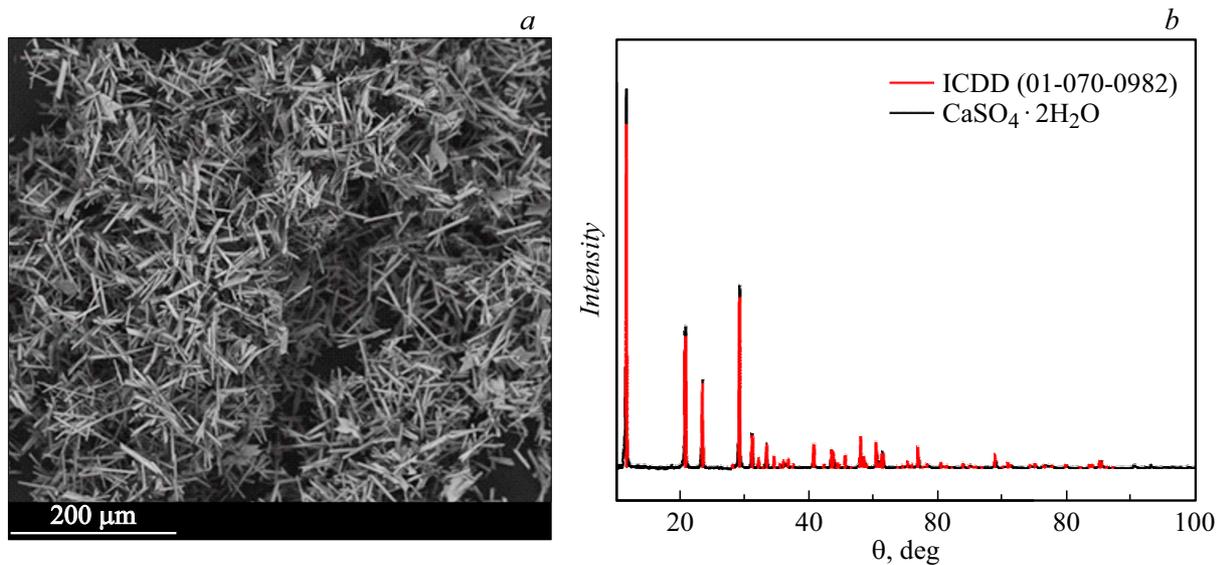
В последние десятилетия бурно развиваются интеллектуальные электронные системы, они во многом улучшают технологические процессы в промышленности и сельском хозяйстве, качество жизни и здоровье людей. Однако процессы получения материалов, из которых изготавливают электронные устройства, являются источником увеличения отходов, оказывающих нагрузку на окружающую среду и создающих угрозу здоровью человека [1,2]. Нам представляется актуальным подход к частичному решению этих проблем, состоящий в использовании экологически чистых и распространенных в природе материалов, в особенности, если эти материалы являются отходами технологических процессов и утилизируются при производстве электронных компонентов.

Настоящая работа посвящена использованию цитрогипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), являющегося отходом технологического процесса производства пищевой лимонной кислоты, в качестве материала для изготовления датчиков влажности воздуха и в качестве армирующего материала наполнителя в эпоксидной матрице, что требует модификации его физических свойств.

Для изготовления датчиков влажности воздуха используется широкий спектр материалов [3–6], датчики различаются физическими принципами действия и конструкцией [7–9]. Использование новых материалов, в том числе отходов технологического производства, особенно экологически чистых, позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и удешевить

изготовление датчиков при сохранении функциональных характеристик. Датчики влажности используются в быту, обеспечивая комфорт [10], в сельском хозяйстве [11], в медицине [12], в пищевой промышленности [13]. Независимо от материала, из которого изготовлены датчики, они должны реагировать на влажность воздуха изменением хотя бы одного из таких параметров, как сопротивление, емкость, pH, цвет материала. Кроме того, датчик влажности должен либо непрерывно фиксировать измеряемый параметр при увеличении и уменьшении относительной влажности, либо иметь возможность многократно и быстро возвращаться в исходное состояние до проведения измерений. Природные материалы или отходы промышленных процессов для использования в качестве сенсорного материала нуждаются в дополнительной очистке или модификации.

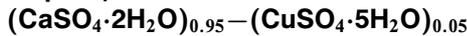
Еще одной привлекательной областью применения промышленных отходов является их применение после специальной обработки в качестве армирующего наполнителя в композиционных полимерных материалах. Применение композиционных материалов с эпоксидной матрицей расширяется благодаря их доступности, низкой цене и свойствам, удовлетворяющим требованиям аэрокосмической, автомобильной и других промышленных областей применения [14]. Такое применение отходов технологических процессов выгодно с точки зрения повышения надежности и долговечности материалов с эпоксидной матрицей и снижения техногенного воздействия на окружающую среду. Использование механических свойств требует большего внимания к изучению явления деформации композитов [15].



**Рис. 1.** СЭМ микрофотография вискерсов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученная на FEI Quanta 600 FEG (a), рентгеновский спектр вискерсов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и тестовый спектр из базы данных ICDD (01-070-0982), полученный на дифрактометре Rigaku SmartLab (b).

