

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-20-29>

УДК 543.429.23:532.685

МРТ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ И ТАЯНИЯ ЛЬДА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ

Е. В. МОРОЗОВ^{1,2+}, Е. Н. БОЛЬБАСОВ^{3,4}, С. И. ГОРЕНИНСКИЙ³, Г. Ю. ЮРКОВ⁵, В. М. БУЗНИК^{6,7}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, 660036, г. Красноярск, Россия

²Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/38, 660036, г. Красноярск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, 634050, г. Томск, Россия

⁴Институт оптики атмосферы имени В. Е. Зуева СО РАН, площадь академика Зуева, 1, 634055, г. Томск, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, 119991, г. Москва, Россия

⁶Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, 105005, г. Москва, Россия

⁷Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, 634050, г. Томск, Россия

Полимерные композиционные мембраны, полученные методом электроформования, находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своей структуре и уникальным свойствам. Однако, вследствие высокой сорбционной активности изделия на основе таких мембран подвержены негативному влиянию атмосферной влаги в условиях знакопеременного температурного воздействия. В данной работе представлены новые полимерные композиционные мембраны с улучшенными водоотталкивающими свойствами, сочетающие слои гидрофобных и гидрофильных волокнистых материалов. Впервые проведены МРТ исследования процессов замерзания воды и таяния льда в них. Детально изучены качественная и количественная стороны протекающих процессов. Обнаружено, что водопоглощение в композиционных мембранах осуществляется исключительно за счет слоев гидрофильного материала. Исследование также показало, что скорость протекания процессов замерзания/таяния оказалась чувствительна к присутствию гидрофобных слоев: обнаружено, что введение слоев гидрофобных волокон в композит приводит к существенному снижению скорости замерзания и таяния. Полученный результат демонстрирует возможности метода МРТ для исследования и диагностики полимерных волокнистых материалов и процессов замерзания/таяния в них, а также показывает пути оптимизации свойств готовых полимерных материалов для арктических и иных практических приложений.

Ключевые слова: магнитно-резонансная томография, полимеры, мембраны, электроформование, влагопоглощение, замерзание, таяние.

NMR IMAGING STUDY OF WATER FREEZING AND ICE THAWING IN POLYMER COMPOSITE MEMBRANES

E. V. MOROZOV^{1,2+}, E. N. BOLBASOV^{3,4}, S. I. GORENINSKII³, G. YU. YURKOV⁵, V. M. BOUZNIK^{6,7}

¹Institute of Chemistry and Chemical technology SB RAS, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, Akademgorodok, 50/24, 660036, Krasnoyarsk, Russia

²Kirensky Institute of Physics SB RAS, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, Akademgorodok, 50/38, 660036, Krasnoyarsk, Russia

³National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin St., 30, 634050, Tomsk, Russia

⁴Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, ac. Zuev Sq., 1, 634055, Tomsk, Russia

⁵Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninsky Ave, 31, 119991, Moscow, Russia

⁶All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio St., 17, 105005, Moscow, Russia

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: morozovev@iph.krasn.ru

⁷Tomsk State University, Lenin Ave., 36, 634050, Tomsk, Russia

Electrospun polymer composite membranes are very attractive for many industrial applications due to their special structure and properties. However, high sorption capacity of fibrous material results in noticeable moisture content in the membranes which then, being exposed to natural environment, suffer from the freeze/thawing cycling. In this work, the new polymer composite membranes with advanced water resistance due to a layered hydrophobic/hydrophilic structure were manufactured via electrospinning. Using these membranes the NMR imaging study of water freezing and ice thawing were carried out for the first time. In result, the qualitative and quantitative character of the processes was elucidated. Thus, it was found out that the water uptake in membranes occurs solely due to the hydrophilic layers. From the other hand, the hydrophobic layers play a major role, affecting the rate of freeze/thawing: introduction the hydrophobic material into membranes structure makes the freeze/thawing front propagation slow down. The results obtained demonstrate the advantages of the NMR imaging as a tool for studying and control of the polymer fibrous materials, processes of water sorption, and water freezing/thawing occurring under the natural environment conditions. New results also show the routes of polymer materials optimization for arctic and other practical applications.

Keywords: NMR imaging, polymers, membranes, electrospinning, water sorption, freezing, thawing.

Поступила в редакцию 16.09.2020

© Е. В. Морозов, Е. Н. Большасов, С. И. Горенинский, Г. Ю. Юрков, В. М. Бузник, 2020

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

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. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-20-29>

Citation sample:

Morozov E. V., Bol'basov E. N., Goreninskiy S. I., Yurkov G. Yu., Buznik V. M. MRT issledovanie protsessov zamerzaniya vody i tayaniya l'da v polimernykh kompozitsionnykh membranakh [NMR imaging study of water freezing and ice thawing in polymer composite membranes]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 4, pp. 20–29. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-20-29>

Литература

1. Tijing L. D., Woo Y. C., Yao M., Ren J., Shon H. K. Electrospinning for Membrane Fabrication: Strategies and Applications // *Comprehensive Membrane Science and Engineering* / eds.: E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova. Amsterdam [et al.] : Elsevier, 2017, pp. 418–444. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12262-0
2. Дедов А. Г., Белоусова Е. Е., Кашеева П. Б., Беляева Е. И., Омарова Е. О., Лобакова Е. С., Иванова Е. А., Идиатулов Р. К., Генис А. В., Бузник В. М. Эффективные сорбирующие полимерные материалы для сбора нефти и нефтепродуктов. *Химическая технология*. 2013. Т. 14, № 10. С. 606–617.
3. Wang X., Li B. Electrospun Nanofibrous Sorbents and Membranes for Carbon Dioxide Capture // *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications* / eds.: Ding B., Yu J. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2014, pp. 249–263. (Nanostructure Science and Technology). doi: 10.1007/978-3-642-54160-5_10
4. Lee S., Obendorf S. K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration // *Text. Res. J.*, 2007, vol. 77, no. 9, pp. 696–702.

5. Zhang H., Jiang S., Duan G., Li J., Liu K., Zhou C., Hou H. Heat-resistant polybenzoxazole nanofibers made by electrospinning // *Eur. Polym. J.*, 2014, vol. 50, pp. 61–68. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.10.029
6. Monnerie L. Mechanical properties of polymeric materials // *Statistical Models for the Fracture of Disordered Media* / eds.: H. J. Herrmann, S. Roux. Amsterdam [et al.] : Elsevier, 1990, pp. 66–76. doi: 10.1016/B978-0-444-88551-7.50012-4
7. Zheng G. Kang Y., Sheng J., Qin Q., Wang H., Fu D. Influence of moisture content and time on the mechanical behavior of polymer material // *Sci. China Ser. E Technological Sciences*, 2004, vol. 47, no. 5, pp. 595–607.
8. Musto P., Mascia L., Ragosta G., Scarinzi G., Villano P. The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy // *Polymer*, 2000, vol. 41, is. 2, pp. 565–574. doi:10.1016/S0032-3861(99)00210-4
9. Demco D. E., Blümich B. NMR imaging of materials // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, vol. 5, is. 2-3, pp. 195–202.
10. Коптюг И. В., Сагдеев Р. З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 10. С. 899–949.
11. Morozov E., Novikov M., Bouznik V., Yurkov G. NMR imaging of 3D printed biocompatible polymer scaffolds interacting with water // *Rapid Prototyping Journal*, 2019, vol. 25, no. 6, pp. 1007–1016. doi: 10.1108/RPJ-10-2018-0271
12. Морозов Е. В., Коптюг И. В., Бузник В. М. ЯМР томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S1. С. 17–29.
13. Bouznik V. M., Avilova I. A., Volkov V. I., Morozov E. V. NMR applications for polymer com-posite materials moisture uptake investigation // *Applied Magnetic Resonance*, 2016, vol. 47, no. 3, pp. 321–334. doi: 10.1007/s00723-015-0748-2
14. Ernst R. R., Bodenhausen G., Wokaun A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford : Clarendon Press, 1987. XXIV; 610 p.
15. Callaghan P. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford : Clarendon Press, 1991. 492 p.
16. 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, vol. 86, is. 11, pp. 999–1023. doi: 10.1070/RRCR4742
17. Bernstein M. A., King K. F., Zhou X. J. *Handbook of MRI pulse sequences*. Amsterdam [et al.] : Elsevier Academic Press, 2004. 1040 p.
18. Bolbasov E. N., Buznik V. M., Stankevich K. S., Goreninskii S. I., Ivanov Yu. N., Kondrasenko A. A., Gryaznov V. I., Matsulev A. N., Tverdokhlebov S. I. Composite Materials Obtained via Two-Nozzle Electrospinning from Polycarbonate and Vinylidene Fluoride/Tetrafluoroethylene Copolymer // *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2018, vol. 9, is. 2, pp. 184–191. doi: 10.1134/S2075113318020065
19. Bolbasov E. N., Stankevich K. S., Sudarev E. A., Bouznik V. M., Kudryavtseva V. L., Antonova L. V., Matveeva V. G., Anissimov Y. G., Tverdokhlebov S. I. The investigation of the production method influence on the structure and properties of the ferroelectric nonwoven materials based on vinylidene fluoride – tetrafluoroethylene copolymer // *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 182, pp. 338–346. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.07.041
20. Kamel I., Charlesby A. NMR spin–spin relaxation in solid and molten polyethylene structures // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981, vol. 19, is. 5, pp. 803–814. doi: 10.1002/pol.1981.180190508
21. Emid S., Creyghton J. H. N. High resolution NMR imaging in solids // *Physica B+C*, 1985, vol. 128, is. 1, pp. 81–83. doi: 10.1016/0378-4363(85)90087-7
22. Nunes T. G., Randall E. W., Guillot G. The first proton NMR imaging of ice: Stray-field imaging and relaxation studies // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2007, vol. 32, is. 2, pp. 59–65.
23. Stefanovskiy V. M., Morozov E. V., Bouznik V. M. Study of ground pork thawing dynamics using magnetic resonance imaging // *Theory and practice of meat processing*, 2019, vol. 4, no. 1, pp. 17–20.

References

1. Tijing L. D., Woo Y. C., Yao M., Ren J., Shon H. K. Electrospinning for Membrane Fabrication: Strategies and Applications. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Eds.: E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova. Amsterdam [et al.] : Elsevier, 2017, pp. 418–444. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12262-0
2. Dedov A. G., Belousova E. E., Kashcheeva P. B., Belyaeva E. I., Omarova E. O., Lobakova E. S., Ivanova E. A., Idiatulov R. K., Genis A. V., Buznik V. M. Effektivnye sorbiruyushchie polimernye materialy dlya sbora nefti i nefteproduktov [Effective sorbing polymer materials for collecting oil and oil products]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2013, vol. 14, no. 10, pp. 606–617.
3. Wang X., Li B. Electrospun Nanofibrous Sorbents and Membranes for Carbon Dioxide Capture. *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*. Eds.: Ding B., Yu J. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2014, pp. 249–263. doi: 10.1007/978-3-642-54160-5_10
4. Lee S., Obendorf S. K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration. *Text. Res. J.*, 2007, vol. 77, no. 9, pp. 696–702.
5. Zhang H., Jiang S., Duan G., Li J., Liu K., Zhou C., Hou H. Heat-resistant polybenzoxazole nanofibers made by electrospinning. *Eur. Polym. J.*, 2014, vol. 50, pp. 61–68. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.10.029
6. Monnerie L. Mechanical properties of polymeric materials. *Statistical Models for the Fracture of Disordered Media*. Eds.: H. J. Herrmann, S. Roux. Amsterdam [et al.] : Elsevier, 1990, pp. 66–76. doi: 10.1016/B978-0-444-88551-7.50012-4
7. Zheng G. Kang Y., Sheng J., Qin Q., Wang H., Fu D. Influence of moisture content and time on the mechanical behavior of polymer material. *Sci. China Ser. E Technological Sciences*, 2004, vol. 47, no. 5, pp. 595–607.
8. Musto P., Mascia L., Ragosta G., Scarinzi G., Villano P. The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy. *Polymer*, 2000, vol. 41, is. 2, pp. 565–574. doi:10.1016/S0032-3861(99)00210-4
9. Demco D. E., Blümich B. NMR imaging of materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, vol. 5, is. 2-3, pp. 195–202.
10. Коптюг И. В., Сагдеев Р. З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества [Application of NMR imaging for study the transport processes]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2002, vol. 71, no. 10, pp. 899–949.
11. Morozov E., Novikov M., Bouznik V., Yurkov G. NMR imaging of 3D printed biocompatible polymer scaffolds interacting with water. *Rapid Prototyping Journal*, 2019, vol. 25, no. 6, pp. 1007–1016. doi: 10.1108/RPJ-10-2018-0271
12. Morozov E. V., Koptuyug I. V., Buznik V. M. ЯМР томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе [NMR imaging as a tool for studying and diagnostics of composite materials and products based on them]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2014, no. S1, pp. 17–29.
13. Bouznik V. M., Avilova I. A., Volkov V. I., Morozov E. V. NMR applications for polymer com-posite materials moisture uptake investigation. *Applied Magnetic Resonance*, 2016, vol. 47, no. 3, pp. 321–334. doi: 10.1007/s00723-015-0748-2
14. Ernst R. R., Bodenhausen G., Wokaun A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford : Clarendon Press, 1987. XXIV; 610 p.
15. Callaghan P. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford : Clarendon Press, 1991. 492 p.
16. 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, vol. 86, is. 11, pp. 999–1023. doi: 10.1070/RCR4742
17. Bernstein M. A., King K. F., Zhou X. J. *Handbook of MRI pulse sequences*. Amsterdam [et al.] : Elsevier Academic Press, 2004. 1040 p.
18. Bolbasov E. N., Buznik V. M., Stankevich K. S., Goreninskii S. I., Ivanov Yu. N., Kondrasenko A. A., Gryaznov V. I., Matsulev A. N., Tverdokhlebov S. I. Composite Materials Obtained via Two-Nozzle Electrospinning from Polycarbonate and Vinylidene Fluoride/Tetrafluoroethylene Copolymer. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2018, vol. 9, is. 2, pp. 184–191. doi: 10.1134/S2075113318020065
19. Bolbasov E. N., Stankevich K. S., Sudarev E. A., Bouzник V. M., Kudryavtseva V. L., Antonova L. V., Matveeva V. G., Anissimov Y. G., Tverdokhlebov S. I. The investigation of the production method influence on the structure and properties of the ferroelectric nonwoven materials based on vinylidene fluoride – tetrafluoroethylene copolymer. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 182, pp. 338–346. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.07.041
20. Kamel I., Charlesby A. NMR spin–spin relaxation in solid and molten polyethylene structures. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981, vol. 19, is. 5, pp. 803–814. doi: 10.1002/pol.1981.180190508
21. Emid S., Creighton J. H. N. High resolution NMR imaging in solids. *Physica B+C*, 1985, vol. 128, is. 1, pp. 81–83. doi: 10.1016/0378-4363(85)90087-7
22. Nunes T. G., Randall E. W., Guillot G. The first proton NMR imaging of ice: Stray-field imaging and relaxation studies. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2007, vol. 32, is. 2, pp. 59–65.
23. Stefanovskiy V. M., Morozov E. V., Bouzник V. M. Study of ground pork thawing dynamics using magnetic resonance imaging. *Theory and practice of meat processing*, 2019, vol. 4, no. 1, pp. 17–20.
-