

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПО ИХ МИКРОВОЛНОВЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

© 2016 Г. С. Бордонский, А. А. Гурулев, С. Д. Крылов, Н. П. Сигачев, К. А. Щегрина

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН, ул. Недорезова 16а,
а/я 521, 672014 Чита Россия
e-mail: lgc255@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2016 г.

Аннотация. Предложено использовать методику микроволновых измерений для исследования свойств криогелей. Выполнены измерения затухания и коэффициента отражения излучения от композитного криогеля на основе водного раствора поливинилового спирта на частоте 12.2 ГГц. Установлена высокая изменчивость микроволновых параметров. Наибольшие изменения температурного хода параметров наблюдали в интервале от -42 до -50 °С. Предполагается, что эффект связан со второй критической точкой воды. Предлагаемая методика позволяет дополнить используемые методы исследования криогелей.

Ключевые слова: композитный криогель, микроволновый диапазон, коэффициент отражения, затухание, поливиниловый спирт.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, процесс гелеобразования, протекающий в среде растворителя, можно эффективно реализовать в ряде случаев при замораживании и оттаивании растворов соответствующих компонентов [1, 2]. Одним из таких примеров является криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта [2].

Традиционные представления о замороженных растворах как поликристаллических телах, не позволяют объяснить протекание химических реакций ниже температуры эвтектики, поскольку скорость протекания реакций не подчиняется уравнению Аррениуса [2, 3]. Считается, что экстремальный характер химических процессов при некоторых температурах ниже точки фазового перехода растворителя (жидкость—твердое тело) определяется конкуренцией повышения скорости реакции при криоконцентрировании, с одной стороны, и ее уменьшения при понижении температуры, с другой стороны.

Изучение процессов криообразования гелей проводится, в основном, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3]. Однако, несмотря на определенные успехи, отмечается необходимость развития методов экспериментального

изучения криогелей для создания еще неизвестных материалов для различных сфер практического использования.

Например, отмеченные выше растворы поливинилового спирта (ПВС), при гелеобразовании содержат воду в различном состоянии, что позволяет выполнять исследования структуры объекта по ЯМР-спектрам. Вместе с тем, у воды имеется особое свойство, а именно, резкое отличие ее микроволновых свойств в жидком и твердом состоянии. Значения мнимой части относительной диэлектрической проницаемости отличаются для двух состояний воды на 4—5 порядков величины. Это позволяет использовать измерения затухания, проходящего через образец микроволнового излучения, для определения малых концентраций жидкой воды. Данный метод может не просто дополнять ЯМР исследования, но и позволяет получить принципиально новую информацию о состоянии воды в пористой среде, что было продемонстрировано в [4]. Кроме того, в работах [5, 6] при использовании метода дифракции рентгеновского излучения было показано, что после образования гексагонального льда Ih, в течение некоторого времени существует заметное количество аморфного льда, который кристаллизуется с течением времени. Микроволновые свойства двух видов льда, по видимому, близки [7], в то время как, по данным ЯМР,

они должны регистрироваться как отдельные кристаллическая и жидкая фазы.

Цель настоящей работы — выяснить возможности микроволновых измерений для изучения динамики структуры криогеля на основе водных растворов гелеобразующих веществ. Измеряли степень затухания (электромагнитные потери) при просвечивании образцов и коэффициент отражения по мощности от их границы. Для исследования был выбран композитный материал в виде смеси ПВС и наполнителя — природного песчаного грунта.

ЭКСПЕРИМЕНТ

а) Установка

Для выполнения измерений использована установка, схема которой представлена на рис. 1. Особенность установки заключается в том, что для проведения микроволновых измерений в ней в качестве источника излучения использованы микроволновые генераторы шума (ГШ_{1,2}), а в качестве детектора излучения — микроволновой модуляционный радиометр. Для устранения влияния тепло-

вых шумов образца на регистрируемый сигнал его модуляция осуществлялась при помощи модуляторов (М₁) и (М₂), установленных на выходе генераторов шума, переключаемых последовательно. При включении М₁ измеряли проходящую мощность и затухание излучения в образце. При включении М₂ определяли коэффициент отражения. Для вычисления значений затухания и коэффициента отражения проводили калибровку установки. Для этого убирали образец из волновода для определения начального уровня сигнала ГШ₁, а далее устанавливали короткозамыкающую пластину на втором выходе циркулятора для определения начального уровня сигнала ГШ₂. Использование широкополосных сигналов с полосой ~10 % от средней частоты позволяет ослабить возможные интерференционные явления при отражении излучения от концов образца, помещенного в волновод [8]. При таких измерениях также ослабляется влияние неоднородностей среды при ее замерзании (эффекты пространственной дисперсии, наиболее выраженные при монохроматических измерениях).