## 1. Материалы и методы

### 1.1. Образцы композита:



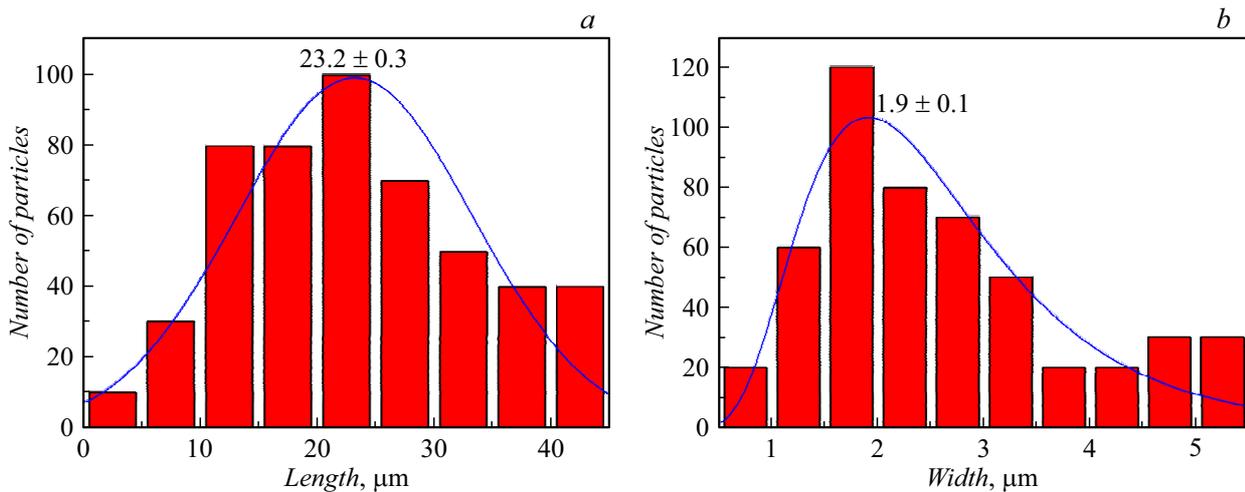
Цитрогипс, являющийся отходом биохимического производства лимонной кислоты [16,17] (Белгород, Россия), служил исходным материалом для изготовления датчиков влажности воздуха. Физические и химические свойства цитрогипса описаны в [18]. Цитрогипс (дигидрат сульфата кальция, т.е.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в течение 1 h при температуре  $200^\circ\text{C}$  подвергали дегидратации и на первой стадии получали ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ). Затем в результате выдержки ангидрита на атмосферном воздухе в течение 24 h был получен полугидрат цитрогипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Далее из полугидрата цитрогипса были получены образцы композита  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$ . Сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) использовали для модификации свойств цитрогипса. Из  $(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$  и  $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  были приготовлены стехиометрические навески на аналитических весах ЛВ 210-А с точностью 0.0001 g. Сульфат меди растворяли в воде, к полученному раствору добавляли цитрогипс, который восстанавливался в результате взаимодействия с водой до дигидрата сульфата кальция. Полученную влажную массу материала прессовали под давлением 22 МПа. После сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 2 h образцы вырезали в виде параллелепипеда с площадью контактной поверхности  $9.2 \times 7.2 \text{ mm}$  и толщиной 1.1, 2.2 и 4.4 mm. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (EDX) шлифа и морфология поверхности образца были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 FEG. Электрические контакты изготовлены путем нанесения серебра на кон-

тактную поверхность методом ВЧ-магнетронного напыления на установке ВН-2000. Использование ВЧ-магнетронного напыления позволило избежать перегрева образцов. Зонды для изучения электрофизических свойств крепили к образцу серебросодержащим клеем.

Образцы  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  представляли собой аналог конденсатора в форме параллелепипеда с площадью контактной поверхности  $9.2 \times 7.2 \text{ mm}$  и толщиной 1.1, 2.2 и 4.4 mm с верхней и нижней напыленными серебряными обкладками. Проводимость образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. Для измерения электропроводности использовали измеритель RLC AM-3026 АКТАКОМ в диапазоне частот 200 Hz–5 MHz с амплитудой переменного сигнала 1 V без постоянной поляризации. Измерения проводились при постоянной температуре  $28^\circ\text{C}$  и диапазоне относительной влажности от 30 до 90%. Контроль влажности и температуры осуществлялся с помощью датчика AOSONG DHT11.

### 1.2. Образцы полимерного композита: вискерсы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве армирующего наполнителя в эпоксидной матрице

Из цитрогипса, являющегося отходом биохимического производства лимонной кислоты, были получены вискерсы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной [19]. Исследование на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG (рис. 1, a) показало, что получаются усы разного размера. На основании построенных гистограмм, средняя длина (рис. 2, a) и средняя ширина



**Рис. 2.** Гистограммы распределения частиц (вискеров) по размерам, полученные по изображениям РЭМ: длина (а) и ширина (b) соответственно.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный (EDX) анализ образца  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$

Элемент	O	Na	Si	S	Cl	Ca	Cu
Масса, %	63.19	0.57	0.10	15.12	0.42	20.02	0.58
At., %	77.28	0.50	0.07	9.49	0.24	10.05	0.18

(рис. 2, b) оценены как  $23.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$  и  $1.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$  соответственно.

Контроль качества материала  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku SmartLab,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $U = 50 \text{ kV}$ ,  $I = 60 \text{ mA}$ ) при комнатной температуре в диапазоне  $2\theta = 10 - 100^\circ$ . Рентгенофазовый анализ показал, что спектр (рис. 1, b) полученных вискеро-в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  совпадает со спектром  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из базы данных ICDD (01-070-0982). Усы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовались в качестве наполнителя в эпоксидной смоле ArtEpoxy. Усы предварительно промывали спиртом и сушили при  $75^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Образцы композита, содержащие 0, 5, 10 и 15% вискеро-в, заливали в полиэтиленовые формы и подвергали полимеризации в течение 60 h при температуре  $50^\circ\text{C}$ . Напряжения растяжения и сжатия исследовали на образцах композита эпоксидной смолы с наполнителем в виде усов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , подготовленных для измерений на универсальной испытательной машине Instron 3369. Образцы на растяжение представляли собой плоские гантели и имели длину узкой части  $\sim 40 \text{ mm}$ , ширину  $\sim 5 \text{ mm}$  и толщину  $\sim 2 \text{ mm}$  соответственно. Общая длина составила  $75 \text{ mm}$ . Образцы сжатия имели форму параллелепипеда и имели длину  $\sim 6 \text{ mm}$ , ширину  $\sim 5 \text{ mm}$  и толщину  $\sim 3 \text{ mm}$  соответственно. Скорость деформации составляла  $0.1 \text{ mm/s}$ .

