

УДК 621.581

УПРОЧНЕНИЕ ЛЬДА АЭРОГЕЛЯМИ ИЗ НАНО/МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2025 г. Академик РАН В. М. Бузник¹, И. В. Постнова², О. Н. Хлебников²,
А. А. Самодуров¹, В. В. Родаев¹, член-корреспондент РАН Ю. А. Щипунов^{2,*}

Поступила 27.10.2024 г.
После доработки 25.02.2025 г.
Принято к публикации 27.02.2025 г.

В статье предложен новый подход для повышения прочности льда, заключающийся в формировании ледяных нанокомпозитов простым замораживанием аэрогелей из нано/микрофибрillлярной целлюлозы, предварительно наполненных водой. Предложенное решение позволяет устранить основной недостаток льда – хрупкость, ограничивающую его использование в качестве строительного материала, основы дорог и переправ в зимнее время в труднодоступных северных регионах с продолжительной зимой. В настоящее время укрепление достигается за счет введения различных добавок – опилок, полимеров, бумаги, кремнезема, базальтовых волокон. Однако формирование таких ледяных композитов является трудоемким процессом, так как часто проводится последовательным намораживанием ряда слоев, в которых макродисперсии оседают, плохо смачиваются, что приводит к формированию механически менее прочных гетерогенных структур. Предложенный подход отличается простотой, так как заключается в одностадийном заполнении пор водой в легко смачиваемой гидрофильной аэрогельной матрице, образованной из однородной трехмерной сетки многочисленных нано/микрофибрillл. целлюлозы. Аэрогели характеризуются небольшим удельным весом ($0.1\text{--}0.001 \text{ г см}^{-3}$) и большим объемом (до 99 об. %) взаимосвязанных пор. Установлено, что механические свойства нанокомпозитов на участке упругой деформации определяются льдом. Упрочнение льда аэрогелями обусловлено изменением механизма разрушения от хрупкого к пластичному. В отличие от льда, раскалывание которого на части происходит через хрупкое растрескивание по сформировавшимся макротрещинам, в ледяных нанокомпозитах образуются микротрещины, развитию которых препятствует трехмерная сетчатая структура из нано/микрофибрillлярной целлюлозы. Постепенно нарастающее их число приводит к локальным растрескиваниям, а после достижения критического уровня к разрушению материала.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, аэрогель, лед, нанонанокомпозит

DOI: 10.31857/S2686953525010058, **EDN:** AWFUAA

ВВЕДЕНИЕ

Лед является доступным строительным материалом в районах с продолжительной зимой и экстремальными климатическими условиями. Его использование проживающими там людьми имеет давнюю историю [1, 2]. В настоящее время лед применяется в основном для возведения сезонной дорожно-транспортной инфраструктуры – дорог, ледовых переправ и мостов – в зимнее время года в труднодоступных районах арктической зоны России, Финляндии, Швеции, Канады, Гренландии и Аляски [3–6]. Здания продолжают возводить, но в основном в рамках

экспериментальных проектов и специальных мероприятий [7–11].

Использование льда в первую очередь обусловлено его дешевизной и доступностью в северных регионах с продолжительной зимой, а также дефицитом традиционных строительных материалов. Однако лед обладает тремя существенными недостатками, ограничивающими его широкое применение [12, 13]. Лед уступает строительным материалам – бетону, кирпичу и древесине – по механической прочности. Ограничения обусловлены также его хрупкостью. Важным недостатком является крип (ползучесть), т.е. медленное течение льда, находящегося под нагрузкой, например, собственным весом, как наблюдается в случае глетчеров [14–16].

Во время второй мировой войны при выполнении проекта по строительству из льда плавающего аэродрома было обнаружено его упрочнение

¹НОЦ “Наноматериалы и нанотехнологии”
при Тамбовском государственном университете им. Г. Р. Державина,
392036 Тамбов, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия
*E-mail: YAS@ich.dvo.ru

при добавлении 14% древесной пульпы [17]. Изготовленный композитный материал получил название “пайкерит” (*Pukrete*) в честь разработчика. Он не только характеризовался повышенной механической прочностью, но ко всему прочему медленнее плавился и был более устойчив к резким температурным перепадам. Благодаря отмеченным достоинствам пайкерит вызывает постоянный повышенный интерес исследователей и в настоящее время, подтверждением чего является его использование в качестве строительного материала в ряде проектов [9, 12, 13].

Систематические исследования по улучшению свойств льда стали проводиться с 1962 г. после публикации Coble и Kingery [18], которые установили, что к его упрочнению приводят самые разные добавки, включая стекловолокно, асбест, древесные волокна, газетную и офисную бумагу. Они показали, что пайкерит в ряду сформированных ледяных композитов не находится на первой позиции, уступая некоторым из них.

В последовавших многочисленных исследованиях различных исследовательских групп добавлялись опилки, ветки [12, 19–21], кора деревьев [12, 20, 22], пиломатериалы [3], трава [12] и сено [21, 23], беленая сульфатная целлюлоза [20, 24], микрокристаллическая целлюлоза [25]. В качестве неорганических наполнителей использовались стекловолокно [2, 3, 26], кремнезем [19, 27], кварц, глина [28], базальтовые волокна [29], стальные сетки, стержни и конструкции [4, 12]. В ряде случаев для упрочнения применялись полимерные материалы в виде тканей, сеток, геосеток и стеклопластика [4, 30–32]. В подавляющем большинстве работ добавлялись различные виды бумаги [7, 12, 13, 20, 26, 32–36]. Добавки вводились в количестве от 1 до 20 мас. %. Они заметно улучшали механические свойства льда. В частности, модуль Юнга в большинстве случаев увеличивался в 2–3 раза.

При сравнении различных материалов большинство исследователей отдавало предпочтение фибрillлярным материалам на основе целлюлозы. Во внимание принималось смачивание водой, которое было плохим в случае гидрофобных полимеров и металлов. Поэтому адгезия льда к ним оказывалась недостаточно хорошей, что отражалось на механических свойствах. Кроме того, в местах контакта формировались микропузырьки воздуха [4]. Это приводило к отслаиванию, способствующему разрушению при небольших нагрузках [6]. Целлюлозные материалы благодаря гидрофильтности хорошо вмерзали в

лед, формируя прочный композит [13], что нашло применение в ряде проектов при возведении зданий [8, 9, 11, 36].

Проблематичным являлось формирование однородных композитов, в которых добавки были бы равномерно распределены по всему объему [13, 24, 26]. Отсутствие однородности обусловлено плохой дисперсной устойчивостью мицрочастиц, а тем более макрочастиц [37]. После добавления эти частицы оседали быстрее, чем завершалось замораживание, что приводило к гетерогенности ледяного композита. С этим столкнулись при изготовлении пайкерита [13, 24]. Обнаружились проблемы и при использовании бумаги, из которой при набухании в воде формируется неоднородная масса, состоящая из густков [18]. Кроме того, бумага поглощает ограниченное количество воды. При избытке воды происходит расслаивание, что в совокупности приводит к значительной гетерогенности. Отслаивание, как показано [26], превышало 50%.