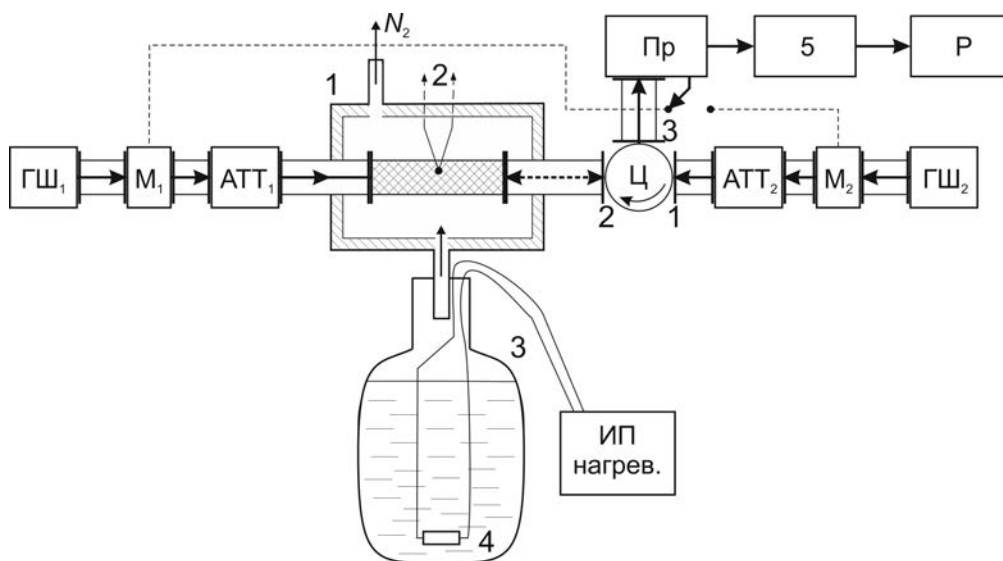


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки:

ГШ_{1,2} — источники шумового микроволнового излучения; М_{1,2} — модуляторы; АТТ_{1,2} — аттенуаторы для регулировки сигналов; Ц — трехплечный циркулятор; ИП — источник питания для нагрева резистора-испарителя; Пр — приемник микроволнового излучения; Р — регистратор; 1 — термокамера с образцом, помещенным в волновод, охлажденным парами холодного азота; 2 — термопара; 3 — сосуд Дьюара; 4 — резистор-испаритель; 5 — система сбора информации фирмы Agilent

Средняя частота, используемая в установке, составляла 12,2 ГГц, полоса частот 1 ГГц. Для устранения интерференционных явлений кроме расширения полосы при измерениях использовали достаточно длинный образец ≥10 см. Способ охлаждения путем подачи холодного газа при испарении азота в данном варианте позволил осуществить диффе-

ренциальный термический анализ (ДТА) и калориметрические измерения по приращениям температуры среды. Это достигалось равномерной подачей газа при неизменных тепловых свойствах установки и температуры в лабораторном помещении.

б) Образцы композитного криотропного материала

Образцы композитного криотропного полимерного материала были изготовлены из смеси криогеля и образцов грунта. Содержание компонентов в материале представлено в табл. 1. В табл. 2 приведен гранулометрический состав песчаного грунта. Исследовали три различных образца. Приготов-

ление материала осуществляли при его охлаждении до $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой при этой температуре ~ 20 часов. Затем образцы сушили при комнатной температуре в течение 2 недель. После этого времени весовая влажность образцов, определенная термостатно-весовым методом, составила $\sim 1\%$.