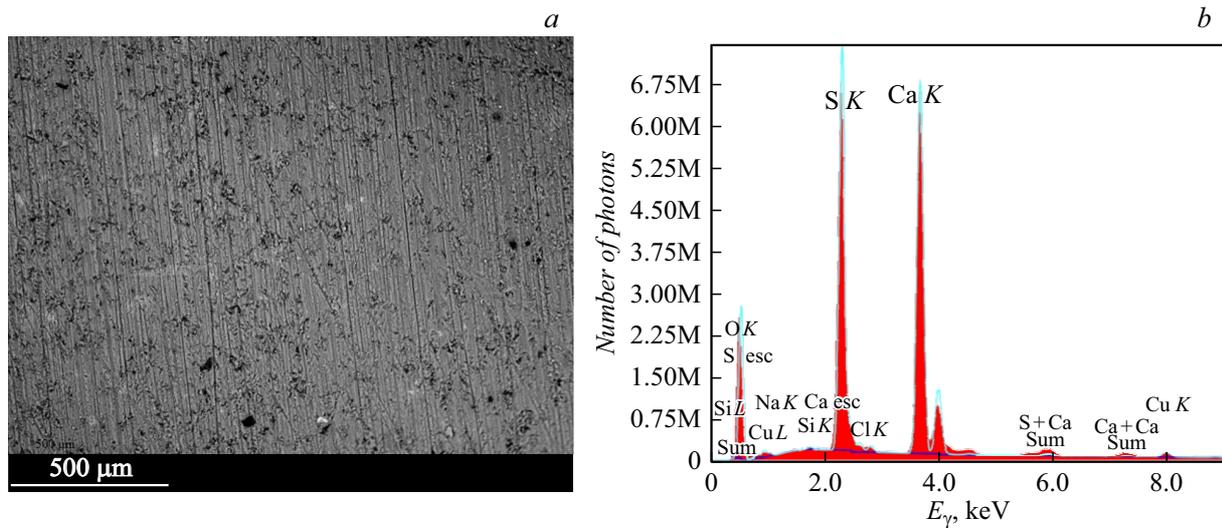
## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Образцы композита $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$

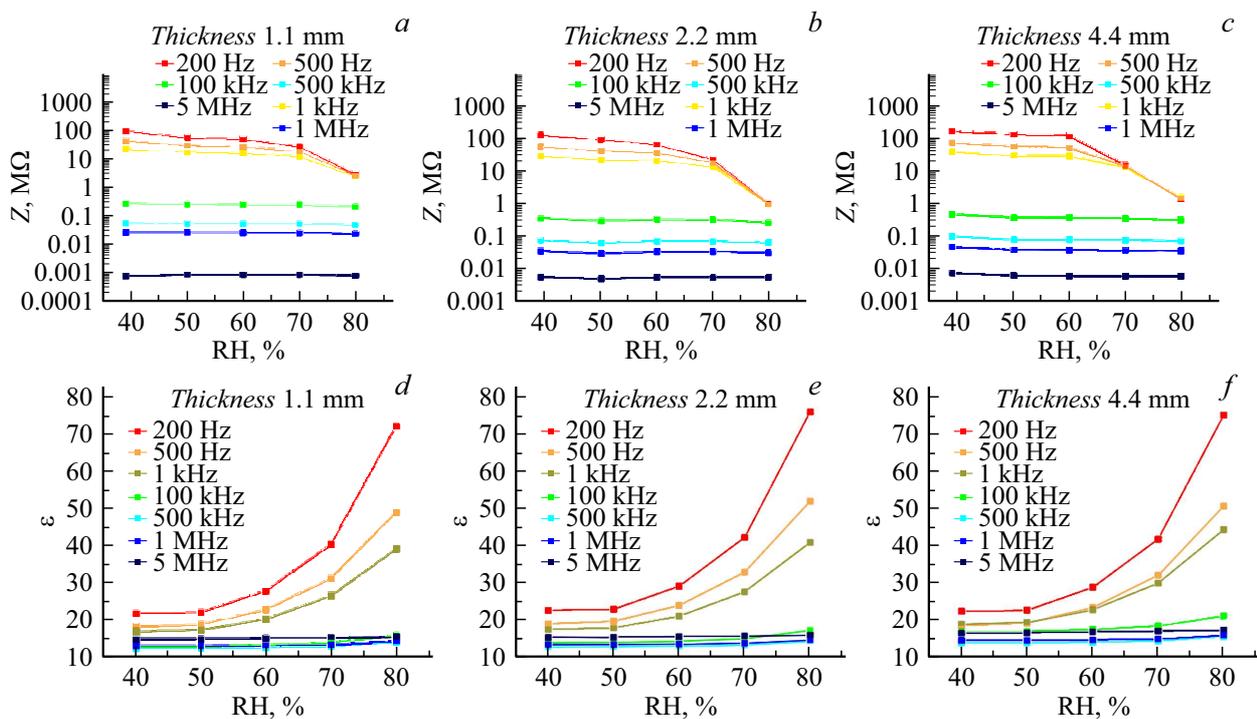
На рис. 3, a представлено изображение поверхности шлифа образца  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$ , полученное на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 FEG. На рис. 3, b показан спектр EDX, полученный на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 FEG. В таблице представлены результаты исследования процентного и элементного составов образца  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$ .