В последнее время внимание обратили на наноразмерные фибрillлы целлюлозы, которые являются структурным элементом целлюлозных волокон [38, 39]. Поскольку их поверхность покрыта многочисленными гидроксильными группами, они гидрофильтны, хорошо смачиваются водой, образуя с ней многочисленные водородные связи [40], что обеспечивает хорошую адгезию к ледяной матрице [41, 42]. При добавлении 0,01–1 мас. % наноразмерной целлюлозы в состав льда наблюдалось значительное повышение его механической прочности [25, 43]. Достоинствами целлюлозы являются биосовместимость, биоразлагаемость и экологичность [44, 45]. Она не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, что имеет особо важное значение для северных регионов.

Сдерживающим фактором для широкого использования наноцеллюлозы является ее дороговизна, обусловленная трудоемкостью получения [46, 47]. Упрощенный способ ее извлечения из целлюлозных волокон в виде смеси нанофибрill и микрофибрill был предложен нами ранее [48]. Из них были изготовлены формостойчивые аэрогели, т.е. такие, которые не распадаются и сохраняют форму при смачивании, что позволяет провести их модификацию различными химическими методами “мокрой” химии [49–51]. Следует отметить, что из волокон целлюлозы не формируются аэрогели, сохраняющие форму в воде, что было установлено еще в 1931 г. [52], а из нанокристаллической целлюлозы, представляю-

щей собой конечный вариант в извлечении наноцеллюлозы, они распадаются в водных растворах [53, 54]. В настоящей работе впервые формостойчивые аэрогели из смеси нано- и микрофибрил были применены для формирования ледяных нанокомпозитов. Ранее опубликованных сообщений на эту тему не найдено.

К числу достоинств аэрогелей мы относим тот факт, что они состоят из нано/микрофибрилл, многочисленные переплетения и зацепления которых образуют трехмерную сетчатую структуру, находящуюся в объеме ледяной матрицы и определяющую ее свойства. Несомненным достоинством является также их незначительный удельный вес, находящийся в диапазоне $0.001\text{--}0.1 \text{ г см}^{-3}$ [55]. Для сравнения отметим, что удельный вес целлюлозы находится в диапазоне $1.53\text{--}1.89 \text{ г см}^{-3}$ [56], древесины — $0.5\text{--}1.0 \text{ г см}^{-3}$ [57], бумаги — $0.5\text{--}1.5 \text{ г см}^{-3}$ [58]. Незначительный удельный вес означает, что аэрогели сопоставимых размеров весят, как минимум, раз в 10 меньше указанных выше целлюлозных материалов, что, несомненно, имеет важное значение при их доставке в труднодоступные северные регионы для введения в состав ледяных композитов при возведении ледяных дорог, мостов и зданий.

Целью работы являлось формирование новых композитов льда, для улучшения механических свойств которых впервые применены аэрогели из нано/микрофибриллярной целлюлозы, и исследование их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для получения нано/микрофибриллярной целлюлозы (**НМФЦ**) использовали медицинскую вату, которая не подвергалась отбеливанию и не содержала добавок, придающих беллизну; лимонная кислота квалификации “о.с.ч.” (Реахим, Россия); для приготовления растворов на этапе изготовления аэрогелей использовалась деионизованная вода, подготовленная на установке Rios-Di Clinical (Milipore, Германия); лед получен замораживанием дистиллированной воды.

Получение НМФЦ. Целлюлозные волокна, предварительно очищенные от возможных жировых загрязнений отмыvkой в ацетоне, нарезались на кусочки длиной 5–8 мм, смачивались небольшим количеством воды и затем дробились с помощью высокоскоростной роторной мельницы Laboratory High-Speed Rotor Mill/Grinder CIT-FW100 (Coll-Ibt Tech, США) как описано

ранее в [48, 51]. Поскольку при дроблении происходит быстрый разогрев, процедура ограничивалась одной минутой. Дисперсия заливалась жидким азотом и после частичного оттаивания снова подвергалась дроблению. Замораживание—оттаивание способствовало извлечению нанофибрилл за счет образующихся между ними кристаллов льда. Такое чередование делалось минимум пять раз. Полученная НМФЦ диспергировалась в воде, концентрация составляла 1.2 мас. %. Диаметр нано/микрофибрилл варьировал от $\sim 10 \text{ нм}$ до $\sim 10 \text{ мкм}$ [59].

Изготовление аэрогелей. Подготовленная дисперсия НМФЦ переливалась в силиконовые ванночки, в которых замораживалась при -10°C в морозильной камере. На следующий день ванночки переносились в лиофильную сушилку ALPHA 1-2 LD (Martin Christ GmbH, Германия). Полное удаление воды обычно завершалось через 3 сут.

Аэрогели с лимонной кислотой (3 мас. %), добавленной на стадии формирования дисперсии в водном растворе, подвергались прогреву при 80°C в течении 24 ч в соответствии с методом, предложенным ранее [60]. Это приводило к химической сшивке нано/микроразмерных фибрилл, т.е. лимонная кислота связывалась коvalентно с соседними фибриллами, выступая в качестве сшивющего мостика. Избыток лимонной кислоты удаляли отмыvkой в воде. Отмытые образцы замораживали и высушивали в лиофильной сушилке.

Плотность образцов (d) определялась по результатам взвешивания на аналитических весах и измерения объема (V) с помощью прибора Envelope Density Analyzer GeoPus 1360 (Micromeritics, США) [50]. Расчет проводился по уравнению $d = m/V$, где m — масса образца. Объем пор ($P, \%$) рассчитывался по уравнению $P = (1 - d/d_m) \times 100$, где d_m — плотность НМФЦ [61], которая приравнивается к плотности пленки, изготовленной из НМФЦ.

Формирование ледяных нанокомпозитов. Аэрогели соответствующих размеров помещались в тефлоновые кюветы с размером ячейки $10 \times 10 \times 20 \text{ мм}$, заливались дистиллированной водой и затем переносились в морозильную камеру на массивную металлическую пластину. Образцы льда готовились аналогичным образом, но аэрогели в кюветы не помещались. Замораживание осуществлялось при -15°C в течение 48 ч. Масса нанокомпозитов определялась водой, доля которой составляла 99.4–99.6 мас. %.

Механические измерения. Изучение механических свойств аэрогелей проводилось на реометре Haake Mars III (Thermo Scientific, Германия). Ячейка реометра снабжена двумя параллельными пластинами диаметром 30 мм с рифленой поверхностью. Измерения осуществлялись при комнатной температуре в режиме одноосного сдавливания и снятия нагрузки с одинаковой скоростью в обоих случаях, равной 0.05 mm s^{-1} .