Таблица 1. Состав образцов криотропного полимерного материала

	Песчаный грунт, г	10 % поливиниловый спирт, г	Вода, г	Другие вещества, г
№ 1	600	100	100	Борная кислота, 1
№ 2	600	100	100	Бура, 10
№ 3	600	180	100	Глицерин, 20

Таблица 2. Гранулометрический состав песчаного грунта

Интервал размеров гранул песчаного грунта, мм	5—10	2—5	1—2	0.5—1	0.25—0.5	0.1—0.25	<0.1
Содержание гранул, %	0	0	0.13	0.46	1.82	90.12	7.47

РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОВОЛНОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При проведении экспериментов была поставлена задача изучить возможности метода определения изменений свойств среды при циклическом понижении температуры для различных образцов. Были использованы волноводы сечением $23 \times 10\text{ мм}^2$. Образцы имели вид параллелепипедов того же сечения и длиной 120—140 мм.

Результаты измерений проходящей мощности и коэффициента отражения по мощности для первого цикла охлаждения-нагревание для образца № 1 приведены на рис. 2а, б. Охлаждение проводили от комнатной температуры до $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выявлены изменения наклона графиков при температурах $-42\dots -45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отчетливо виден гистерезис измеренных величин.

Повторный эксперимент, выполненный через сутки, дал иную картину изменения поглощения излучения в зависимости от температуры — рис. 3а, б. Особенность, проявившаяся в данных измерениях, в отличие от первого цикла (рис. 2а, б) — уменьшение проходящей мощности при понижении температуры. Как и в предыдущем случае, наблюдался гистерезис измеренных величин при охлаждении и нагревании образца.

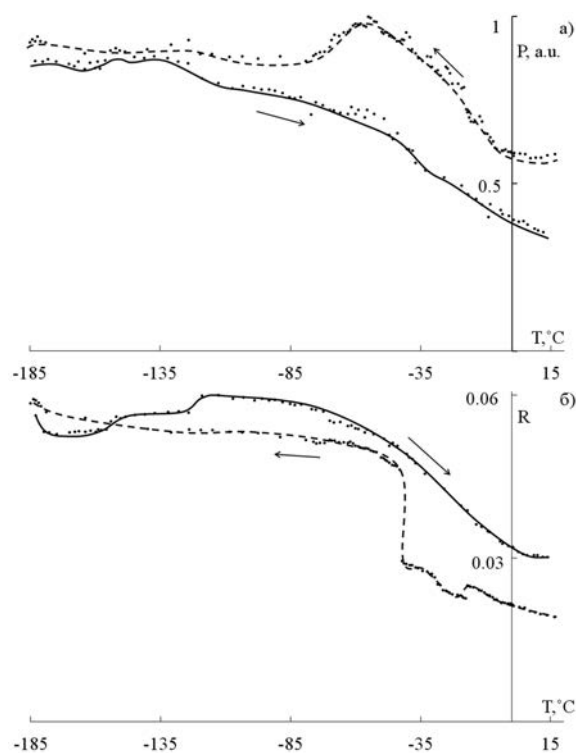


Рис. 2. Зависимости от температуры: а) проходящей через образец мощности излучения P (в относительных единицах); б) коэффициента отражения. Образец № 1; длина образца 14 см. Стрелками указаны направления изменения температуры