На изображении поверхности (рис. 3, a) видны темные гранулы металлической меди. Состав полученного композита подтверждается данными спектров ЭДС (рис. 3, b) и таблицы.

Метод экспериментальных исследований заключается в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей активной ( $R$ ), и реактивной ( $X$ ) составляющих комплексного импеданса:  $Z = R + jX$ , где  $j$  — мнимая единица. Образцы  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  демонстрируют контролируемую чувствительность полного комплексного импеданса  $Z$  к влажности в широком рабочем диапазоне от 40 до 80% относительной влажности; зависимость наиболее выражена на низких частотах (рис. 4). Модификация цитрогипса медным купоросом



**Рис. 3.** СЭМ микрофотография поверхности шлифа образца  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  с использованием FEI Quanta 600 FEG, увеличение  $\times 150$  (a); спектр EDX образца  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  (b).



**Рис. 4.** Зависимость комплексного сопротивления  $Z$  от относительной влажности образцов композита  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  трех толщин — 1.1 (a), 2.2 (b), 4.4 мм (c). Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от относительной влажности воздуха для образцов 1.1 (d), 2.2 (e), 4.4 мм (f) с изменением частоты от 200 Гц до 5 МГц.

изменила свойства полученного композита и повысила его чувствительность к влажности воздуха.

С увеличением толщины образцов с 1.1 до 2.2 и 4.4 мм значение комплексного импеданса  $Z$  увеличивалось, например, при влажности 40% RH (относительной влажности) на частоте 200 Гц с 50 до 100 МΩ соответственно. На частотах выше 100 кГц чувствительность к изменению относительной влажности RH

была минимальной для всех толщин образцов. Для всех толщин комплексное сопротивление резко уменьшается в диапазоне частот от 200 Гц до 1 кГц с увеличением относительной влажности. С увеличением частоты от 200 Гц до 5 МГц импеданс  $Z$  образца толщиной 1.1 мм уменьшается, например, с 50 МΩ до 2 кΩ при относительной влажности 40%. На высоких частотах от 100 кГц до 5 МГц значение  $Z$  невелико и незначительно

меняется с увеличением влажности для всех толщин образцов и уменьшается с увеличением частоты. Таким образом, чем выше частота, тем ниже импеданс  $Z$ , в то же время на высоких частотах снижается чувствительность импеданса  $Z$  к изменению влажности (рис. 4).

Мы исследовали зависимость относительной диэлектрической проницаемости от влажности в диапазоне частот от 200 Hz до 5 MHz для трех толщин образцов (рис. 4,  $d-f$ ). Как видно из рис. 4, изменение толщины образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  мало влияет на поведение относительной диэлектрической проницаемости, т.е. на зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, и ее зависимость от увеличения относительной влажности (RH). Все образцы имели наибольшую чувствительность на частоте 200 Hz. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается для всех исследованных толщин образцов и одновременно ухудшается чувствительность к влаге.

Мы не наблюдаем резонансной дисперсии, возникающей при электронной и ионной поляризации. В случае резонансной поляризации мы должны были бы наблюдать увеличение диэлектрической проницаемости в определенном диапазоне частот, но этого не происходит. Дисперсия относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , выражающаяся в монотонном ее уменьшении с увеличением частоты, называется релаксацией. Это характерно для дипольного и миграционного механизмов поляризации [20]. Как видно из рис. 4, с увеличением частоты электрического тока значение относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  уменьшается, а ее зависимость от относительной влажности воздуха RH ослабевает. Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  слабо зависит от толщины образца на всем диапазоне частот.

Выражение, используемое для определения чувствительности импедансных датчиков влажности, имеет вид

$$S_z = \frac{Z(40) - Z(RH)}{Z(40)} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Влияние относительной влажности RH на чувствительность импедансных датчиков влажности измеряли, помещая образцы в камеру с известной температурой и относительной влажностью, изменяющейся от 40 до 80%. Чувствительность  $S_z$  импедансных датчиков влажности была исследована для образцов толщиной 1.1, 2.2 и 4.4 mm на частоте тока 200 Hz и 5 MHz. Чувствительность сенсора  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$ , выраженная в процентах, уменьшилась в 4 раза при росте частоты с 200 Hz до 5 MHz для всех толщин образцов. Увеличение частоты переменного тока ухудшает чувствительность импедансного датчика влажности.

С увеличением частоты значение импеданса  $Z$  уменьшалось, и одновременно уменьшались значения активной и реактивной составляющих сопротивления. Можно предположить, что в наших образцах

$(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  может наблюдаться миграционная поляризация, характерная для неоднородных диэлектриков, содержащих примеси. В таких диэлектриках свободные электроны и примесные ионы движутся внутри некоторого структурного включения, которое уподобляется огромной поляризованной молекуле. Такая поляризация наблюдается в постоянном электрическом поле или при низких частотах возбуждающего электромагнитного поля. Дипольная поляризация типична для полярных диэлектриков. Этот механизм также может вносить вклад в относительную диэлектрическую проницаемость наших образцов с учетом их способности накапливать дипольные молекулы воды и с учетом наличия пограничных слоев в области контакта. Как видно из рис. 4, относительная диэлектрическая проницаемость увеличивается с увеличением влажности на всех частотах и, следовательно, емкость образца  $C$ , представляющего собой плоский конденсатор, есть

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}, \quad (2)$$

где  $S$  — площадь пластин конденсатора,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала образца,  $\epsilon_0$  — постоянная вакуума. Емкость образца  $C$  увеличивается с увеличением  $\epsilon$ , следовательно, из-за поляризации объема реактивная составляющая  $X$  комплексного импеданса  $Z$ , которая в нашем случае имеет емкостной характер, должна уменьшаться с увеличением влажности:

$$X = \frac{1}{C\omega}. \quad (3)$$

Это согласуется с уменьшением комплексного импеданса  $Z$  при увеличении влажности (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты импедансной спектроскопии образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  трех толщин — 1.1, 2.2 и 4.4 mm в диапазоне относительной влажности 30–80%.

