

УДК 536.421:543.429.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕДОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА*

Е.В. МОРОЗОВ^{1,2}, канд. физ.-мат. наук, **А.С. ВОРОНИН^{3,4}**, канд. техн. наук, **С.В. КНИГА³**, канд. экон. наук, **В.М. БУЗНИК^{5,6}**, д-р хим. наук, акад. РАН

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, 660036, РФ,

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, 660036, РФ,

³ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, 660036, РФ,

⁴Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск, 660041, РФ,

⁵Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, 105005, РФ,

⁶Томский государственный университет, г. Томск, 634050, РФ,
e-mail: morozovev@iph.krasn.ru

DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-8-9-18

Поступила в редакцию 22.02.2021; после доработки 01.03.2021; принята к публикации 23.03.2021.

Методами ЯМР-спектроскопии с импульсным градиентом магнитного поля и магнитно-резонансной томографии исследованы водные суспензии наноразмерных волокон оксида алюминия и ледовые композиционные материалы на их основе. Показано, что введение нановолокон не приводит к заметным структурным эффектам в суспензиях в концентрационном диапазоне 1–10% (мас.) Al_2O_3 . Обнаружено, что высокая концентрация наполнителя существенно меняет морфологию и текстуру ледовой матрицы в композитах: она становится более однородной, с высокой степенью сплошности, при прохождении фронта таяния не визуализируются внутренние области оттаивания или нарушения целостности композита. При этом введение нановолокон в ледовые композиты оказывает слабое влияние на количественную динамику процессов теплопереноса, что выражается в близости значений скоростей движения фронтов замерзания/таяния в разных образцах при сопоставимых температурах процесса.

Ключевые слова: ледовые композиционные материалы, армирование, замерзание, таяние, ЯМР-спектроскопия, магнитно-резонансная томография.

Введение

Лед имеет ряд достоинств как конструкционный материал при создании дорожных и строительных со-

оружений в зонах с холодным климатом, поскольку может производиться в местах эксплуатации без значительных ресурсных и энергетических затрат, таким образом, исключается логистическая проблема завоза материала с «материка» [1]. Лед применяется при сооружении дорожных трасс и зимних переправ, взлетно-посадочных полос и площадок, разгрузочных площадок, при создании искусственных ледовых

* Исследования выполнены в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект №0287-2021-0012) в части разработки методики МРТ исследований композиционных материалов, а также поддержаны Российским научным фондом (проект № 18-13-00392) в части исследования процессов замерзания воды и таяния льда в композиционных ледовых материалах.

островов, доков, причалов и пр. Серьезное ограничение применения льда как конструкционного материала — его низкие прочностные свойства и хрупкость, приводящая к мгновенному разрушению ледовых объектов. Один из способов решения данной проблемы состоит в разработке композиционных материалов на основе льда (КМЛ), получаемых введением в замораживаемый водный раствор армирующих элементов, которые берут на себя внешнюю нагрузку, делая композит более прочным к разрушению [1]. Армирующие материалы могут быть разного происхождения, химического состава, морфологии и габаритов. Интересными в обозначенной области являются КМЛ с наноразмерными наполнителями, поскольку отмечены свидетельства улучшения свойств классических конструкционных материалов (бетона) при введении наноразмерных добавок даже в небольших количествах [2—3]. Наиболее распространенный способ исследования КМЛ заключается в изучении их прочностных свойств [4—5], в то время как процессы тепло- и массопереноса в ледовых композитах, включая КМЛ с нанодисперсными наполнителями, практически не изучаются. В связи с этим для расширения знаний о КМЛ могут быть полезными методы на основе ЯМР, хорошо зарекомендовавшие себя в прикладных материаловедческих задачах — изучении коллоидных систем различного состава (суспензии, растворы, золи, гели и др.), а также процессов тепло- и массопереноса в пористых и микрогетерогенных средах [6—11]. Недавно было продемонстрировано, что метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) эффективен при исследовании процессов замерзания и таяния КМЛ, армированных полимерными волокнами [12].

Цели данной работы — исследование водных суспензий нанодисперсных волокон оксида алюминия и изучение качественной и количественной картины процессов замерзания и таяния КМЛ на основе этих суспензий. Для достижения целей исследования были использованы метод

ЯМР-спектроскопии с импульсным градиентом магнитного поля, обеспечивающей получение информации о локальной динамике молекул воды (микроуровень), и метод МРТ, обеспечивающий визуализацию текстуры КМЛ и процессов тепло- и массопереноса в них на макроуровне.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов

Для приготовления коллоидных суспензий и КМЛ с нанодисперсными наполнителями использовали нановолокна оксида алюминия (торговая марка «Алюминан»), полученные в ФИЦ КНЦ СО РАН по собственной оригинальной технологии, основанной на контролируемом окислении расплава алюминия. Длина получаемых нановолокон находится в сантиметровом диапазоне, а диаметр единичного нановолокна составляет единицы нм. Согласно рентгеноструктурному анализу [13], нановолокна оксида алюминия имеют кубическую структуру типа шпинели ($MgAl_2O_4$); данная модификация относится к γ -фазе Al_2O_3 . Морфология и геометрические характеристики нановолокон оксида алюминия были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi HT 7700, Japan), изображения представлены на рис. 1. Для проведения ПЭМ макроскопический пучок нановолокон диспергировался в этаноле штоковым ультразвуковым гомогенизатором «Модель УЗТА-0,1/28-О» (Россия) в течение 1 мин, затем в дисперсию погружали медную сеточку, покрытую углеродом, для переноса нановолокон. Согласно ПЭМ, средний диаметр нановолокон составляет $8,7 \pm 2,4$ нм, а удельная поверхность ~ 150 м²/г [14].