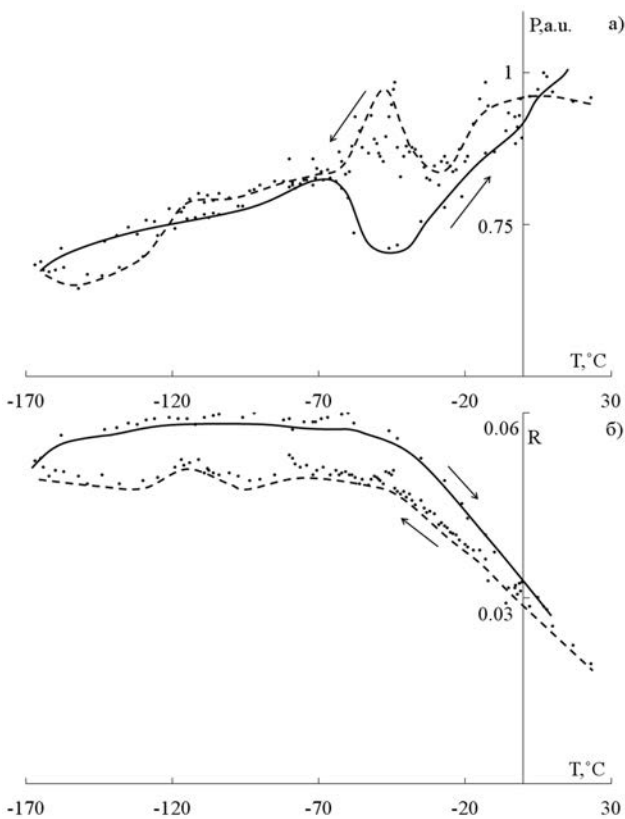


Рис. 3. Зависимости от температуры:

а) проходящей через образец мощности микроволнового излучения (в относительных единицах); б) коэффициента отражения. Образец № 1, повторные измерения. Стрелками указаны направления изменения температуры

Из части материала, из которого был изготовлен образец № 1, был изготовлен другой образец — № 1а. Для него был выполнен эксперимент с понижением температуры до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. В первом цикле охлаждение-нагревание изменения проходящей мощности и коэффициента отражения были значительно меньшими, чем представленные на рис. 2а, б. Кроме того, практически отсутствовал гистерезис измеренных проходящей мощности и коэффициента отражения при охлаждении и нагревании среды. При втором температурном цикле наблюдали близкую картину, однако, для коэффициента отражения график оказался похожим на рис. 2б, но с приблизительно в три раза меньшим изменением величины и слабым гистерезисом.

Для образцов № 2 и № 3 (табл. 1) наблюдали иное поведение графиков зависимостей от температуры. Общее для этих случаев заключалось в достижении насыщения величин при охлаждении образцов ниже области температур $-45\dots -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отсутствие заметного гистерезиса измеренных параметров.

Параллельно с микроволновыми были выполнены измерения изменений температуры среды. На рис. 4. представлена зависимость производной температуры по времени $\partial T/\partial t$ как функции температуры на участке нагревания образца. По результатам термического дифференциального анализа определены области фазового перехода воды в порах образцов.

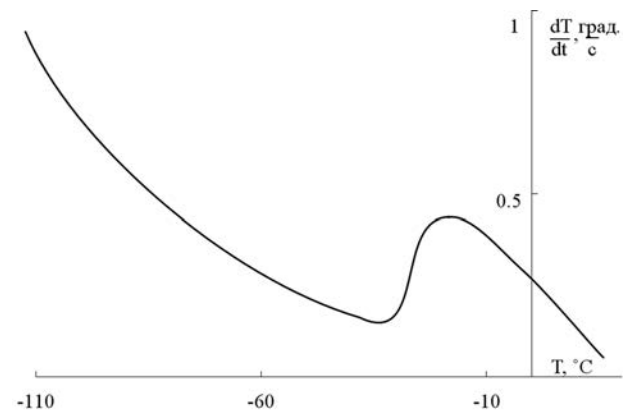


Рис. 4. Производная температуры по времени и зависимости температуры в процессе нагревания. Образец № 1. Значения производной в относительных единицах

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Микроволновые измерения выявляют существенные физико-химические превращения в исследуемых композитах при циклическом замораживании и оттаивании. Это следует из выраженного гистерезиса электромагнитных потерь и коэффициента отражения излучения от образцов, помещенных в волноводную секцию. Данные параметры определяются преимущественно концентрацией жидкой воды, а также ее состоянием в порах. Определенное влияние могут оказывать и различия химического состава других компонентов криотропного материала. Значение затухания в однородной среде находится из формулы переноса излучения [9]:

$$I = I_0 e^{-\alpha Z},$$

где I — интенсивность излучения в некоторой области пространства (рассматривается плоская электромагнитная волна), I_0 — начальное значение интенсивности, α — коэффициент затухания по мощности, Z — пройденное электромагнитной волной расстояние.

Коэффициент затухания можно представить в виде суммы $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, где α_1 — относится к на-

полнителю и гелю, α_2 — остаточной свободной воде. Эти коэффициенты определяются значениями действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости соответствующих компонент ϵ'_i .