Годографы, полученные при высокой влажности (рис. 5,  $d-f$ ), представляющие собой дугу разной степени замкнутости, часто наблюдаются для однородных образцов с низкоомными контактами [20]. Мы имеем дело с системой со смешанной проводимостью. Сходство поведения импеданса в образцах разной толщины при низкой влажности (рис. 5,  $a-c$ ) и сходная динамика формирования полукруглого годографа при высокой влажности позволяют предположить, что проводимость на высоких частотах обусловлена преобладанием зеренной проводимости. Эти выводы подтверждаются в том числе низким комплексным сопротивлением  $Z$  во всем диапазоне влажности при всех толщинах образцов (рис. 4). Падение значения  $Z$  при переходе от низких к высоким частотам подтверждает сильное влияние двойного интерфейсного слоя в области контакта на комплексное сопротивление. При этом зависимость мнимой части  $\text{Im}(Z)$ , обусловленной емкостным сопротивле-

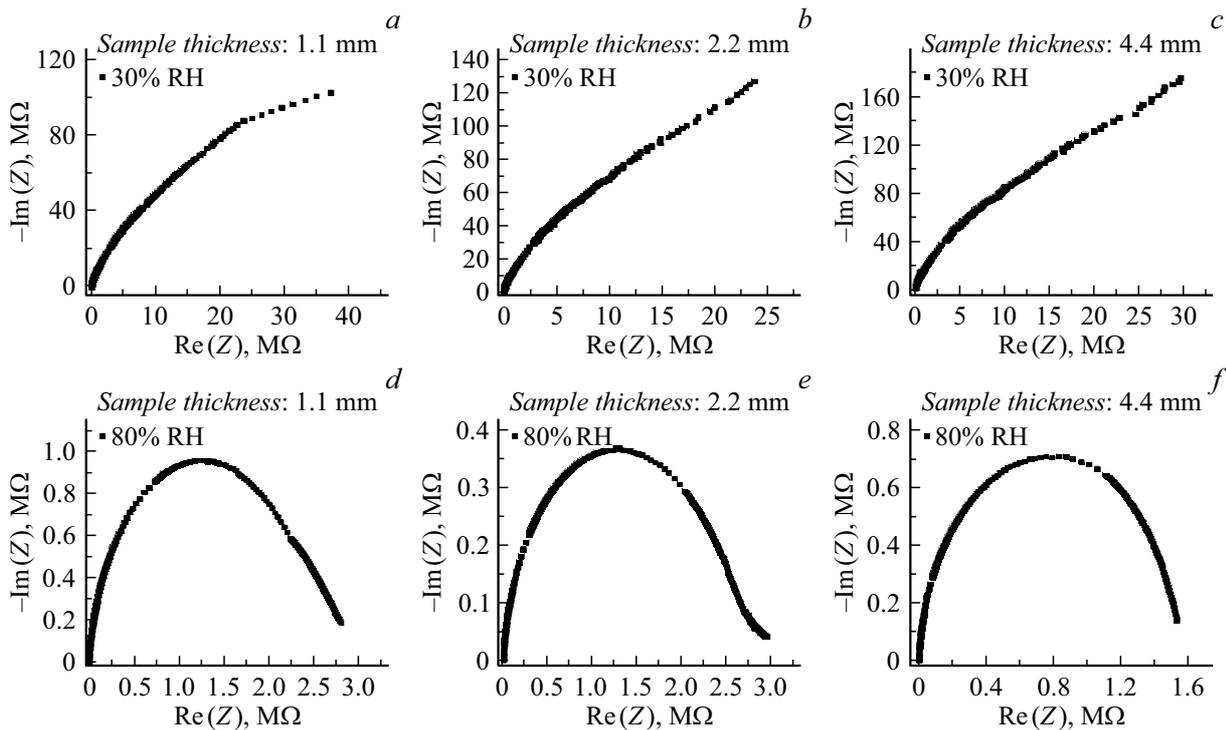


Рис. 5. Результаты импедансной спектроскопии образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  трех толщин — 1.1, 2.2 и 4.4 мм при относительной влажности в диапазоне 30–80%.