Были приготовлены два типа коллоидных суспензий нанодисперсных волокон — разбавленная (1% по весу) и концентрированная (10% по весу). Первая была получена без стабилизирующих ПАВ, а во второй использовали коммерческую реологическую добавку disperВУК 110 в концентрации 1 г/л. Приготовление суспензий осуществ-

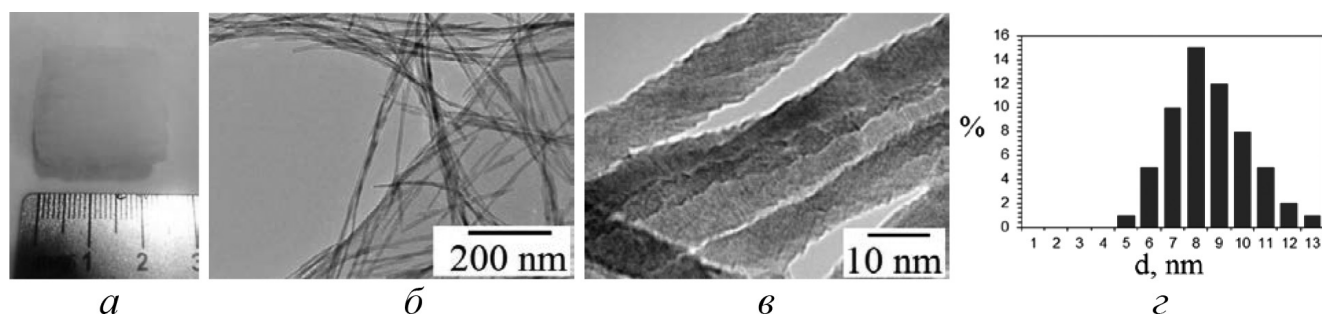


Рис. 1. Морфология материала «Алюминан»:

a — макроскопическое фото; *b, в* — ПЭМ-изображения; *г* — гистограмма распределения нановолокон по диаметру

ляли по следующему протоколу: на первом этапе готовили навески нановолокон Al_2O_3 в 1 и 10 г, которые помещали в 100 мл бидистиллированной воды. Далее производили разрушение первичных блоков нановолокон посредством перемешивания раствора на магнитной мешалке в течение 1 ч со скоростью 1000 об./мин и ультразвуковой обработки с использованием ультразвукового аппарата марки «УЗТА-0,1/28-О» (Россия) в течение 10 мин.

Методики исследований и оборудование

Были проведены температурные измерения времен ядерной магнитной спин-решеточной релаксации (T_1) и коэффициентов самодиффузии (D) протонов воды методами ЯМР-спектроскопии и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП). Для измерения T_1 использовалась импульсная последовательность инверсии-восстановления [$180^\circ - \tau - 90^\circ - \text{ССИ}$]. Для измерения D использовали методику стимулированного эхо с импульсным градиентом магнитного поля [$90^\circ(\delta) - \tau_1 - 90^\circ - \tau_2 - 90^\circ(\delta) - \tau_1 - \text{эхо}$]. Коэффициент D определяли из зависимости амплитуды сигнала спинового эха от величины квадрата градиента магнитного поля:

$$I = I_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3)), \quad (1)$$

где I — амплитуда сигнала; D — коэффициент самодиффузии; γ — гиромагнитное отношение резонирующего ядра; g — величина импульсного градиента магнитного поля; δ — длительность градиента; Δ — временное расстояние между импульсными градиен-

тами (время диффузии). Таким образом, построение зависимости логарифма (I/I_0) от параметра $b^2 = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ дает возможность вычислить значение D по углу наклона прямой.

Для МРТ-визуализации процессов замерзания/таяния КЛМ использовали методику спинового эхо (Multi Slice Multi Echo [15—16]). Параметры томографических изображений указаны в подписях к соответствующим рисункам.

Исследования проводили на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Использовали ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE DPX 200, укомплектованный сверхпроводящим криосоленоидом с диаметром теплового отверстия 89 мм и величиной постоянного магнитного поля 4,7 Тл, градиентной системой GREAT 3/60. Для измерений T_1 и D времен релаксации и коэффициентов диффузии использовали датчик Diff50 с амплитудой градиента магнитного поля 18 Т/м, укомплектованный радиочастотной катушкой 1Н диаметром 10 мм. При томографических исследованиях использовали датчик MICRO 2.5 с максимальной амплитудой градиента магнитного поля 1 Т/м, укомплектованный радиочастотной катушкой 1Н по типу «птичья клетка» диаметром 25 мм. Обработку спектроскопических данных проводили с программным обеспечением TopSpin 1.3, а регистрацию и обработку томограмм — с помощью ParaVision 4.0.

Замораживание и оттаивание образцов КМЛ, помещенных в стеклянную ампулу с внутренним диаметром 10 мм, проводили

в томографическом датчике струей нагретого до заданной температуры газообразного азота, поступающего из сосуда Дьюара. Была создана специальная оснастка, обеспечивающая условия одномерного движения фронта замерзания/таяния: ампула с исследуемым веществом была термоизолирована, чтобы нагрев/охлаждение осуществлялся со дна ампулы [12], что позволило ограничить теплоперенос с боковых поверхностей и создало возможность количественного измерения пути, пройденного фронтом.

Полученные результаты и их обсуждение

Локальная динамика воды в коллоидных суспензиях нановолокон

Основным компонентом изучаемых объектов является вода и ее состояние определяет процессы тепло-, массопереноса и свойства получаемых композитов. В коллоидных системах вода может находиться в различных состояниях, определяемых степенью ее молекулярной подвижности: от свободного трансляционного перемещения по всему объему до иммобилизованного состояния на поверхности или в структуре наноразмерных частиц [17]. Соответственно, локальная динамика (трансляционное и реориентационное движения) молекул воды, находящихся в различных состояниях, также демонстрирует существенные различия.

Протонные ЯМР-спектры образцов 1 и 10%-х коллоидных суспензий нановолокон оксида алюминия демонстрируют интенсивную узкую спектральную линию с химическим сдвигом $\sim 4,7$ ppm, принадлежащую подвижным молекулам воды. Помимо этого, в концентрированном образце наблюдаются слабые сигналы протонов молекул ПАВ ($\sim 3,4$ ppm и $\sim 2,4$ ppm). Интенсивная спектральная линия с малой шириной указывает на высокую мобильность молекул воды в системе. Необходимо отметить, что в концентрированном образце наблюдается небольшое уширение линии за счет увеличения вклада поверхностной релаксации протонов воды на нановолок-

нах [17–18], что укорачивает эффективное время спин-спиновой релаксации T_2 , ответственное за ширину линии.

Измерение диффузионного затухания амплитуды сигнала спинового эха при различных значениях параметра времени диффузии показало, что подавляющее большинство молекул воды ($>99\%$) находится в одинаковом по своей подвижности состоянии. На рис. 2, а видна строгая линейная зависимость логарифма I/I_0 от параметра

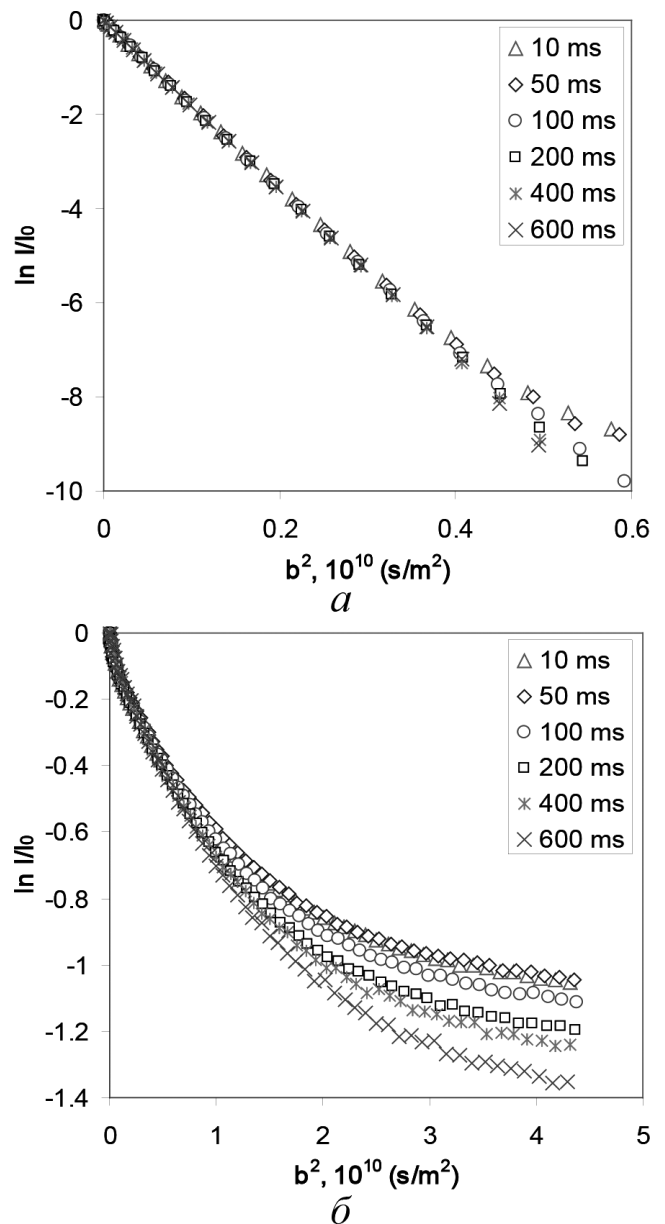


Рис. 2. Графики затухания амплитуды сигнала спинового эха при различных значениях параметра времени диффузии в 10%-м образце коллоидной суспензии нановолокон Al_2O_3 : а — сигнал воды; б — сигнал ПАВ; $T = 20^\circ\text{C}$

b^2 (согласно уравнению (1)) на масштабах измерения 10—600 мс, вплоть до значений затухания сигнала $I/I_0 \sim 10^{-5}$. Измеренные значения коэффициента диффузии воды составляют $2,1 \cdot 10^{-9}$ и $1,8 \cdot 10^{-9}$ м²/с для 1 и 10%-го образцов соответственно и не зависят от параметра Δ .

Можно видеть, что измеренные значения D практически совпадают с таковым для чистой воды ($2,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с [19]). Уменьшение D в образце концентрированной суспензии обусловлено стерическими затруднениями трансляционного движения молекул воды из-за столкновений с поверхностью нановолокон. Однако факт наличия одной компоненты в диффузионном затухании амплитуды сигнала спинового эха свидетельствует о слабом взаимодействии молекул воды с поверхностью нановолокон, что приводит к высоким скоростям обмена протонами между состояниями «на поверхности» волокна и «в объеме суспензии»: во временных масштабах эксперимента не удается обнаружить связанную с поверхностью нановолокон воду. Верхняя граница времени жизни молекул воды на поверхности волокон не превышает 10 мс, что видно из монокомпонентности затухания амплитуды сигнала спинового эха для минимального значения Δ .

В отличие от воды, молекулы ПАВ интенсивно взаимодействуют с поверхностью нановолокон, что приводит к сравнительно медленным скоростям обмена протонов между свободным и связанным состояниями, поэтому кривые диффузионного затухания демонстрируют присутствие нескольких диффузионных компонент (см. рис. 2, б). Разложение экспоненциальной зависимости дает три различные компоненты с характерными значениями коэффициентов диффузии: $1,8 \cdot 10^{-9}$, $1,2 \cdot 10^{-10}$ и $4,3 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Первая компонента соответствует сигналу от молекул воды, линия которой частично перекрывается с сигналом от молекул ПАВ. Вторая и третья компоненты соответствуют молекулам ПАВ в свободном (D_f) и связанном (D_b) состояниях. Молекулы ПАВ в свободном состоянии представляют собой

часть вещества, находящегося в растворенном виде, и демонстрируют характерную для подобных органических молекул подвижность порядка 10^{-10} м²/с. Связанное состояние, характеризующееся крайне низкой подвижностью (на два порядка ниже характерных значений свободно перемещающихся молекул), соответствует молекулам ПАВ прочно (по сравнению с молекулами воды) прикрепленных к поверхности нановолокон оксида алюминия. Соотношение свободной и связанной форм ПАВ близко к 50:50.

Для определения энергий активации реориентационного и трансляционного движений молекул воды и ПАВ были проведены температурные измерения времен релаксации и коэффициентов диффузии соответствующих компонент в образцах с разной концентрацией нановолокон. Энергия активации трансляционного движения молекул воды не зависит от концентрации нановолокон и составляет 20 кДж/моль, что соответствует значению энергии водородной связи в воде и типично для водных систем [20] (рис. 3, а). Примерно такое же значение было получено для молекул ПАВ в свободном состоянии (21 кДж/моль). Однако для молекул ПАВ в связанном состоянии обнаружена аномальная температурная зависимость: с ростом температуры коэффициент диффузии уменьшается, давая отрицательное значение энергии активации (–9 кДж/моль). Данный результат свидетельствует о неактивационном характере движения молекул ПАВ на поверхности нановолокон. Отрицательные значения энергий активации трансляционного движения наблюдаются в случаях латерального перемещения молекул по поверхности (например, диффузия молекул по поверхности клеточных мембран и углеродных нанотрубок), а также в случае больших энтропийных эффектов, сопровождающих структурное упорядочение воды в коллапсирующих полимерных гелях [21].

Измерение температурной зависимости времен релаксации продемонстриро-

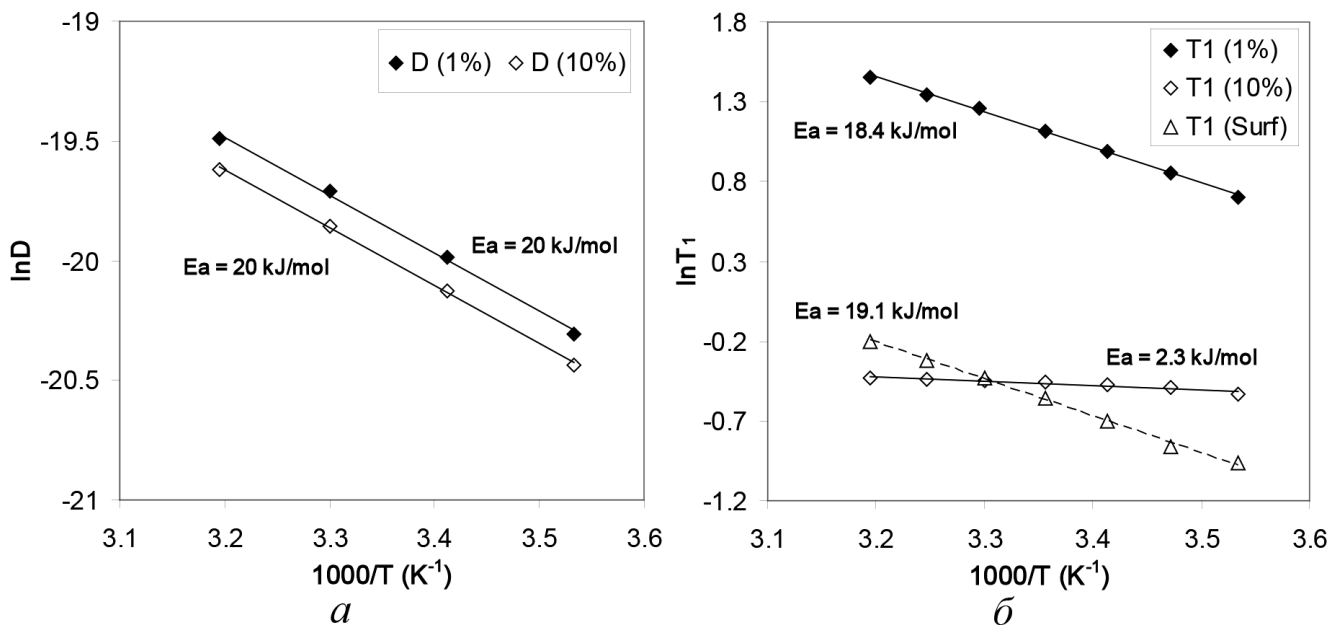


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии (а) и времен спин-решеточной релаксации T_1 (б) молекул воды (сплошная линия) и ПАВ (пунктирная линия) для образцов коллоидных суспензий нановолокон Al₂O₃; энергии активации указаны на рисунке

вало необычно высокое значение энергии активации реориентационного движения молекул воды в образце 1%-й суспензии (18,4 кДж/моль) (см. рис. 3, б). При этом в образце, где присутствует ПАВ, значение E_a значительно ниже и составляет 2,3 кДж/моль. Таким образом, введение в коллоидную суспензию молекул ПАВ уменьшает эффективность поверхностной релаксации протонов воды за счет модулирования контакта воды с поверхностью нановолокон. Другими словами, молекулы ПАВ замещают молекулы воды в приповерхностном слое вокруг нановолокон, что приводит к уменьшению E_a воды и макроскопической стабилизации коллоидной системы. Подтверждением этому служит значение E_a для молекул ПАВ, близкое (19,1 кДж/моль) по величине к значениям для воды без ПАВ (см. рис. 3, б).

МРТ-исследование замерзания и таяния коллоидных суспензий нановолокон

Как показано выше, локальная динамика воды в коллоидных суспензиях нановолокон Al₂O₃ не обнаруживает заметного влияния нанодисперсной фазы, что свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных эффектов в системе. Тем не менее введение

в воду нановолокон, существенно отличающихся по теплофизическим свойствам, способно влиять на теплоперенос при формировании КМЛ.

Для выяснения влияния нанодисперсного наполнителя на процессы замерзания/таяния коллоидных суспензий были проведены МРТ-исследования образцов при различных температурах: ± 30 , ± 20 и ± 10 °С. На рис. 4 представлены серии томографических изображений процессов замерзания и таяния 10%-го образца при температурах -20 и $+20$ °С соответственно. Установлено, что характер процесса и качественная картина движения фронта замерзания не зависят от температуры заморозки: при достижении точки фазового перехода (0 °С) образец замерзает практически по всему объему одновременно за время менее 20 с (слишком быстро, чтобы быть надежно зафиксированным методом МРТ), образуя поликристаллический лед с большой долей включенной в него жидкой фазы. Благодаря ее наличию сигнал в образце сохраняется, что позволяет визуализировать дальнейшие процессы.

После заморозки в нижней части ампулы формируется фронт полного замерзания, в котором остаточная жидкость переходит

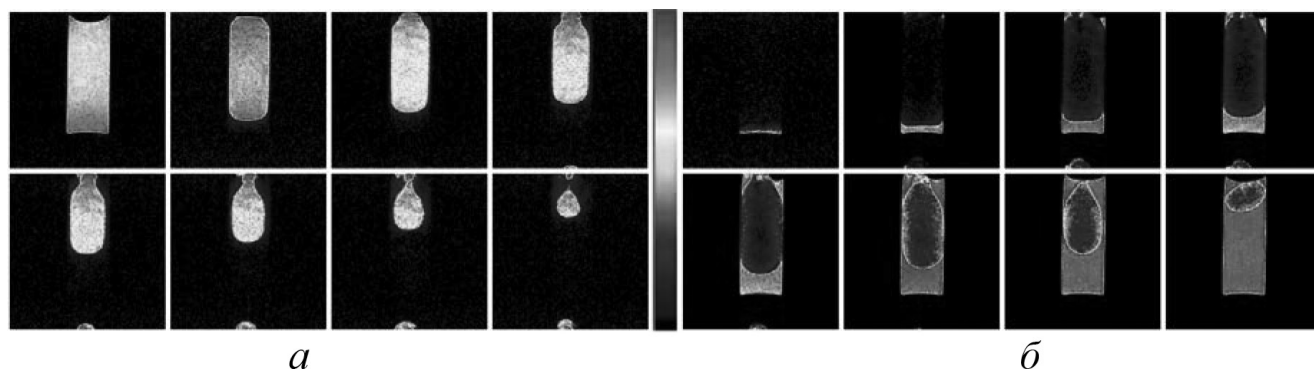


Рис. 4. Серии томографических изображений 10%-го образца коллоидной суспензии нановолокон Al_2O_3 в процессе заморзания при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и оттаивания при температуре $+20\text{ }^\circ\text{C}$ (б); параметры томограмм: поле обзора — 3,2 см, матрица — 128×128 пикселей, толщина среза — 1 мм

в твердое состояние с потерей ЯМР-сигнала вследствие значительного укорочения времени спин-спиновой релаксации T_2 (для жидкой воды $T_2 \sim 1$ с, для льда $T_2 \sim 10\text{--}100$ мкс) (см. рис. 4, а). Движение фронта заморзания вверх происходит практически одной плоскостью достаточно долгое время, что позволяет фиксировать линейную зависимость пройденного фронтом расстояния от времени, $L = f(t)$. После прохождения $1/3\text{--}1/2$ высоты образца геометрия фронта искажается и замерзшая область начинает приобретать сферическую форму с «бутылочным горлышком». Это вызвано совместным действием заморзания и поршневого давления: замерзающая нижняя часть расширяется и образующийся лед выдавливает незамерзшую воду вверх, которая замерзает последней по поверхности полусферы [10].