Из графиков рис. 2 следует, что при первом цикле охлаждения образца № 1 наблюдалось замерзание воды (образование кристаллов), что приводило к возрастанию мощности проходящего сигнала на значение около 40 %, что, приблизительно, соответствует определенной в образце весовой влажности ~ 0.5 %. При обратном процессе эта доля свободной воды даже несколько увеличилась, так как наблюдали возрастание потерь. Необычным оказывается изменение коэффициента отражения — эта величина существенно возросла при охлаждении в данном эксперименте. Если в среде происходит вымерзание некоторого количества свободной воды (с $\epsilon' \sim 40$ —50 в сантиметровом диапазоне), то коэффициент отражения, определяемый эффективным значением ϵ' , должен бы уменьшаться. Более того, вблизи -45 °С наблюдали скачок этой величины. Можно сделать вывод о том, что в образце при охлаждении не просто вымерзала свободная вода, но и происходили структурные превращения, при которых существенно изменялись электромагнитные свойства среды.

Второй цикл охлаждения—нагрева образца № 1 — рис. 3а, б выявил иную картину, по сравнению с первым циклом — рис. 2а, б. В этом случае электромагнитные потери возрастали при охлаждении, т. е. могло возрастать количество свободной воды. Предположительно это возможно, если в образце возникали поры весьма малых размеров, порядка одного нанометра, в которых вода не замерзает до температуры ~ -100 °С [10]. Коэффициент отражения (R) показывал меньшую варибельность — до 30 %, чем при первом цикле (в нем $\Delta R/R$ до 60 %). Из измерений коэффициента отражения можно определить значение эффективной $\epsilon'_{эфф}$ (для композитной среды) [8]:

$$R = \frac{\left| \sqrt{\epsilon'_{эфф}} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\epsilon'_{эфф}} + 1 \right|^2}.$$

В свою очередь, $\epsilon'_{эфф}$ определяется из формул смешения отдельных компонентов для различных моделей среды, например, для рефракционной модели [11]. Их использование позволяет оценить содержание химических веществ в смеси. Высокое значение ϵ' воды, по сравнению с другими, обычно

неполярными веществами, позволяет отслеживать наличие незамерзшей воды в образцах. Однако решение этой задачи нетривиальное, так как в ряде случаев происходит изменение свойств среды на контакте частиц и из-за появления проводимости в среде и образования неоднородностей, сравнимых с длиной волны излучения [12, 13].

Для двух циклов образцов № 1 и № 1а выделены температуры в интервале $-42 \dots -50$ °С, при которых происходило качественное изменение графиков зависимости величин от температуры. Этот интервал находится ниже температуры гомогенной нуклеации объемной воды (-42 °С), когда жидкая объемная вода не существует. Необычными оказались зависимости температуры при медленном нагревании образцов. На рис. 4, где представлена производная dT/dt , имеется характерная область от -30 до $+15$ °С, где наблюдали более высокие значения производной по сравнению с предполагаемым случаем нагревания однородной среды, указывающей на выделение тепла исследуемой средой. Такое поведение указывает на фазовый переход I рода с уменьшением энтропии объекта, то есть образование некоторой структуры. Обычно с повышением температуры среды поглощают тепло с разрушением кристаллических структур и ростом энтропии. Данное наблюдение указывает на образование структуры геля на участке нагревания среды после ее предварительного охлаждения.

Образцы № 2 и № 3, в которые добавили буру и глицерин, не показали значительных изменений при их циклическом замораживании и нагревании. Вместе с тем, дифференциальный термический анализ для этих образцов показал схожесть их тепловых свойств с образцом № 1.