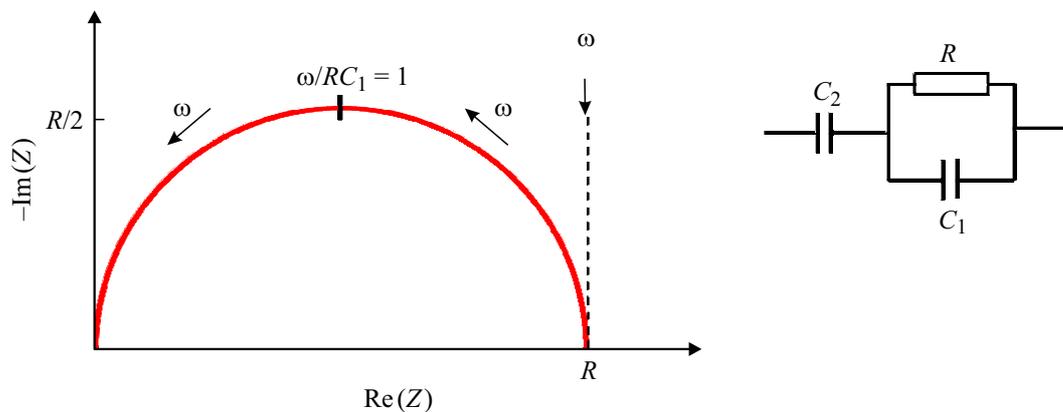
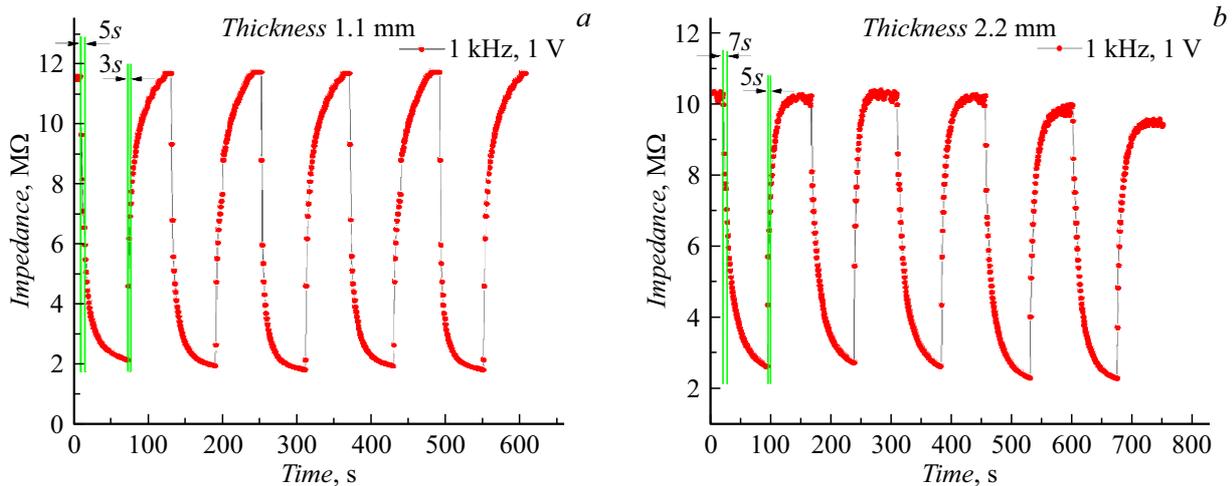


Рис. 6. Эквивалентная схема твердоэлектролитной ячейки с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен.

нием, от действительной  $\text{Re}(Z)$  уменьшается с увеличением влажности для всех толщин образцов (рис. 5).

Для всех толщин образцов дальнейшее увеличение относительной влажности (RH) приводит к формированию полуокружности годографа (рис. 5, *d–f*). Неупорядоченный диэлектрик, легко поглощающий воду из воздуха и легко отдающий до достижения равновесия, представляет собой сложную цепь. Аналитическое выражение для импеданса рассматриваемой цепи громоздко и трудно поддается анализу. Поведение годографа импеданса можно описать качественно. Мы предлагаем использовать традиционную схему замещения твердоэлектролитной ячейки с блокирующими электродами без учета зернограницного сопротивления (рис. 6).

Для высоких частот из-за малого значения комплексного сопротивления по сравнению с  $R$  влиянием емкости  $C_2$  можно пренебречь. Следовательно, высокочастотная часть годографа представляет собой полуокружность радиуса  $R/2$ , проходящую через начало координат. Для низких частот в пределе ( $\omega \rightarrow 0$ ), наоборот, пренебрегаем влиянием емкости  $C_1$  (что соответствует очень большому импедансу  $1/(\omega C_1)$ ). Такая схема используется для описания электрохимических ячеек с учетом геометрической емкости.  $R$  соответствует сопротивлению образца,  $C_2$  — емкости двойного интерфейсного слоя,  $C_1$  — геометрической емкости ячейки (емкости образца, заключенного между электродами).



**Рис. 7.** Циклы переключения импеданса в диапазоне относительной влажности 30–90% для образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  толщин 1.1 (a) и 2.2 mm (b).

Для демонстрации возможностей практического применения в качестве датчика влажности воздуха были измерены время отклика и время восстановления импеданса для образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  двух толщин — 1.1 и 2.2 mm. Образцы помещали в камеру с относительной влажностью воздуха 90%, в результате чего импеданс снижался с 13 до 11 MΩ (рис. 7, a) при толщине образца 1.1 mm. После извлечения образца из камеры в окружающую среду (температура воздуха 28 °C, RH 30%) импеданс образца восстанавливался. Время отклика составляло 5 s, а время восстановления составляло 3 s для образца толщиной 1.1 mm; для образца толщиной 2.2 mm эти времена составляли 7 и 5 s соответственно. После этого цикл повторялся. Таким образом, циклирование сенсора на основе композита  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  можно организовать без дополнительного нагрева.

На рис. 7 показаны циклы переключения импеданса в диапазоне относительной влажности 30–90%. Кривые импеданса быстро возвращаются к исходному состоянию после отключения влажности. Образцы всех трех толщин показали изменение импеданса на частоте 1 kHz и напряжении 1 V, значения импеданса для разных толщин различались незначительно. Как видно из рис. 4, на частотах 200, 500 Hz и 1 kHz импеданс  $Z$  имел максимальную чувствительность к изменениям относительной влажности.