Таяние замерзшего 10%-го образца коллоидной суспензии (см. рис. 4, б) также начинается от зоны контакта нагретого газобразного азота и дна ампулы с образцом. Определенное время геометрия фронта таяния остается плоской, что дает возможность проводить надежные количественные измерения $L = f(t)$. Однако, в отличие от заморзания, таяние приводит к тому, что уменьшающаяся ледяная часть со временем становится неустойчивой. Стоит отметить, что при медленном движении фронта таяния еще замерзшая область успевает прогреться, чтобы началось медленное таяние по всему объему, вследствие чего интенсивность сигнала ЯМР замерзшей области ненулевая,

что отчетливо видно на томограммах (см. рис. 4, б) (для сравнения: при замораживании ледовая часть представляется исключительно в черном цвете (см. рис. 4, а)).

Результаты количественных измерений расстояния, пройденного фронтом заморзания/таяния во времени, представлены на рис. 5 для образца 10%-й коллоидной суспензии. Можно видеть, что графики представляют собой прямые с высокой степенью аппроксимации, позволяющие надежно определять скорость указанных процессов, выраженную в мм/мин.

Томографические изображения 1%-го образца в процессе заморзания/таяния продемонстрировали поведение, практически идентичное показанному для 10%-го образца, что, по-видимому, является типичным для водных сред. Однако распределение интенсивности ЯМР-сигнала в оттаивающих образцах показало, что 1%-е образцы существенно менее однородны. Так, на рис. 6 приведено сопоставление томографических изображений 1 и 10%-х образцов при температурах $+10$, $+20$ и $+30\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что в случае концентрированной суспензии формирующийся лед имеет более высокую сплошность, в результате чего тает единым фронтом без областей внутреннего таяния. В разбавленной суспензии формируется неоднородный по структуре лед, отдельные участки и области которого имеют свою собственную текстуру и скорость формирования. Например, яркая область в образце разбав-

ленной суспензии (см. рис. 6) внутри замерзшей области сформировалась из воды, мигрировавшей под действием поршне-

вого давления и замерзшей в последнюю очередь. В целом можно ожидать, что механические свойства КМЛ, полученных

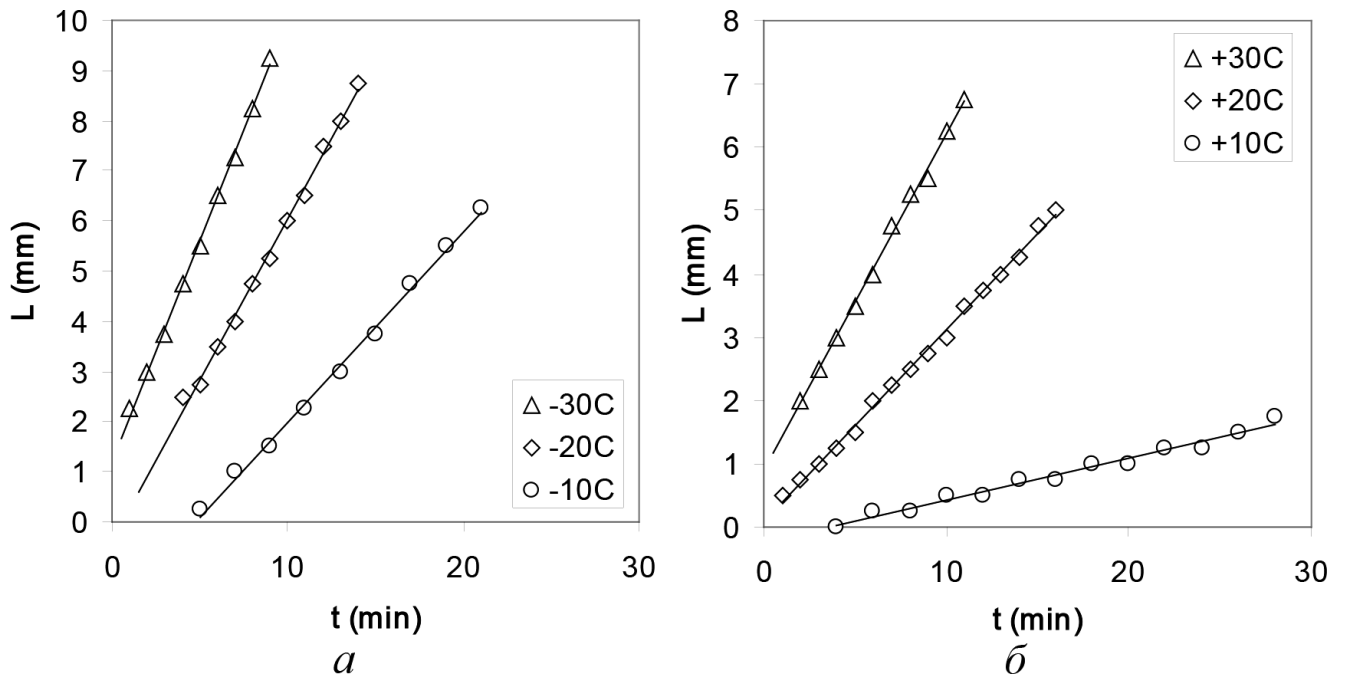


Рис. 5. Графики зависимости расстояния, пройденного фронтом замерзания (*a*) и таяния (*б*), от времени процесса для 10%-го образца суспензии нановолокон Al_2O_3 при различных температурах

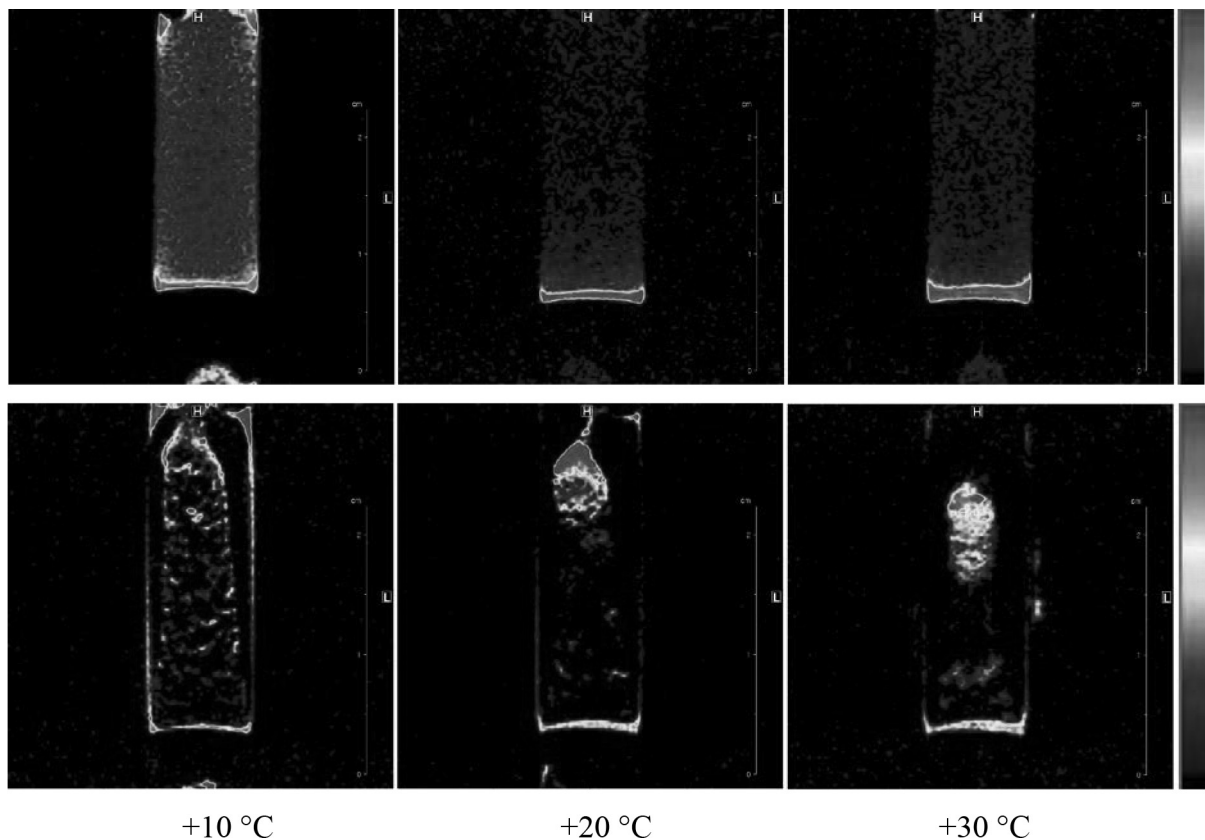


Рис. 6. Сопоставление томографических изображений 10%-го (верхний ряд) и 1%-го (нижний ряд) образцов суспензии нановолокон Al_2O_3 при различных температурах таяния; параметры томограмм: поле обзора — 3,2 см, матрица — 128×128 пикселей, толщина среза — 1 мм

из разбавленной и концентрированной суспензий, будут отличаться вследствие таких значительных структурных различий.

Однако, несмотря на существенные структурные различия, образцы КМЛ на основе коллоидных суспензий нановолокон оксида алюминия демонстрируют схожий количественный характер процессов теплопереноса. Измерение скорости движения фронта замерзания/таяния при различных температурах процесса показало, что величины скоростей практически совпадают при соответствующих температурах. Это свидетельствует о том, что введение в воду нанодисперсных волокон Al_2O_3 меняет теплофизические характеристики получаемого материала незначительно и макроскопическая скорость процессов замерзания и таяния в получаемых КМЛ сопоставима с показателями чистая вода/лед.

Выводы

В представленной работе впервые проведено ЯМР-исследование состояния воды и процессов замерзания/таяния в коллоидных суспензиях нановолокон оксида алюминия, перспективных для получения ледовых композиционных материалов. Результаты ЯМР-исследований локальной динамики молекул воды в изучаемых суспензиях продемонстрировали, что введение в систему нанодисперсных волокон не приводит к каким-либо заметным структурным эффектам и >99% молекул воды в системе остается в свободном состоянии независимо от концентрации нанодисперсной фазы. Введение в коллоидную суспензию нановолокон Al_2O_3 поверхностно-активных веществ с целью ее стабилизации приводит к формированию устойчивого равновесия: часть молекул ПАВ находится в свободном состоянии в растворе, а другая часть — в связанном состоянии на поверхности нановолокон, где молекулы ПАВ могут медленно двигаться по поверхности и выступать медиатором взаимодействия воды с поверхностью нановолокон. Это приводит к существенному изменению динамики реориентационного

движения молекул воды, но не затрагивает ее трансляционное перемещение в объеме.

Результаты МРТ-исследования макроскопических процессов замерзания и таяния КМЛ на основе водных суспензий нанодисперсных волокон Al_2O_3 показали, что введение нановолокон в большой концентрации существенно влияет на морфологию и текстуру образующегося льда. Так, формирующийся лед становится более однородным, с высокой степенью сплошности, при прохождении фронта таяния не визуализируется внутренних областей оттаивания или нарушения целостности всей структуры. Однако, несмотря на очевидный структурный эффект, количественная динамика процесса теплопереноса в КМЛ на основе коллоидных суспензий нановолокон остается практически неизменной.

Полученные результаты демонстрируют возможности методов ЯМР в исследовании ледовых композиционных материалов, перспективных для арктических приложений. Кроме того, новые данные о структуре и свойствах ледовых композиционных материалов могут служить эффективным дополнением к результатам классических механических испытаний таких КМЛ с целью их всестороннего и комплексного изучения для дальнейших практических применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Buznik V.M., Kablov E.N.** Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87 (5). P. 397—408.
2. **Gillani S.S.-u-H., Khitab A., Ahmad S., Khushnood R.A., Ferro G.A., Kazmi S.M.S., Qureshi L.A., Restuccia L.** Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition // Procedia Structural Integrity. 2017. V. 3. P. 11—17.
3. **Kang J., Al-Sabah S., Théo R.** Effect of single-walled carbon nanotubes on strength properties of cement composites // Materials. 2020. V. 13. P. 1305.
4. **Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Jansen F.H.M.E., Houben R.W.G.** A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions // Cold Regions Science and Technology. 2015. V. 115. P. 56—63.
5. **Li J.H., Wei Z., Wu C.** Preparation and properties of novel building materials at low temperature // Materials and Design. 2015. V. 67. P. 464—468.
6. **Deene Y.D.** New developments in NMR: NMR and MRI of gels (1st Edition). UK: Royal Society of Chemistry, 2020. 458 p.

7. **Bobroff S., Phillips R.J.** Nuclear magnetic resonance imaging investigation of sedimentation of concentrated suspensions in non-Newtonian fluids // *Journal of Rheology*. 1998. V. 42. P. 1419–1436.
8. **Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G.** Development and application of advanced methods in situ for studying the stability and physicochemical evolution of oil systems // *Russian Chemical Reviews*. 2017. V. 86 (11). P. 999–1023.
9. **Kotsikos G., Gibson A.G., Mawella J.** Assessment of moisture absorption in marine GRP laminates with aid of nuclear magnetic resonance imaging // *Plastics, Rubber and Composites*. 2007. V. 36 (9). P. 413–418.
10. **Koptyug I.V.** MRI of mass transport in porous media: drying and sorption processes // *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*. 2011. V. 65. P. 1–65.
11. **Demco D.E., Blümich B.** NMR imaging of materials // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2001. V. 5. P. 195–202.
12. **Морозов Е.В., Большасов Е.Н., Горенинский С.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М.** МРТ исследование процессов замерзания воды и таяния льда в полимерных композиционных мембранах // *Полимерные материалы и технологии*. 2020. Т. 6 (4). С. 20–29.
13. **Куулар А.А., Симунин М.М., Бермешев Т.В., Воронин А.С., Добросмыслов С.С., Фадеев Ю.В., Молокеев М.С., Волочаев М.Н., Хартов С.В.** Влияние нановолокон оксида алюминия на физико-механические свойства минералонаполненного полиэтилена: экспериментальное исследование // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46 (24). С. 7–10.
14. **Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V., Shiverskiy A.V., Simunin M.M., Parfenov V.A., Ryzhkov I.I.** Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes for Selective Ion Transport // *Adv.Eng. Mater.* 2017. V. 19. P. 1700244.
15. **Callaghan P.T.** Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford. 1991.
16. **Bernstein M.A., King K.F., Zhou X.J.** Handbook of MRI pulse sequences. Elsevier Academic Press, 2004. 1040 p.
17. **Cooper C.L., Cosgrove T., van Duijneveldt J.S., Murray M., Prescott S.W.** The use of solvent relaxation NMR to study colloidal suspensions // *Soft Matter*. 2013. V. 9. P. 7211.
18. **Vogt C., Galvosas P., Klitzsch N., Stallmach F.** Self-diffusion studies of pore fluids in unconsolidated sediments by PFG NMR // *Journal of Applied Geophysics*. 2002. V. 50. P. 455–467.
19. **Holz M., Heil S.R., Sacco A.** Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ¹H NMR PFG measurement // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 4740–4742.
20. **Mills R.** Self-Diffusion in Normal and Heavy Water in the Range 1–45° // *The Journal of Physical Chemistry*. 1973. V. 77 (5). P. 685–688.
21. **Alam T.M., Childress K.K., Pastoor K., Rice C.V.** Characterization of Free, Restricted, and Entrapped Water Environments in Poly (N-isopropyl acrylamide) Hydrogels via ¹H HRMAS PFG NMR Spectroscopy // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2014. V. 52. P. 1521–1527.

Внимание!

Уважаемые подписчики,

на нашем сайте www.nait.ru доступна подписка на электронные версии всех журналов научно-технического издательства «Наука и технологии». Вы можете оформить подписку как на полнотекстовую версию журнала, так и на одну или несколько интересующих Вас статей.

Кроме того, с 2017 года Вы можете оформить подписку на электронные версии всех наших журналов и на сайте «**НАУЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ БИБЛИОТЕКИ**» <http://elibrary.ru>.