Авторами также выполнены измерения представленных образцов в емкостной ячейке (измеряли емкость и проводимость сред на частотах 20 Гц и 1 кГц). Эти измерения показали, что емкость и электрическое сопротивление криогелей испытывают изменение характера зависимостей данных величин при температурах $-45 \dots -50$ °С. Стоит отметить, что температура -45 °С является особой [15]. На основании расчетов по методу молекулярной динамики данная температура при атмосферном давлении находится на фазовой диаграмме переохлажденной воды на линии, выходящей из гипотетической второй критической точки воды (Widom-line—линия Видома) [16]. В этой точке предполагается расходимость ряда параметров: теплоемкости при постоянном давлении, сжимае-

мости и некоторых других [16]. Следует отметить, что экспериментально эти параметры измерены только до температуры $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за сложностей получения переохлажденной объемной воды [17]. Исследования в области температур вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ затруднены из-за быстрой кристаллизации воды при $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ — температуре гомогенной нуклеации. Область температур от -37 до $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ по этой причине называют «*no man's land*» (недоступной областью). Однако жидкая вода может существовать при этих температурах в порах нанометровых размеров [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана эффективность использования микроволновых методов изучения криотропных смесей на основе водных растворов гелеобразующих веществ. В выполненном исследовании на примере раствора поливинилового спирта подтверждена изменчивость свойств данного объекта при нескольких циклах охлаждения-нагревания при охлаждении до $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обнаружен широкий интервал температур фазового перехода в криотропной смеси на участке их нагревания в области температур $-30\text{...} +15\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на наличие пор и пленок воды нанометровых размеров и возможное образование геля на участке нагревания смеси.

Из зависимостей затухания и коэффициента отражения микроволнового излучения образцов обнаружена область температур вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, для которой наблюдали наибольшие изменения этих параметров. Отмеченная температура известна как λ -точка переохлажденной воды, где ожидается расхожимость некоторых параметров жидкой воды [15]. Однако она недостижима для объемной воды, но, согласно проведенному эксперименту, вода со свойствами, близкими к объемной воде, существует в нанопористых средах [17]. Отметим наиболее важные особенности предлагаемой методики исследования криотропных сред, которые могут эффективно дополнять широко используемые методы изучения их внутренней структуры (ЯМР, ЭПР, ДСК, ДТА).

1. Возможна оценка концентрации незамерзшей воды в образце. Это обычно выполняют при использовании метода ЯМР. Однако в недавней работе [6] при использовании рентгеновских методов было показано, что при образовании льда I_h вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в составе образца из кристаллического льда присутствует значительное количество аморфного льда, который переходит в кристаллическое

состояние через несколько суток. Метод ЯМР принимает аморфный лед за жидкую воду. При микроволновом зондировании аморфный лед определяется как конденсированная среда.

2. Можно определить анизотропию среды (например, вытянутость жидких включений в определенном направлении), используя поляризацию излучения [18].

3. По быстрым изменениям диэлектрических свойств в зависимости от температуры определяется перколяционный порог, когда происходит разрыв проводимости по порам и пленкам [12]. При переходе через точку перколяции происходит изменение не только протекания, но и ряда физических свойств среды (прочности, упругости и др.).

4. Метод микроволновых измерений, в принципе, можно использовать при измерениях на достаточно протяженных природных и искусственных объектах без их разрушения, а также в лабораторных исследованиях при бесконтактных измерениях (через радиопрозрачные окна и на удалении от измерительных приборов).

Хорошо развитая техника электромагнитных измерений позволяет легко реализовывать различные измерительные установки.

ВЫВОДЫ

1. Использование микроволновых измерений параметров образцов композитного криогеля на частоте 11.2 ГГц продемонстрировало эффективность и возможность их дополнения к широко используемым методам изучения внутренней структуры сред. Расширение частотного спектра таких измерений позволит получить более полную информацию о состоянии воды в порах.

2. В результате исследования установлена высокая изменчивость микроволновых свойств образцов композитного криогеля на основе поливинилового спирта на частоте 12.2 ГГц при циклических изменениях температуры, что определяется фазовыми переходами воды. Наибольшие изменения наблюдали в интервале температур от -42 до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Предполагается, что это связано с существованием линии Видома, исходящей из второй критической точки воды, на которой резко возрастают флуктуации энтропии и плотности воды. При атмосферном давлении линия Видома соответствует температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хотя она недостижима для объемной воды, возможно существование жидкой воды в порах нанометровых размеров в композитном криогеле, например, на границе между зернами песка и полимера.