## 2.2. Образцы композита: вискеры $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве армирующего наполнителя в эпоксидной матрице

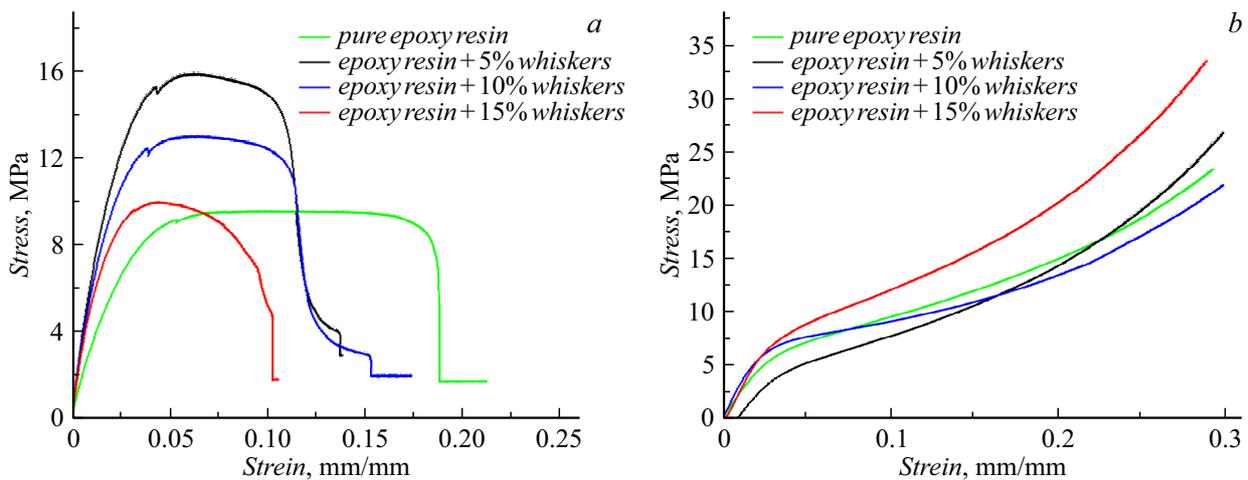
Испытания на растяжение и сжатие образцов композитных эпоксидных смол, содержащих 0, 5, 10 и 15% нитевидных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , проводились на универсальной испытательной машине Instron 3369. На рис. 8, a показана зависимость напряжения растяжения

от деформации. Образцы с содержанием вискеро́в 5% демонстрировали рост общей упругости (возрастающий начальный участок кривых), рост напряжения участка местной текучести и снижение величины деформации разрыва образца по сравнению с чистой эпоксидной смолой. На начальных участках кривых, соответствующих упругой деформации (рис. 8, a), наблюдался ее рост для композитов с 5% вискеро́в, и затем снижение по мере роста концентрации вискеро́в до 15%. Упругая деформация всех составов композитов оказалась выше, чем у чистой эпоксидной смолы.

Как видно из рис. 8, a, образец, содержащий 5% нитевидных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , продемонстрировал наибольшее растягивающее напряжение. Дальнейшее увеличение концентрации вискеро́в до 15% привело к постоянному снижению растягивающего напряжения, хотя оно все еще оставалось выше, чем у чистой эпоксидной смолы. На рис. 8, b представлены результаты испытаний образцов композита на сжатие. Из зависимости напряжение-деформация видно, что только в образце с 15% содержанием вискеро́в наблюдается значительное увеличение напряжения сжатия по сравнению с чистой эпоксидной смолой.

## Выводы

В результате исследования электропроводности, композитных образцов цитрогипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), легированного медью сульфат ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 200 Hz–5 MHz при амплитуде переменного сигнала 1 V без поляризации постоянного тока было установлено влияние влажности окружающей среды на величину полного комплексного сопротивления  $Z$  и относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ . Экспериментально методом импедансной спектроскопии на образцах



**Рис. 8.** *a* — диаграмма в координатах напряжение-деформация для образцов композитной эпоксидной смолы, содержащей 0, 5, 10 и 15% нитевидных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученная при растяжении; *b* — то же при деформационном сжатии.

$(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  установлено, что с увеличением толщины 1.1 mm  $\rightarrow$  2.2 mm  $\rightarrow$  4.4 mm сопротивление  $Z$  увеличивается, например, при влажности 40% на частоте 200 Hz, от 90 M $\Omega$   $\rightarrow$  130 M $\Omega$   $\rightarrow$  180 M $\Omega$  соответственно.

На частотах более 100 kHz чувствительность к изменениям относительной влажности была минимальной для всех толщин образцов. Для всех толщин комплексное сопротивление резко уменьшается в диапазоне частот от 200 Hz до 1 kHz с увеличением относительной влажности. При увеличении частоты от 200 Hz до 5 MHz импеданс  $Z$  образца толщиной 1.1 mm уменьшается, например, с 90 M $\Omega$  до 0.7 k $\Omega$  при относительной влажности 40%. На высоких частотах от 100 kHz до 5 MHz значение  $Z$  невелико и незначительно меняется с увеличением влажности для всех толщин образцов и уменьшается с увеличением частоты. Таким образом, чем выше частота, тем ниже импеданс  $Z$ ; в то же время на высоких частотах снижается чувствительность импеданса  $Z$  к изменению влажности (рис. 4, *a-c*). В диапазоне относительной влажности 40–80% при температуре 28 °C наблюдается релаксационная дисперсия относительной диэлектрической проницаемости, выражающаяся в монотонном уменьшении относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  с увеличением частоты (рис. 4, *d-f*). Предполагается, что она характерна для дипольного и миграционного механизмов поляризации.