Механические характеристики льда и нанокомпозитов в режиме одноосного сжатия с постоянной скоростью $4 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ снимались на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (MTS, США), включающей климатическую камеру, при температуре -15°C . Все измерения проводились как минимум с пятью образцами каждого типа.

Сканирующая электронная микроскопия. Изображения получены на автоэмиссионном микроскопе Hitachi S-5500 (Япония). Образцы для съемки готовились как описано в [62]. Наблюдения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология аэрогелей. Изображения аэрогеля, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены на рис. 1. Они получены при разных увеличениях, что позволило изучить морфологию аэрогелей на разных структурных уровнях, начиная от макроскопического и вплоть до наноразмерного. Характерной структурной особенностью является трехмерная сетка из многочисленных переплетений и зацеплений НМФЦ, которая и стабилизирует структуру, делая аэрогели формостойчивыми при погружении в воду. При извлечении из воды образцы

сохраняли форму и геометрические размеры, а после сушки на воздухе происходило лишь их незначительное сжатие [48, 49]. Сшивка нано/микроразмерных фибрилл посредством лимонной кислоты принципиальным образом не меняла морфологию, но оказывала дополнительный стабилизирующий и упрочняющий эффекты.

Характерными особенностями аэрогелей являются незначительный удельный вес и большой объем пор, достигающий 99%, [55, 63, 64]. В частности, аэрогели, сформированные в настоящей работе, имеют удельный вес $\sim 0.05 \text{ g cm}^{-3}$, а объем пор $\sim 97\%$. Поры можно разделить на два основных типа. Одни из них образовались в ходе замораживания водной дисперсии НМФЦ. Процесс начинается с появления зародышей микрокристаллов льда, которые, постепенно разрастаясь, раздвигают прилегающие нано/микрофибриллы. При лиофилизации образцов на месте микрокристаллов льда остаются пустоты (поры) [65]. Некоторые из них обведены кружками и показаны стрелками на рис. 1а. Поры данного типа имеют размер $\sim 100 \text{ мкм}$. Промежутки между ними заполнены НМФЦ. Второй тип пор представлен зазорами между соседними нано/микрофибрillами. Они имеют существенно меньший размер и большой разброс по размерам, определяемый плотностью сетчатой структуры (рис. 1б, в). Все поры являются сквозными и взаимосвязаны друг с другом. Поэтому жидкости могут свободно проникать и быстро распределяться в объеме аэрогеля [48, 49]. Изготовление нанокомпозитов льда по этой причине оказывается простым и быстрым. Вода добавлялась в аэрогели до полного заполнения всего объема, а затем проводилось замораживание образцов.

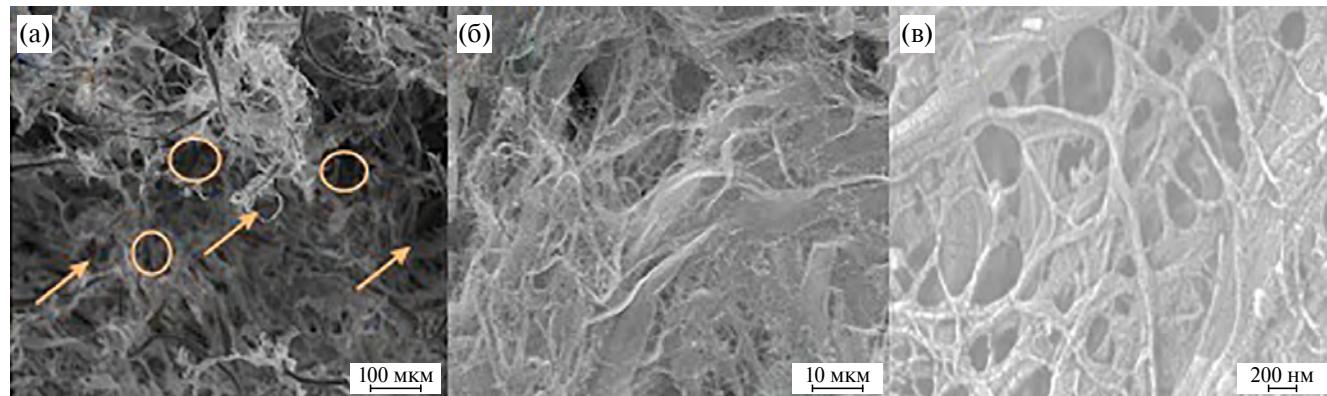


Рис. 1. СЭМ-изображения аэрогеля из НМФЦ, полученные при разном увеличении. Кружками и стрелками показаны поры, образовавшиеся на месте микрокристаллов льда.

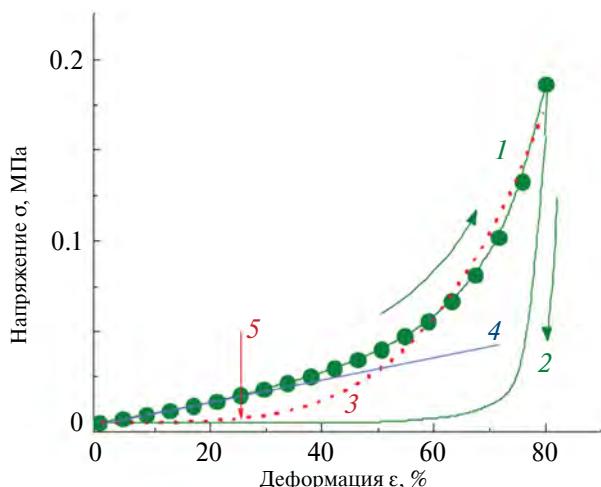


Рис. 2. Зависимость сжимающего напряжения от деформации аэрогеля. Показаны кривые первого сжатия (1), снятия нагрузки (2) и второго сжатия (3). 4 – касательная к начальному участку кривой 1; 5 – стрелкой показано начало второго сжатия после контакта пластины с образцом.

Механические свойства аэрогелей. Зависимость напряжения сжатия σ от деформации ϵ показана на рис. 2 для образца аэрогеля, изготовленного из НМФЦ без дополнительной химической сшивки. Величина деформации рассчитывалась по уравнению:

$$\epsilon = [(h_0 - h)/h_0] \times 100\%, \quad (1)$$

где h_0 и h – толщина исходного и сжатого образцов соответственно. На графике показаны три кривые, отвечающие первому сжатию (рис. 2, кривая 1), восстановлению в ходе постепенного снятия нагрузки (кривая 2) и второму сжатию (кривая 3). Последовательное деформирование проводилось с одинаковой скоростью 0.05 мм с^{-1} . Снятие нагрузки осуществлялось с такой же скоростью, но в обратном направлении. Остановки при смене режима не делались. Как видно из графика, сжатие образца достигало 80%, но разрушение не наблюдалось. Восстановление до исходных геометрических размеров после снятия нагрузки не происходило и было частичным, составляющим ~70%. Это видно из результатов второго сжатия, которое начиналось с того же положения, что и первое, а контакт с поверхностью образца, отмеченный стрелкой 5, происходил позже. Из разницы можно установить степень восстановления.