3. Обнаружен фазовый переход с выделением тепла при повышении температуры образцов композитного криогеля в области температур от -30 до $+10$ °С, что указывает на уменьшение энтропии и образование некоторой структуры в циклическом процессе после первоначального охлаждения среды с ее последующим нагреванием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. *Криохимия*. Москва, Химия, 1978, 295 с.
2. Лозинский В. И. // *Успехи химии*, 2002, т. 71, № 6, с. 559—584.
3. Лозинский В. И., Дамшкалн Л. Г., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. // *Коллоидный журнал*, 2008, т. 70, № 2, с. 212—222.
4. Алтунина Л. К., Фуфаева М. С., Филатов Д. А., Сваровская Л. И., Ган-Эрдэнэ Т. // *Криосфера Земли*, 2013, т. 17, № 3, с. 83—88.
5. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. // *Журнал физической химии*, 2012, т. 86, № 11, с. 1806—1812.
6. Силонов В. М., Чубаров В. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, № 5, с. 108—122.
7. Бордонский Г. С. // *ФТТ*, 2005, т. 47, № 4, с. 691—695.
8. Sharkov E. A. *Passive microwave remote sensing of the Earth: Physical Foundation*. Springer / PRAXIS, 2003, 613 p.
9. Tolstoy V. P., Chernyashova I. V., Skryshevsky V. A. *Handbook of infrared Spectroscopy of ultrathin films*. N. Jersey: J. Willy&Sons, 2003, 720 p.
10. Limmer D. T., Chandler D. // *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, pp. 044509—1÷11.
11. Эпов М. И., Бобров П. П., Миронов В. Л., Репин А. В. // *Геология и геофизика*, 2011, т. 52, № 9, с. 1302—1309.
12. Бордонский Г. С., Орлов А. О. // *Исследования Земли из космоса*, 2011, № 4, с. 12—18.
13. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V. Soloveitchik Yu. G., Royak M. E., Agoris D. P., Purgioti E. // *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, pp. 915—921.
14. Franzese G., Hermendo-Martinez A., Kumar P., Mazza M. G., Stokely K., Stekalova E. G., Santos de los, Stanley H. E. // *arXiv: 0912.1666 [cond-mat.soft]*, 2009, 17 p.
15. Speedy R. J., Angell C. A. // *The J. of Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, № 3, pp. 851—858.
16. Анисимов М. А. // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2012, т. 7, № 2, с. 19—37.
17. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. // *Письма в ЖЭТФ*, 211, т. 94, № 5, с. 433—437.
18. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д., Орлов А. О., Цыренжапов С. В. // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*, 2012, т. 9, № 1, с. 275—280.

STUDY OF COMPOSIT CRIOGEL PROPERTIES FROM ITS MICROWAVES CHARACTERISTICS

©2016 G. S. Bordonskiy, A. A. Gurulev, S. D. Krylov, N. P. Sigachev, K. A. Schegrina

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the RAS, Str. Nedorezova, 16a,
P/b 521, 672014 Chita, Russia
e-mail: lgc255@mail.ru*

Received 30.05.2016

Abstract. The authors suggest using the technique of microwave measurements for studying cryogels formed on the basis of aqueous solutions of gelling agents. The technique is thought to be effective due to high sensitivity of microwave parameters (electromagnetic losses, reflection coefficient) to a small quantity of liquid water in the media. Measurements of composite cryogel on the basis of polyvinyl alcohol with natural sandy ground filler were taken. After the samples had been made, cooled, heated and subsequently aged, they were studied in two cooling cycles up to -185 °С. The samples for measurements were put into a rectangular waveguide to measure propagating radiation power and reflection coefficient. The measurements were taken with the use of broadband radiation on a medium frequency of 12.2 GHz and frequency band of 1 GHz.

High variability of cryogel parameters under cyclic temperature variations was determined. Most of these variations were observed in a temperature range from -42 to -50 °С. They are supposed to be connected with the Widom line on the phase diagram coming from the second critical water point where entropy and density fluctuations sharply increase. We also carried out differential thermal analysis in variations of thermal media properties for revealing phase transitions of the first order.

The phase transition accompanied by heat release in the area of samples' temperature growth in the range of $-30... +10$ °C was found. The technique suggested allows us to complete the used cryogel research methods based on aqueous solutions of gel-forming substances.

Keywords: cryogel, microwaves, reflection coefficient, attenuation, polyvinyl alcohol.