Миграционная поляризация наблюдается в неоднородных диэлектриках, содержащих примеси; таким неоднородным диэлектриком являются наши образцы  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  на низких частотах. В таких диэлектриках свободные электроны и примесные ионы движутся в пределах некоторого структурного включения, которое уподобляется огромной поляризованной молекуле. Дипольная поляризация типична для полярных диэлектриков. Этот механизм также может вносить вклад в относительную диэлектри-

ческую проницаемость наших образцов, учитывая их способность аккумулировать дипольные молекулы воды и наличие пограничных слоев вблизи металлических контактов. На основании наблюдения годографов импеданса образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  при повышенной влажности предложена эквивалентная схема твердоэлектролитной ячейки с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен. При изменении относительной влажности в диапазоне 30–90% время отклика и восстановления импеданса для образцов  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$  измеряли без нагревания образцов. Время отклика составляло 5 s, а время восстановления составляло 3 s для образца толщиной 1.1 mm, а для образца толщиной 2.2 mm эти времена составили 7 и 5 s соответственно. Показана возможность практического применения в качестве нового материала датчика влажности воздуха композита  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{0.95} - (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0.05}$ , полученного на основе цитрогипса  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , являющегося продуктом отхода технологического процесса производства лимонной кислоты.

Показана возможность использования вискеро- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для улучшения механических свойств эпоксидной смолы и получения композиционного материала. В зависимости от процентного содержания нитевидных кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в эпоксидной смоле обнаружено улучшение механических свойств композита. Наибольшее увеличение растягивающих напряжений продемонстрировал композит, содержащий 5% вискеро- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а наибольшую стойкость к деформации при сжатии продемонстрировал образец с содержанием вискеро-15% по сравнению с образцами из чистой эпоксидной смолы.

В зависимости от практического применения могут иметь значение повышенные характеристики растяжения или сжатия. Эпоксидные полимеры составляют значительную часть матриц композитов с наполнителями в

виде волокон, используемых в бытовой, автомобильной и авиационной технике [21]. Существенным преимуществом нашего композита является его дешевизна и экологическая составляющая, так как вискеры были получены из цитрогипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , являющегося отходом промышленного производства лимонной кислоты. В дальнейшем процесс получения композита из эпоксидной смолы, содержащей вискеры  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , будет подвергнут дополнительным исследованиям с целью оптимизации свойств материала. Также планируется изучить возможность замены волокнистых наполнителей в других полимерных композитах на вискеры  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания на создание в 2021 г. новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных специалистов национального проекта „Наука и университеты“, по научной теме „Разработка научных и технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий“, (FZWG-2021-0017).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] X. Tao, Sh. Liao, Y. Wang. *EcoMat.*, **3**, e12083 (2021). DOI: 10.1002/eom2.12083
- [2] C. Magazzino, M. Mele, N. Schneider, S. Sarkodie. *Sci. Total Environ.*, **755**, 142510 (2021). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142510
- [3] K. Wang, X. Qian, L. Zhang, Y. Li, H. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (12), 5825 (2013). DOI: 10.1021/am4014677
- [4] E. Traversa. *Sensors and Actuators B*, **23** (2–3), 135 (1995). DOI: 10.1016/0925-4005(94)01268-m
- [5] Y. Li, M.J. Yang. *Sensors and Actuators B*, **85** (1–2), 73 (2002). DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00055-2
- [6] B. Adhikari, S. Majumdar. *Prog. Polym. Sci.*, **29** (7), 699 (2004). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002
- [7] T. Fei, J. Zhao, Zh. Hongran, T. Kai. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **208**, 277 (2015). DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.044
- [8] U. Kang, K.D. Wise. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **47** (4), 702 (2000). DOI: 10.1109/16.830983
- [9] V. Prashanth, G. Boby. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **64** (4), 902 (2015). DOI: 10.1109/TIM.2014.2361552
- [10] F. Hossein-Babaei, P. Shabani. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **205**, 143 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.08.061
- [11] V. Matko, D. Donlagic. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **45** (2), 561 (1996). DOI: 10.1109/19.492787
- [12] R. Selyanchyn, Sh. Wakamatsu, K. Hayashi, S.-W. Lee. *Sensors*, **15** (8), 18834 (2015). DOI: 10.3390/s150818834
- [13] D. Bridgeman, J. Corral, A. Quach, X. Xian, E. Forzani. *Langmuir*, **30** (35), 10785 (2014). DOI: 10.1021/la502593g
- [14] N. Radouane, A. Maaroufi. *Fiber Inclusions-Based Epoxy Composites and Their Applications* (E-Book), In S.J.S. Chelladurai, R. Arthanari, M.R. Meera (editors). *Epoxy-Based Composites* (E-Book), 2022, p. 126, ISBN 978-1-80355-161-6. DOI: 10.5772/intechopen.104118
- [15] H. Abdellaoui, M. Raji, R. Bouhfid, A. el kacem Qaiss. *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (Elsevier Ltd., 2019), p. 29–49. DOI: 10.1016/b978-0-08-102293-1.00002-4
- [16] T. Sirimahasal, Y. Kalthong, L. Simasatitkul, S. Pranee, S. Seeyangnok. *Key Engineering Mater.*, **803**, 351 (2019). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.803.351
- [17] N.I. Alfimova, S.Yu. Pirieva, M.Yu. Elistratkin, I.S. Nikulin, A.A. Titenko. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **945**, 012057 (2020). DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012057
- [18] T.B. Nikulicheva, I.S. Nikulin, E.A. Pilyuk, V.S. Voropaev, N.I. Alfimova, V.B. Nikulichev, M.Yu. Saenko. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **845**, 012152 (2021). DOI: 10.1088/1755-1315/845/1/012152
- [19] R.J. Hand. *Br. Ceram. Trans.*, **96** (3), 116 (1997). ISSN: 0967-9782
- [20] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (eds.). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (John Wiley & Sons, Inc., 2018), DOI: 10.1002/9781119381860
- [21] D. Rajak, D. Pagar, P. Menezes, E. Linul. *Polymers*, **11** (10), 1667 (2019). DOI: 10.3390/polym11101667