Зависимость напряжения сжатия от деформации на рис. 2 характеризуется начальным линейным участком, за которым происходит экспоненциальный рост σ . Такое поведение характерно

для эластичных материалов при значительных механических деформациях [50].

Отсутствие хрупкости, растрескиваний и разрушений, эластичное поведение при нагрузках и сохранение структурной целостности после экстремально больших деформаций является одним из основных достоинств целлюлозных аэрогелей [50]. В то время как керамические и металлические аналоги разрушаются при деформации не более, чем в несколько процентов. У силикатных аэрогелей, которые находят наиболее широкое применение, порог не превышает 1% [66, 67].

Отмеченные особенности поведения при больших деформациях аэрогелей из НМФЦ (рис. 2) объясняются гибкостью нано/микрофибрill, а также большим объемом пор (~97%), благодаря которым имеется много свободного пространства. При сдавливании происходит эластичное уплотнение структуры, что объясняет большие по величине деформации (до 80%, рис. 2), не сопровождающиеся растрескиванием и распадом материала.

Характер зависимости напряжения σ от деформации ϵ для аэрогелей из сшитой НМФЦ, а также пропитанных водой, не изменился. Он имеет те же особенности, которые отмечены при рассмотрении графика на рис. 2. Для количественного сопоставления механических свойств материалов необходимо найти модуль Юнга E . Он определяется из тангенса угла наклона начального линейного участка кривых на графиках зависимости σ от ϵ (рис. 2). Рассчитанные значения E сведены в табл. 1.

Таблица 1. Механические свойства аэрогелей и нанокомпозитов льда

Материал	σ_y^a , МПа	E , МПа	ϵ_p^b , %
Аэрогели			
Несшитая НМФЦ	–	0.050	н. р. ^c
Влажный, несшитая НМФЦ	–	0.006	н. р.
Сшитая НМФЦ	–	0.075	н. р.
Влажный, сшитая НМФЦ	–	0.007	н. р.
Нанокомпозиты, лед			
Лед	13.5 ± 3.5	$2\ 600 \pm 500$	~0.4
Несшитая НМФЦ	17.3 ± 1.1	$2\ 500 \pm 100$	14 ± 3
Сшитая НМФЦ	10.7 ± 1.4	$1\ 900 \pm 300$	24 ± 9

^a σ_y – предел текучести; ^b ϵ_p – пластичность; ^c н. р. – нет разрушения.

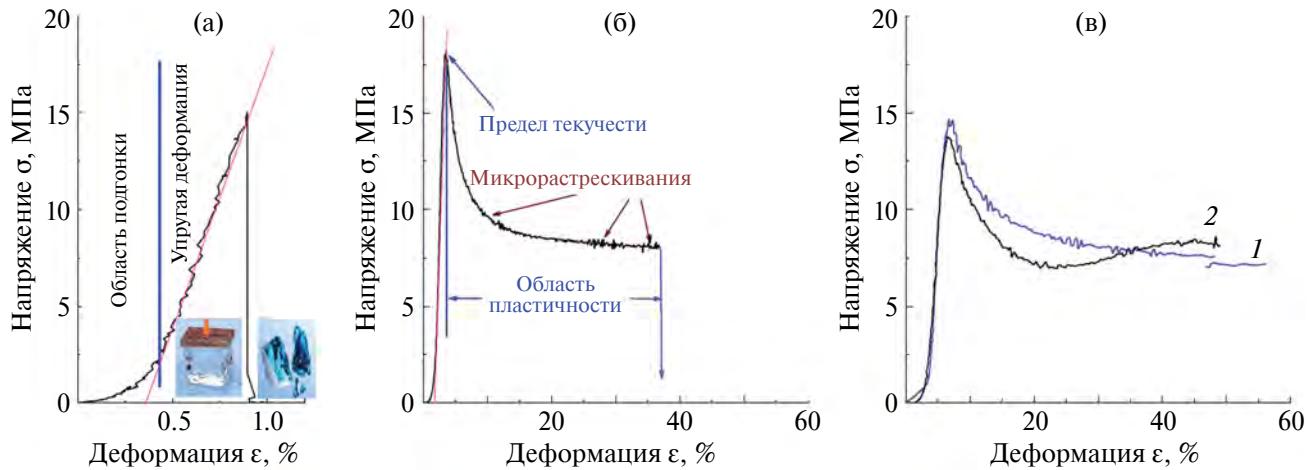


Рис. 3. Зависимость сжимающего напряжения от деформации: лед (а); ледяные нанокомпозиты, усиленные аэрогелем, из несшитой (б) и сшитой (в) НМФЦ. Кривыми 1 и 2 на графике (в) показаны результаты разных измерений. Все измерения проводились как минимум с пятью образцами каждого типа.

Сопоставление модулей Юнга показывает, что сшивка нано/микрофибрилл, которая была достаточно редкой, привела к некоторому упрочнению аэрогелей, но не очень значительному. Большой эффект оказывает смачивание водой. Модуль Юнга для обоих влажных образцов, приведенных в табл. 1, уменьшился почти в 10 раз, что согласуется с предыдущими результатами [48–50].

Механические свойства нанокомпозитов льда. Зависимость напряжения сжатия σ образца льда от деформации ϵ показана на рис. 3а. Кривая имеет вид, типичный для хрупких материалов. График зависимости включает три основные области. На начальном участке экспоненциального роста напряжения устанавливается истинный контакт сжимающих пластин с поверхностью образца. Это область подгонки, на которую в рассматриваемом случае приходится $\sim 0.4\%$. За ней следует линейный участок, обусловленный упругой деформацией. Из тангенса наклона линейного участка рассчитывается модуль Юнга (см. табл. 1). По достижении максимального сжатия происходит резкий спад σ , что вызвано разрушением образца: лед раскалывается на кусочки. Протяженность второй области, как следует из рис. 3а, составляет порядка 0.4% , а величина сжимающего напряжения, при котором происходит разрушение образца, равна 13.4 МПа. Найденные параметры, включая модуль Юнга, по величине хорошо коррелируют с литературными данными (см., например, [12, 14, 16, 68]).

Результаты исследования нанокомпозитов льда, модифицированных аэрогелями из несшитых и химически сшитых нано/микрофибрилл, приведены на рис. 3б, в соответственно. При сопоставлении с графиком на рис. 3а видны принципиальные отличия в механическом поведении. Они заключаются в появлении дополнительной области – зоны пластичности. Она следует за двумя начальными областями – подгонки и упругой деформации. После их прохождения нанокомпозит не раскалывается в результате формирования и развития макротрешин, как происходит в случае льда, а разрушается постепенно, образуются микрорастрескивания. Процесс начинается после прохождения максимума на кривой, вызывая достаточно быстрый спад напряжения σ , который постепенно замедляется. На завершающей стадии кривая практически выходит на плато (рис. 3б). Такое поведение типично для материалов с пластической деформацией [69]. Достигаемое наибольшее значение σ , предшествующее спаду, называется пределом текучести, которое обозначено как σ_y . Этот параметр является одной из важных характеристик механических свойств материалов, поскольку характеризует механическую прочность и переход к постепенному – пластическому – разрушению. Значения σ_y для исследуемых нанокомпозитов приведены в табл. 1.

Другой важной характеристикой материалов является пластичность, поскольку она определяет степень деформирования до достижения их полного разрушения. Чем она выше, тем менее подвержен пластичный материал разрушению после достижения максимального сжатия

(σ_y) [69]. Пластичность характеризуется величиной ε_p . Она рассчитывается по уравнению (1), в котором толщина сжатого образца (h) определена при разрушении. Полученные значения ε_p для исследованных ледяных нанокомпозитов, усиленных аэрогелями из НМФЦ, сведены в табл. 1.

Поведение нанокомпозитов льда, модифицированных аэрогелями из несшитых (рис. 3б) и сшитых (рис. 3в) нано/микрофибрilll, при механическом сжатии принципиальным образом не отличается за исключением некоторых важных деталей. В обоих случаях имеется максимум на кривых, но в случае сшитой нано/микрофибрillлярной матрицы предел текучести получился несколько меньше максимального значения сжатия для льда, а для несшитых аэрогелей σ_y – больше (табл. 1). Модули Юнга также не различаются значительным образом (табл. 1). Различия в величинах в обоих случаях составляют порядка 30%. Они не столь существенны, что позволяет сделать вывод об отсутствии значительного воздействия аэрогелей на упругую деформацию льда. Полученный результат вполне объясним, если сопоставить механические свойства ледяной и аэрогельной матриц (табл. 1). Первая превосходит вторую по модулю Юнга минимум в 10^4 раз. Поэтому механические свойства нанокомпозитов на участке упругой деформации определяются в первую очередь льдом, а не аэрогелем.

Усиление механической прочности льда аэрогелями из НМФЦ выражается через пластичность. Если образец льда после достижения критической величины сжатия раскалывается (рис. 3а), то с нанокомпозитом этого не происходит (рис. 3б, в). Для его разрушения необходимо дополнительное, весьма значительное сжатие. Чем больше пластичность, тем механически прочнее оказывается материал [69]. Как следует из рис. 3в, нанокомпозиты льда могут быть разрушены при значении деформации (ε_p), приближающимся к 30%.

В области пластичности выявилось также отличие между нанокомпозитами льда, исследованными в работе. Она получилась заметно шире в случае льда, усиленного сшитым аэрогелем (рис. 3в), чем несшитым (рис. 3б). Различие достигает 50%. Кроме того, в половине измерений за постепенным спадом кривых (рис. 3в, кривая 1) следует не плато, а вначале наблюдается некоторый рост, переходящий в плато (рис. 3в, кривая 2). Это указывает на повышенную устойчивость нанокомпозитов, включающих аэрогели

из сшитых нано/микрофибрilll. По всей видимости, их более значительное усиливающее воздействие отражает факт большей механической прочности в сравнении с аэрогельной матрицей из несшитых нано/микрофибрilll (табл. 1).

Разрушение пластичных материалов, в отличие от хрупких, происходит не в результате формирования и развития макротрещин, как в случае льда, а через серию ограниченных локальных микроразрушений. О протекании такого процесса свидетельствует наличие на кривых небольших по амплитуде осцилляций, отмеченных стрелками на рис. 3б. По всей видимости, переход от макроскопического к микроскопическому растрескиванию льда, возникающего в различных, не связанных друг с другом местах, обусловлен разветвленной сетчатой структурой из нано/микрофибрilll (рис. 1). Они ограничивают распространение микротрещин в пределах микропор, в которых наблюдается их возникновение. Распад происходит только после накопления критического числа микрорастескиваний в какой-то критической части объема.

Сопоставление с литературными данными выявляет ряд существенных отличий нанокомпозитов льда, усиленных аэрогелями из НМФЦ, с другими видами нанокомпозитных материалов. Разнообразные модифицирующие добавки приводили в большинстве случаев к 2–3-кратному усилению ледяной матрицы, как следует из сопоставления величин максимального сжатия и модулей Юнга. Это было установлено в первых исследованиях пайкерита [17] и подтверждено затем многими исследователями [9, 12, 13]. Введение иных модифицирующих добавок давало близкий результат (см., например, [3, 12, 18, 20–24]). Их усиливающее воздействие объясняется высокой механической прочностью. В частности, E для древесной пульпы и стекловолокна находятся в пределах 3–10 и 70–100 ГПа соответственно [30]. В последнем случае величина модуля Юнга практически на порядок превосходит его значение для льда. Поэтому неудивительно, что введение указанных материалов в состав льда привело к его заметному усилению. Аэрогели из НМФЦ (рис. 2, табл. 1) не отличаются высокими значениями модуля Юнга: значение E для них как минимум в 10^4 раз меньше, чем для льда. Как следствие, их включение не отразилось аналогичным образом на механических свойствах льда.

Интересно, что при добавлении дисперсии наноцеллюлозы в состав льда наблюдалось поч-

ти 7-кратное увеличение предела текучести [25]. Отмечено, что зона пластичности получилась узкой — менее 0.5%. Это означает, что ледяной нанокомпозит практически сразу разрушался при его дальнейшем, очень небольшом сжатии. В случае аэрогелей, изученных в настоящей работе, протяженность зоны пластичности в 6–7 раз больше. Значение ϵ_p приближается к 30% (рис. 3в, табл. 1). Столь значительное расширение зоны пластичности является свидетельством существенного роста механической прочности [69]. Разрушение нанокомпозита льда после достижения максимального сжатия (σ_y) требует значительного деформирования. Такой материал оказывается более устойчив к механическому воздействию, чем материал с меньшим значением σ_y .

Проведенные эксперименты показали, что аэрогели из НМФЦ являются перспективными модифицирующими добавками для льда, заметным образом улучшающими его механические свойства. К числу их несомненных достоинств можно отнести небольшой удельный вес, что представляется важным при доставке в труднодоступные северные регионы. Они гидрофильны, хорошо смачиваются водой, которая легко проникает внутрь матрицы благодаря большому объему взаимосвязанных мезо/макропор. Поэтому формирование нанокомпозита, как показано в настоящей работе, осуществляется в одну стадию — простым добавлением воды до полного заполнения всего объема аэрогеля. Последующее замораживание приводит к образованию льда, внутри которого однородно распределены целлюлозные нано/микрофибриллы, образующие сетчатую структуру. Ее плотность легко изменяется на стадии изготовления аэрогелей варьированием концентрации дисперсии в воде [70, 71], что позволяет регулировать структуру и свойства нанокомпозита. НМФЦ можно модифицировать хорошо разработанными методами химии углеводов. Они дают возможность ввести различные функциональные группы [72–74], присоединить полимеры и биополимеры [50, 72, 73, 75–77]. Кроме того, широкое распространение получила минерализация аэрогелей, т.е. введение или нанесение покрытий из металлов и оксидов металлов [51, 64, 78, 79]. Вся совокупность указанных подходов позволяет существенным образом изменить свойства аэрогельной матрицы, включая механические, что открывает широкие возможности для создания новых ледяных нанокомпо-

зитов с улучшенными прочностными характеристиками.

В заключение следует добавить, что целлюлоза является возобновляемым сырьевым источником, находящимся на первом месте среди биополимеров [38, 80]. Она синтезируется из углекислого газа и воды в растениях в ходе фотосинтеза [81]. Целлюлозные материалы биосовместимы и биоразлагаемы. Их использование не наносит экологического вреда окружающей природе, что представляется особенно важным для северных регионов, в которых предполагается использование нанокомпозитов льда.

ВЫВОДЫ

В статье описаны новые нанокомпозиты льда, для усиления которых впервые были использованы аэрогели из нано/микрофибриллярной целлюлозы. Метод их изготовления отличается простотой, поскольку заключается в одноразовом заполнении аэрогельной матрицы водой, которая быстро поглощается благодаря гидрофильности сетчатой структуры из целлюлозных нано/микрофибрилл и большому объему мезо/макропор, достигающему 97 об. %. Установлено, что максимальное напряжение разрушения и модуль Юнга нанокомпозитов и льда различаются в небольшой степени. Это указывает на то, что данные механические характеристики в первую очередь определяются свойствами льда. Возможное объяснение заключается в невысокой механической прочности сетчатой структуры из целлюлозных нано/микрофибрилл. Модуль Юнга аэрогелей, как минимум, в 10⁴ раз меньше, чем у льда.

Существенное воздействие аэрогелей на механические свойства проявилось в изменении механизма разрушения. Он сменился с хрупкого на пластичное, что обусловлено переходом от распада через макротрешины к разрушению через микрорастрескивания. Изменение механизма обусловлено ограничениями для распространения формирующихся микротрешин, накладываемыми сеткой из НМФЦ, которая стабилизирует и упрочняет структуру льда. В результате такого упрочнения ледяные нанокомпозиты не разрушались при деформации в 30% благодаря широкой зоне пластичности.

Следует отметить, что статья является первой публикацией, в которой аэрогели из НМФЦ применили для укрепления льда. Первые эксперименты были модельными. В частности, для

формирования льда использовали дистиллированную воду. В реальных условиях природная вода содержит неорганические соли, которые оказывают большое воздействие на структуру и свойства льда. Поэтому предполагается рассмотреть их влияние на ледяные нанокомпозиты в последующих публикациях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: гранты № 22-19-00577 (изготовление нанокомпозитов льда и их изучение В.М. Бузником, А.А. Самодуровым и В.В. Радаевым) и № 22-13-00337 (подготовка нано/микрофибрillярной целлюлозы, изготовление аэрогелей и их исследование И.В. Постновой, О.Н. Хлебниковым и Ю.А. Щипуновым).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rowley G. // Polar Record. 1938. V. 16. P. 109–116.
2. Vasiliev N., Gladkov M.G. Ice composites: Mechanical properties and methods of creation. Proc. of the 17th Int. Conf. Port Ocean Engin. Arctic Conditions (POAC) (2003, June 16–19, Trondheim, Norway), 2003. P. 119–127.
3. Barrette P.D. Overview of ice roads in Canada: Design, usage and climate change adaptation. Report OCER-TR-2015-011. National Research Council Canada. Ottawa. 2015.
<https://doi.org/10.4224/40000400>
4. Barrette P. Reinforcement of ice covers for transportation: Beam and preliminary plate testing. Report NRS-OCRE-2019-TR-034. Ottawa. National Research Council Canada, 2020. 61 p.
5. Thompson Towell K.L., Matthews E.M., Montmayeur O.M., Burch W.T., Elliott T.J., Melendy T.D., Reilly-Collette M.I., Murdza A., O'Connor D.T., Asenath-Smith E. // Cold Regions Sci. Technol. 2022. V. 198. e103508.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103508>
6. Goncharova G.Yu., Borzov S.S., Borschew G.V. // Food Systems. 2023. V. 6. № 2. P. 245–253.
<https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-2-245-254>
7. Pronk A., Wu Y., Luo P., Li Q., Liu X., Brands S., Block R., Dong Y. Design and construct of the 30.5 meter Flamenko Ice Tower. In: Proc. Of the IASS Simposium 2018 Creativity in structural design". Mueller C., Adriaenssens S. (eds.) (2018, July 16–20, MIT, Boston, USA). 2018. P. 1–8.
8. Pronk A.D.C., Verberne T.H.P., Kern J., Belis J. The calculation and construction of the highest ice dome—the Sagrada Familia in ice. Proc. Int. Soc. Flexible Formwork Symp. (2015, August 16–17, Amsterdam, The Netherlands), 2015. P.1–13.
9. Pronk A., Luo P., Li Q., Sanders F.C., Overtoom M., Coar L., Fakhrzarei M., Ashrafi A. // Int. J. Space Struct. 2017. V. 36. № 1. P. 4–12.
<https://doi.org/10.1177/0956059921990996>
10. Kokawa T. // Int. J. Space Struct. 2021. V. 36. № 1. P. 26–36.
<https://doi.org/10.1177/0956059920981867>
11. Pronk A., Mergny E., Li Q. // Structures. 2022. V. 40. P. 725–747.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.03.079>
12. Ice and Construction. State-of-the-Art report prepared by RILEM Technical Committee TC-118, Ice and Construction. Makkonen L. (ed.) London: E & FN Spon, 1994.
13. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G. // Cold Regions Sci. Technol. 2015. V. 115. P. 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006>
14. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of ice. New York: Oxford University Press, 2002. 386 p.
15. Schulson E.M., Duval P. Creep and fracture of ice. Cambridge University Press: Cambridge, 2009.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511581397>
16. Jordaan I. Mechanics of ice failure. An engineering analysis. Cambridge University Press: Cambridge, 2023.
<https://doi.org/10.1017/9781108674454>
17. Perutz M.F. // J. Glaciology. 1948. V. 3. P. 95–104.
<https://doi.org/10.3189/S0022143000007796>
18. Coble R.L., Kingery W.D. Ice reinforcement. In: Ice and snow: Properties, processes, and applications. Kingery W.D. (ed.) MIT Press. Cambridge, Mass. 1963. P. 130–148.
19. Fransson L., Elfgrén L. Field investigation of load-curvature characteristics of reinforced ice. Proc. of POLARTECH 86 Conference, VTT (1986, Helsinki, Finland). V. 1. 1986. P. 175–196.
20. Nixon W.A., Smith R.A. // Cold Regions Sci. Technol. 1987. V. 14. № 2. P. 139–145.
[https://doi.org/10.1016/0165-232X\(87\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0165-232X(87)90029-2)
21. Nuzhnyi G.A., Cherepanin R.N., Buznik V.M., Grinevich D.V., Landik D.N. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2020. V. 11. № 1. P. 103–108.
<https://doi.org/10.1134/S207511332001027X>
22. Buznik V.M., Goncharova G.Yu., Nuzhnyi G.A., Razomasov N.D., Cherepanin R.N. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. № 4. P. 786–793.
<https://doi.org/10.1134/S2075113319040087>
23. Сыромятникова А.С., Федорова Л.К. // Арктика: экология и экономика. 2022. Т. 12. № 2. С. 281–287.
<https://doi.org/10.25283/2223-4594-2022-2-281-287>
24. Lou X., Wu Y. // Cold Regions Sci. Technol. 2021. V. 192. 103381.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2021.103381>

25. Golovin Yu.I., Rodaev V.V., Samodurov A.A., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., Vasyukov V.M., Razlivalova S.S., Buznik V.M. // Nanobiotechnol. Rep. 2023. V. 18. № 3. P. 371–383.
<https://doi.org/10.1134/S2635167623700258>
26. Bosnjak E., Coko N.B., Jurcevic M., Klarin B., Nizetic S. // Arch. Thermodyn. 2023. V. 44. № 3. P. 269–300.
<https://doi.org/10.24425/ather.2023.147547>
27. Yasui M., Arakawa M. Mechanical strength and flow properties of ice-silicate mixture depending on the silicate contents and the silicate particle sizes. In: Proc. of the 11th International conference on the physics and chemistry of ice. Kuhs W.F. (ed.). (2006, July 23–28, Bremenhaven, Germany). RSC Publishing, Cambridge, 2007. P. 649–657.
28. Miedaner M.M., Huthwelker T., Enzmann F., Kersten M., Stampanoni M., Ammann M. X-Ray tomographic characterization of impurities in polycrystalline ice. In: Proc. of the 11th International conference on the physics and chemistry of ice. Kuhs W.F. (ed.). (2006, July 23–28, Bremenhaven, Germany). RSC Publishing, Cambridge, 2007. P. 399–407.
29. Buznik V.M., Goncharova G.Yu., Grinevich D.V., Nuzhny G.A., Razomasov N.D., Turalin D.O. // Cold Regions Sci. Technol. 2022. V. 196. e103490.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103490>
30. Vasiliev N.K. // Cold Regions Sci. Technol. 1993. V. 21. № 2. P. 195–199.
[https://doi.org/10.1016/0165-232X\(93\)90007-U](https://doi.org/10.1016/0165-232X(93)90007-U)
31. Karpushko M.O., Bartolomei I.L., Karpushko E.N., Zhidelev A.V., Trapeznikov A.A. // Materi. Sci. Forum. 2020. V. 992. № 2. 118–123.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.118>
32. Tahmoorian F., Nemati S., Soleimani A. // Eng. Solid Mechanics. 2020. V. 8. № 1. P. 49–62.
<https://doi.org/10.5267/j.esm.2019.8.005>
33. Li J.H., Wei Z., Wu C. // Mater. Design. 2015. V. 67. № 1. P. 464–468.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.040>
34. Cruz P.J.S., Belis J. Compressive strength of ice and cellulose-ice composite. In: Structures and architecture: Beyond their limits. Crus P.J.S. (ed.) Taylor & Francis, London, 2016. P. 348–355.
35. Abhishek A.A.B., Yogesh G., Zope M.T. // J. Emerging Technol. Innovative Res. 2019. V. 6. № 2. P. 53–56.
<http://www.jetir.org/papers/JETIRAE06011.pdf>
36. Pronk A., Mistur M., Li Q., Liu X., Blok R., Liu R., Wu Y., Luo P., Dong Y. // Structures. 2019. V. 18. P. 117–127.
<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2019.01.020>
37. Mayer D. Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications. 2nd edn. New York: Wiley-VCH, 1999. 528 p.
38. Klemm D., Cranston E.D., Fischer D., Gama M., Kedzior S.A., Kralisch D., Kramer F., Kondo T., Lindström T., Nietzsche S., Petzold-Welcke K., Rauchfuss F. // Mater. Today. 2018. V. 21. № 7. P. 720–748.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>
39. Thomas B., Raj M.C., Athira K.B., Rubiyah M.H., Joy J., Moores A., Drisko G.L., Sanchez C. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 24. P. 11575–11625.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>
40. Jarvis M.C. // Cellulose. 2023. V. 30. № 2. P. 667–687.
<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04954-3>
41. Li T., Zhao Y., Zhong Q., Wu T. // Biomacromolecules. 2019. V. 20. № 4. P. 1667–1674.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00027>
42. Li T., Zhong Q., Zhao B., Lenaghan S., Wang S., Wu T. // Carbohyd. Polym. 2020. V. 234. e115863.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115863>
43. Golovin Yu.I., Samodurov A.A., Tyurin A.I., Rodaev V.V., Golovin D.Yu., Vasyukov V.M., Razlivalova S.S., Buznik V.M. // J. Composite Sci. 2023. V. 7. e304.
<https://doi.org/10.3390/jcs7080304>
44. Balalakshmi C., Yoganathan P. R. S., Tharini K., Anand A.V., Murugaesan A., Jaabir M., Sivakamavalli J. Nanocelluloses toxicological and environmental impacts. In: Handbook of nanocelluloses. Classification, properties, fabrication, and emerging applications. Barhoum A. (ed.). Springer, Cham, 2022. P. 35–49.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-89621-8_6
45. Ventura C., Marques C., Cadete J., Vilar M., Pedroso J.F.S., Pinto F., Fernandes S.N., da Rosa R.R., Godinho M.H., Ferreira P.J.T., Louro H., Silva M.J. // J. Xenobiotics. 2022. V. 12. № 2. P. 91–108.
<https://doi.org/10.3390/jox12020009>
46. Nechyporchuk O., Belgacem M.N., Bras J. // Ind. Crops Products. 2016. V. 93. № 1. P. 2–25.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
47. Tang Y.M., Yang H., Vignolini S. // Adv. Sustainable Syst. 2022. V. 6. e2100100.
<https://doi.org/10.1002/adstu.202100100>
48. Khlebnikov O.N., Silantev V.E., Shchipunov Yu.A. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 214–215.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.036>
49. Postnova I., Khlebnikov O., Silant'ev V., Shchipunov Yu. // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 11. P. 1755–1771.
<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0706>
50. Verdonotti L., Stanzione M., Khlebnikov O., Silant'ev V., Postnova I., Lavorgna M., Shchipunov Y. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. e1800372.
<https://doi.org/10.1002/macp.201800372>
51. Хлебников О.Н., Постнова И.В., Chen L.J., Шипунов Ю.А. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 4. С. 488–500.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220040047>
52. Kistler S.S. // J. Phys. Chem. 1931. V. 36. № 1. P. 52–64.
<https://doi.org/10.1021/j150331a003>

53. *Zhang W., Zhang Y., Lu C., Deng Y.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 23. P. 11642–11650.
<https://doi.org/10.1039/C2JM30688C>
54. *Kim C.H., Youn H.J., Lee H.L.* // *Cellulose.* 2015. V. 22. № 6. P. 3715–3724.
<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0745-5>
55. *Sun Y., Chu Y.L., Wu W.B., Xiao H.N.* // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 255. e117489.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117489>
56. *Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.* Comprehensive cellulose chemistry. Fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
57. *Nimz H.H., Schmitt U., Schwab E., Wittmann O., Wolf F.* Wood. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH: Heidelberg, 2012. P. 453–505.
58. *Patt R., Kordsachia O., Suttinger R., Ohtani Y., Hoesch J.F., Ehrler P., Eichinger R., Holik H., Hamm U., Rohmann M. E., Mummenhoff P., Petermann E., Miller R.F., Frank D., Wilken R., Baumgarten H.L., Rentrop G.-H.* Paper and pulp. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-VCH: Heidelberg, 2007. P. 1–157.
59. *Скатова А.В., Сарин С.А., Щипунов Ю.А.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 3. С. 377–385.
<https://doi.org/10.31857/S002329122003012X>
60. *Shchipunov Yu.A., Supolova Y.I.* Procedure for biopolymer hydrogel production. Patent RU 2743941. 2020.
61. *Postnova I., Sarin S., Zinchenko A., Shchipunov Yu.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. V. 4. № 1. P. 663–671.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01585>
62. *Щипунов Ю.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 5. С. 654–662.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X12050092>
63. *De France K.J., Hoare T., Cranston E.D.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 11. P. 4609–4631.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>
64. *Chen Y.M., Zhang L., Yang Y., Pang B., Xu W.H., Duan G.G., Jiang S.H., Zhang K.* // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. e2005569.
<https://doi.org/10.1002/adma.202005569>
65. *Zhang H.* Ice templating and freeze-drying for porous materials and their applications. Wiley-VCH: Weinheim, 2018. 376 p.
66. *Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A.* // *Energy Buildings.* 2011. V. 43. № 4. P. 761–769.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.012>
67. *Maleki H., Durães L., Portugal A.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 385. P. 55–74.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017>
68. *Schlund E.M.* // *Acta Metall. Mater.* 1990. V. 38. № 10. P. 1963–1976.
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90308-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90308-4)
69. *Callister W.D.* Materials science and engineering: An Introduction. Wiley: York, PA, 2007.
70. *Chen W.S., Yu H.P., Li Q., Liu Y.X., Li J.* // *Soft Matter.* 2011. V. 7. № 21. P. 10360–10368.
<https://doi.org/10.1039/c1sm06179h>
71. *Ratke L.* Monoliths and fibrous cellulose aerogels. In: Aerogels handbook. Aegeerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. (eds.) New York, Springer, 2011. P. 173–190.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_9
72. *Habibi Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 5. P. 1519–1542.
<https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
73. *Rol F., Belgacem M.N., Gandini A., Bras J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 88. № 241–264.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>
74. *Patil T.V., Patel D.K., Dutta S.D., Ganguly K., Santara T.S., Lim K.-T.* // *Bioactive Mater.* 2022. V. 9. № 1. P. 566–589.
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.07.006>
75. *Heinze T., Liebert T.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 11. P. 1689–1762.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00022-3)
76. *Gericke M., Trygg J., Fardim P.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 7. P. 4812–4836.
<https://doi.org/10.1021/cr300242j>
77. *Yang Y., Lu Y.-T., Zeng K., Heinze T., Groth T., Zhang K.* // *Adv. Mater.* 2020. V. 33. № 28. e2000717.
<https://doi.org/10.1002/adma.202000717>
78. *Boury B., Plumejeau S.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. № 1. P. 72–88.
<https://doi.org/10.1039/c4gc00957f>
79. *Shchipunov Yu., Postnova I.* // *Adv. Func. Mater.* 2018. V. 28. № 27. e1705042.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201705042>
80. *Xue Y., Mou Z., Xiao H.* // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 39. P. 14758–14781.
<https://doi.org/10.1039/c7nr04994c>
81. *Heldt H.-W., Piechulla B.* Plant Biochemistry. London: Academic Press, 2011.

ICE REINFORCED WITH AEROGELS FROM NANO/MICROFIBRILLATED CELLULOSE

Academician of the RAS V. M. Buznik^a, I. V. Postnova^b, O. N. Khlebnikov^b, A. A. Samodurov^a,
V. V. Rodaev^a, Corresponding Member of the RAS Yu. A. Shchipunov^{b, #}

^aInstitute “Nanotechnology and Nanomaterials”, G.R. Derzhavin Tambov State University,
392000 Tambov, Russian Federation

^bInstitute of Chemistry, Far-East Department, Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russian Federation
#E-mail: YAS@ich.dvo.ru

The fragility of ice limits its use as construction material, the road and crossings base in winter period in hard-to-reach northern regions. To strengthen it, various dispersed additives are introduced. However, the approaches proposed to date are labor-intensive, dispersions settle and can be poorly wetted. Here we suggest to strength ice using nano/microfibrillar cellulose aerogels. Their advantages over currently used materials include low specific gravity (0.1–0.001 g cm⁻³), large volume (up to 99 vol. %) of interconnected pores, hydrophilicity and biodegradability. The ice nanocomposites were formed in one step by simple impregnation of aerogels with water and subsequent freezing. The volume of the ice matrix included a homogeneous three-dimensional network of intertwined nano/microfibrils. The enhancement of the mechanical strength of ice by aerogels was due to a change in the mechanism of failure from brittle to plastic. Unlike ice, the composites did not undergo a breakdown into pieces after reaching yield stress. The three-dimensional network of nano/microfibrils of cellulose prevented the formation and development of macrocracks, which are associated with the rapid breaking of ice. Destruction occurred through a gradually increasing number of microcracks.

Keywords: nanocellulose, aerogel, ice, nanocomposite