REFERENCES

1. Sergeev G. B., Batyuk V. A. *Kriokhimiya*. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 295 p.
2. Lozinskii V. I. *Uspekhi khimii*, 2002, vol. 71, no. 6, pp. 559—584.
3. Lozinskii V. I., Damshkaln L. G., Kurochkin I. N., Kurochkin I. I. *Kolloidnyi zhurnal*, 2008, vol. 70, no. 2, pp. 212—222.
4. Altunina L. K., Fufaeva M. S., Filatov D. A., Svarovskaya L. I., Gan-Erdene T. *Kriosfera Zemli*, 2013, vol. 17, no. 3, pp. 83—88.
5. Bordonskii G. S., Krylov S. D. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2012, vol. 86, no. 11, pp. 1806—1812.
6. Silonov V. M., Chubarov V. V. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, 2014, no. 5, pp. 108—122.
7. Bordonskii G. S. *FTT*, 2005, vol. 47, no. 4, pp. 691—695. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3797>
8. Sharkov E. A. *Passive microwave remote sensing of the Earth: Physical Foundation*. Springer / PRAXIS, 2003, 613 p.
9. Tolstoy V. P., Chernyashova I. V., Skryshevsky V. A. *Handbook of infrared Spectroscopy of ultrathin films*. N. Jersey: J. Willy&Sons, 2003, 720 p.
10. Limmer D. T., Chandler D. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, pp. 044509—1÷11. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4737907>
11. Eпов M. I., Bobrov P. P., Mironov V. L., Repin A. V. *Geologiya i geofizika*, 2011, vol. 52, no. 9, pp. 1302—1309.
12. Bordonskii G. S., Orlov A. O. *Issledovaniya Zemli iz kosmosa*, 2011, no. 4, pp.12—18.
13. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V., Soloveitchik Yu. G., Royak M. E., Agoris D. P., Purgioti E. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, pp. 915—921.
14. Franzese G., Hermendo-Martinez A., Kumar P., Mazza M. G., Stokely K., Stekalova E. G., Santos de los, Stanley H. E. *arXiv: 0912.1666 [cond-mat.soft]*, 2009, 17 p.
15. Speedy R. J., Angell C. A. *J. of Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, no. 3, pp. 851—858. <http://dx.doi.org/10.1063/1.433153>
16. Anisimov M. A. *Sverkhkriticheskie flyuidy: Teoriya i praktika*, 2012, vol. 7, no. 2, pp.19—37.
17. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. *JETP Letters*, vol. 94, no. 5, pp. 433—437.
18. Bordonskii G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D., Orlov A. O., Tsyrenzhapov S. V. *Sovremennye Problemy Distantionnogo Zondirovaniya Zemli iz Kosmosa*, 2012, vol. 9, no. 1, pp.275—280.

Бордонский Георгий Степанович — д. ф.-м. н., профессор, г. н. с., Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН (ИПРЭК СО РАН); тел.: +7 (302-2) 262433, e-mail: gsbordo@yandex.ru; lgc255@mail.ru

Гурулев Александр Александрович — к. ф.-м. н., с. н. с. ИПРЭК СО РАН; тел.: +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Крылов Сергей Дмитриевич — к. ф.-м. н., с. н. с. ИПРЭК СО РАН; тел.: +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Сигачев Николай Петрович — д. т. н., профессор, директор ИПРЭК СО РАН; тел.: +7 (302-2) 206121, e-mail: inrec.sbras@mail.ru; snp.zab@mail.ru

Щегрина Ксения Андреевна — инженер лаборатории геофизики криогенеза ИПРЭК СО РАН; тел.: +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Bordonskiy Georgi S. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the RAS (INREC SB RAS); ph.: +7 (302-2) 262433, e-mail: gsbordo@yandex.ru; lgc255@mail.ru

Gurulev Alexander A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, INREC SB RAS; ph.: +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Krylov Sergey D. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, INREC SB RAS; ph.: +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Sigachev Nikolai P. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director INREC SB RAS; ph.: +7 (302-2) 206121, e-mail: inrec.sbras@mail.ru; snp.zab@mail.ru

Schegrina Ksenia A. — Engineer, INREC SB RAS; ph. +7 (302-2) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru