

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БАЛТИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ИММАНУИЛА КАНТА»**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**На правах рукописи**

**БОГАЙЧУК АЛЕКСАНДР ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ВРЕМЕН СПИН-СПИНОВОЙ И  
ЭФФЕКТИВНОЙ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ И АППАРАТНЫЙ  
КОМПЛЕКС ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

**2.2.8 – Методы и приборы контроля и диагностики материалов,  
изделий, веществ и природной среды**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор физико-математических  
наук, доцент  
Куприянова Галина Сергеевна**

**Казань - 2023**

ОГЛАВЛЕНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЛАБОПОЛЬНОЙ $^1\text{H}$ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ .....	13
1.1. Методы анализа и контроля качества полимеров .....	13
1.1.1. Механические методы анализа полимеров .....	14
1.1.2. Морфологический анализ полимеров.....	15
1.1.3. Методы химического анализа.....	18
1.2. ЯМР-релаксометрия. Экспериментальные методики и алгоритмы обработки данных .....	25
1.2.1. Времена релаксации и влияние движения спинов .....	25
1.2.2. Экспериментальные методики измерения времен релаксации ЯМР.....	29
1.2.3. Алгоритмы обработки релаксационных кривых .....	39
1.2.4. Корреляционные методы .....	42
1.3. Портативные релаксометры и магнитные системы .....	45
1.3.1. Параметры оценки ЯМР-приборов .....	45
1.3.2. История развития портативных релаксометров .....	46
1.3.3. Магнитная система на основе сборки Хальбаха.....	49
1.4. Применение слабополюной ЯМР-релаксометрии в полимерной промышленности.....	51
1.5. Выводы по главе 1 .....	60
2. ОБОРУДОВАНИЕ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТА.....	63
2.1. Система генерации РЧ импульсов и регистрации сигнала .....	64

2.2. Программное обеспечение .....	66
2.3. Магнитная система .....	67
2.3.1. Магнитная система на основе сверхпроводящего магнита с криостатом .....	67
2.3.2. Компактная низкополевая магнитная система на основе сборки Хальбаха .....	72
2.3.3. Конфигурация магнитов в сборке Хальбаха с учетом дефектов магнитных стержней .....	75
2.4. Выводы по главе 2 .....	86
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ СЛАБОПОЛЬНОЙ <sup>1</sup> H ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАТНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА .....	89
3.1. Моделирование распределений времен релаксации .....	90
3.2. Применение одномерного разложения на примере исследования деградации полимеров .....	93
3.3. Исследования температурных переходов промышленного поливинилхлорида .....	97
3.3.1. Корреляционный метод $T_1$ - $T_2^*$ .....	98
3.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	101
3.3.3. Корреляционный метод $T_2$ - $T_{2\phi}$ .....	103
3.4. Применение корреляционного метода $T_2$ - $T_{2\phi}$ для разделения сигналов от многокомпонентной системы твердых полимеров.....	107
3.5. Выводы по главе 3 .....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	112
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА .....	116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	118

ПРИЛОЖЕНИЕ. КОД ДВУМЕРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ОБРАБОТКИ ДЛЯ $T_1-T_2$ .....	141
---	-----

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности:**

В настоящее время полимеры имеют большое практическое значение, благодаря низкой стоимости и уникальным физическим свойствам, таким как вязкоупругость, ударная вязкость и способность образовывать кристаллические, полукристаллические или эластичные материалы [1]. Они используются во многих отраслях, от производства упаковки до автомобилестроения и здравоохранения [2]. Принципиально важно понимать поведение материалов, соотнося микроскопические свойства с их макроскопическими характеристиками. Например, для улучшения конечных продуктов производства, влияя либо на химический состав полимера, либо на технологические процессы при их производстве, а также для анализа деградации материалов на месте эксплуатации без их дополнительного разрушения. Однако существующие стандартные методы морфологического и механического анализа полимеров предполагают либо исследование только поверхности [3,4] с сохранением самого материала, либо объема изделия [5–7], но с его разрушением в ходе исследования. Также большая часть этих методов имеет привязку к лабораторному использованию, что затрудняет анализ непосредственно на месте эксплуатации изделия. Следовательно, возникает необходимость в методах контроля «текущего состояния» материалов и в производственном процессе, без разрушающего воздействия в ходе анализа.

В качестве такого инструмента может выступать релаксометрия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), так как она удовлетворяет условиям портативности и сохранения материала в ходе исследования. На сегодняшний день имеется значительное число работ, показывающих хорошую корреляцию экспериментальных данных, полученных методом ЯМР, с полученными более традиционными методами механического и химического анализа [8]. Однако

из-за сложности разделения и последующей интерпретации сигналов многокомпонентной системы в настоящее время ЯМР-релаксометрия применяется, в основном, как качественный метод анализа в предположении упрощенной однокомпонентной системы или для наблюдения существенных и необратимых изменений в системе (например, изменение агрегатного состояния вещества или его разрушение под воздействием агрессивной среды).

Применение современных методов обработки данных, например, обратного преобразования Лапласа, к экспериментальным результатам ЯМР-релаксометрии позволяет выделять различные компоненты сигнала [9]. Это, в частности, позволяет получать корреляцию между распределением времен релаксации протонов в полимерах и такими параметрами как плотность сшивки, температура стеклования и т.д. [10,11]. Также времена ядерной магнитной релаксации оказываются чувствительными к химическому составу образца, позволяя разделять различные компоненты системы и/или отслеживать химические реакции.

Таким образом, несмотря на уже существенные достижения ЯМР-релаксометрии в исследовании твердотельных полимеров, применение новых методов обработки данных, а также разработка новых экспериментальных методов может позволить повысить информативность получаемых результатов для оценки воздействия деструктивных факторов на исследуемые образцы.

#### **Методология и методы исследования:**

Объектом исследования является метод релаксометрии ядерного магнитного резонанса при исследовании твердотельных полимеров.

Предметами исследования являются аппаратные комплексы, программные решения и экспериментальные методы релаксометрии ядерного магнитного резонанса твердого тела.

**Целью работы является** разработка экспериментальных методов и аппаратных решений ЯМР-релаксометрии для анализа полимерных твердотельных материалов.

В соответствии с целью было необходимо решить следующие **задачи**:

- Разработка и создание аппаратного комплекса для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии.
- Разработка и создание компактной магнитной системы для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии в твердом теле.
- Разработка новых экспериментальных методов ЯМР-релаксометрии, с целью повышения информативности получаемых результатов.
- Апробация существующих и разработка новых методов обработки экспериментальных данных для исследования полимеров.
- Апробация разработанных методов на образцах твердотельных полимеров.

**Методы исследования:**

Для решения поставленных задач использовались методы математического анализа и математического моделирования магнитных полей, а также метод ядерного магнитного резонанса.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Разработан, реализован и испытан новый аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц и цифровым квадратурным детектированием сигнала.
2. Разработан и реализован новый способ улучшения однородности магнитного поля в сборке Хальбаха из постоянных магнитов за счет учета неидеальности магнитных материалов, без создания систем дополнительной подстройки поля или шиммирующих магнитных полей.

3. Разработан и экспериментально реализован новый корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$ .

**Теоретическая значимость:**

В диссертационной работе проведены математические моделирования магнитных полей в магнитных системах, собранных из постоянных магнитов. Представлены теоретические оценки влияния производственных дефектов постоянных магнитов на однородность магнитного поля внутри магнитной сборки Хальбаха.

**Практическая значимость:**

Разработанный аппаратный комплекс, магнитная сборка Хальбаха, а также методика подбора конфигурации магнитов с учетом неидеальности материалов с целью достижения наилучшей возможной однородности магнитного поля внутри сборки Хальбаха могут быть востребованы для развития новых или уже существующих технологий и наукоёмких производств, например, таких как производство малогабаритных ЯМР-релаксометров.

Разработанный экспериментальный метод корреляционной оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  может быть использован для получения дополнительной информации об исследуемых образцах методами ЯМР-релаксометрии твердого тела.

Представленный в работе код обратного преобразования Лапласа для обработки данных от двумерных корреляционных экспериментов ЯМР-релаксометрии на основе программы RILT может быть использован в исследованиях широкого спектра образцов методами ЯМР.

**Степень достоверности и апробация работы:**

Все разработанные приборные модули и приборы в целом были калиброваны с использованием сертифицированного измерительного оборудования.



Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается их повторяемостью, а также согласованием результатов со сторонними методами анализа и данными, опубликованными другими научными группами.

Основные результаты работы докладывались на различных международных конференциях: International conference Modern Development of Magnetic Resonance 2020 (Казань, 2020), International conference Modern Development of Magnetic Resonance 2021 (Казань, 2021), 19th International School-Conference Magnetic Resonance and its Applications, (Санкт-Петербург, 2022) а также на итоговых конференциях Казанского (Приволжского) Федерального Университета.

**Публикации:** Основное содержание работы отражено в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, получен 1 патент на изобретение. Результаты работы были представлены на 4 международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

**Личный вклад автора:**

Экспериментальные данные по исследованию влияния разрушающих факторов, таких как ультрафиолетовое излучение, воздействие озона и деформации растяжением на времена ЯМР релаксации различных твердотельных полимерных материалов, а также разработка импульсной последовательности  $T_2-T_{2\text{эф}}$  были выполнены в НИЛ магнитно-резонансных методов исследования вещества Физико-Технического Института Балтийского Федерального Университета имени И. Канта.

В НИЛ МРС и КЭ им. С.А. Альтшулера Института Физики Казанского (Приволжского) Федерального Университета были получены экспериментальные данные с применением корреляционных методов ЯМР-релаксометрии и произведен аппаратный комплекс, представленные в работе.

В представленном аппаратном комплексе автором был реализован блок формирования импульсов и регистрации сигнала, разработана и реализована магнитная сборка Хальбаха. Произведена основная часть моделирования и анализ полученных данных для методики улучшения однородности магнитного поля внутри магнитной сборки Хальбаха с учетом неидеальности магнитных материалов, а также произведены экспериментальные измерения и апробация методики.

Автором был предложен и реализован экспериментальный корреляционный метод  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  для ЯМР-релаксометрии твердого тела.

Непосредственно автором были проведены все экспериментальные измерения, выполненные методами ЯМР, а также обработка полученных данных методами обратного преобразования Лапласа. Произведены анализ и интерпретация данных, полученных из корреляционных экспериментов ЯМР.

**На защиту выносятся:**

1. Аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц и цифровым квадратурным детектированием сигнала.

2. Конструкция магнитной сборки Хальбаха (размерами  $40 \times 40 \times 102$  мм<sup>3</sup> и весом 0,6 кг) на основе 8 постоянных магнитов в виде параллелепипедов с квадратным сечением с экспериментальными значениями магнитного поля в рабочей области цилиндрической формы диаметром 4 мм и высотой 10 мм: среднее значение магнитного поля 598 мТл, а ширина его распределения на полувысоте от максимума составила 227 млн.д..

3. Методика экспериментальной подборки конфигурации постоянных магнитов в магнитной сборке Хальбаха с учетом неидеальности материалов с целью достижения наилучшей возможной однородности магнитного поля.

4. Экспериментальный метод корреляционной оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$ .

5. Программа обработки данных двумерных корреляционных ЯМР-экспериментов на основе обратного преобразования Лапласа.

**Соответствие паспорту специальности:**

Диссертация соответствует пунктам паспорта специальности 2.2.8 – Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды:

п.1 Научное обоснование новых и совершенствование существующих методов, аппаратных средств и технологий контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующее повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды.

п.3 Разработка, внедрение, испытания методов и приборов контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующих повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды.

п.4 Разработка методического, математического, программного, технического, приборного обеспечения для систем технического контроля и диагностирования материалов, изделий, веществ и природной среды, экологического мониторинга природных и техногенных объектов, способствующих увеличению эксплуатационного ресурса изделий и повышению экологической безопасности окружающей среды.

**Структура и объем работы:**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций автора, списка используемой литературы из 221 наименования, приложения. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 3 таблицы.

В **первой главе** представлен обзор литературы по современным методам анализа полимеров, портативным релаксометрам, а также исследованиям полимеров методами ЯМР-релаксометрии.

Во **второй главе** представлен разработанный аппаратный комплекс ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц, а также магнитная система на основе сборки Хальбаха. Представлен способ улучшения однородности магнитного поля в сборке Хальбаха с учетом неидеальности материалов постоянных магнитов.

В **третьей главе** проанализирована возможность применения обратного преобразования Лапласа для исследования твердотельных полимеров методами слабopольной ЯМР-релаксометрии, а также влияние разрушающих факторов, таких как ультрафиолетовое излучение, воздействие озона и деформации растяжением на времена ЯМР релаксации различных твердотельных полимерных материалов: латекс, каучук и его производные. Представлен экспериментальный метод  $T_2-T_{2\text{эф}}$  для ЯМР-релаксометрии твердого тела, с помощью которого были охарактеризованы температурные переходы в образце поливинилхлорида, а также разделены сигналы от компонент смеси поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

В **заключении** представлены основные результаты диссертационной работы, а также рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

# 1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СЛАБОПОЛЬНОЙ $^1\text{H}$ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

## 1.1. Методы анализа и контроля качества полимеров

По методу анализа полимеров различают три стандартных типа анализа: механический, морфологический и химический [12].

Полимеры из-за их макромолекулярной структуры демонстрируют не только широкий диапазон различных физических свойств, но и их резкие изменения при достаточно небольших изменениях параметров окружающей среды, в частности температуры. При температурах существенно ниже температуры стеклования  $T_{ст}$  полимеры ведут себя как твердые тела, которые при достаточной деформации начинают подвергаться вязкопластической деформации. При температурах, близких к температуре стеклования, полимеры обычно демонстрируют эластичную реакцию на механическое воздействие.

Экспериментальное тестирование материала может проводиться по разным причинам. Наиболее распространенные причины – необходимость получения достаточной информации для калибровки моделей поведения материалов под различными воздействиями, а также контроль качества или характеристики определенных аспектов реакции материала или конструкции.

Программа экспериментальных испытаний для калибровки параметров модели поведения материала обычно состоит из нескольких отдельных экспериментов, каждый из которых проводится в определенном режиме нагрузки, с определенной историей приложенных напряжений/деформаций при данной температуре.

Другой аспект характеристики полимера связан с морфологией материала: изучение поверхности или изучение внутренней структуры

образца. Целью этих экспериментальных методов определения характеристик является зондирование или исследование различных параметров микроструктуры материала. Например, с помощью этих методов можно исследовать наличие микротрещин, степень кристалличности и тип кристаллической структуры.

Изучение полимеров методами химического анализа может быть очень полезным и информативным, например, при экспериментальных исследованиях усталости и разрушения материала. При механических повреждениях или разрушении полимерного продукта одним из часто проводимых исследований является проверка того, что полимер, который использовался в продукте, был правильного типа, и молекулярная структура полимера соответствовала заявленной. На эти вопросы могут ответить методы химического анализа.

### 1.1.1. Механические методы анализа полимеров

Наиболее распространенный метод экспериментальной характеристики механического отклика полимера включает механическое нагружение полимерного компонента или испытательного образца и измерение результирующей силы и реакции смещения. Это можно сделать различными способами [13-29].

Один из основных механических тестов — возможно, даже самый важный тест реакции полимера на механическое воздействие — это тест, предназначенный для определения реакции на напряжение-деформацию данного полимера. Реакция на напряжение-деформацию будет определять характеристики деформации полимера в его предполагаемом применении и, следовательно, является ключевым исследованием для количественной оценки не только деформационного поведения, но также сопротивления усталости и разрушению [30]. Сложность применения названных методов в

случае полимеров заключается в том, что реакция на напряжение во время индуцированной деформации сильно зависит от материала, приложенной скорости деформации и температуры. Все эти факторы играют важную роль при разработке или выборе механических испытаний полимеров [31–33]. В частности, температура проведения эксперимента оказывает сильнейшее влияние на все аспекты механической реакции полимеров [34]. Так, например, один из способов механического анализа полимера – это определение зависимости модуля Юнга от температуры.

Для примера рассмотрим образец полиэтилентерефталата (ПЭТ) – его температура стеклования составляет около 70 °С (343 К), а температура плавления составляет около 250 °С (523 К). По этой причине, при комнатной температуре (300 К) барьер термической активации для вязкоупругого и вязкопластического потока во многих обычных применениях ПЭТ невелик, что приводит к сложной макроскопической реакции при воздействии внешних нагрузок [35].

В широком смысле реакцию полимеров на напряжение-деформацию можно разделить на три различные категории в зависимости от температурного диапазона и структуры полимера: деформация эластомеров и термопластичных эластомеров (ТПЭ); деформация термопластов ниже температуры стеклования; деформация сильно сшитых терморезистивных материалов.

### 1.1.2. Морфологический анализ полимеров

К методам морфологического анализа поверхности полимера относят различные типы микроскопии: оптическая, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3,4].

К методам морфологического анализа внутренней структуры относят дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [5],

просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую просвечивающую электронную микроскопию (СПЭМ) [6], рентгеновскую дифрактометрию [7].

Оптическая микроскопия является надежным методом неинвазивной многоцветной визуализации и определения характеристик поверхности *in situ*, но для нее существует дифракционный предел для используемой длины волны света ( $\sim 200$  нм), ограничивающий разрешение и применимость данного метода.

Электронная микроскопия, а именно сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, предоставляет мощный набор инструментов для определения структуры и морфологии полимеров на поверхности. СЭМ может предоставить трехмерную многофазную морфологическую информацию о дефектах поверхности материала с точностью до нескольких нанометров, что в сочетании с использованием волнодисперсионной и/или энергодисперсионной рентгеновских приставок может дать дополнительную информацию еще и о химическом составе поверхности [36,37]. И ПЭМ, и СПЭМ обеспечивают подробную двумерную (2D) информацию с пространственным разрешением в несколько ангстрем [38,39]. Атомно-силовая микроскопия может быть использована для прямого изучения топологии поверхности и межмолекулярных сил, для оценки таких параметров как энтропийная эластичность и удлинение одиночных полимерных цепей с вертикальным разрешением  $\sim 0,1$  нм [40–42]. Данный метод также предоставляет морфологическую информацию. Магнитно-резонансная томография (МРТ), хотя в основном используется в клинических исследованиях и диагностике, может применяться для изучения структурных особенностей, а также динамического движения как отдельных фрагментов молекулярной цепи, так и диффузии всей цепи полимеров. Поскольку МРТ



является неинвазивным и неразрушающим методом, он позволяет отслеживать процессы внутри полимеров *in situ* [43,44].

Несмотря на широкое использование этих методов в исследованиях полимеров, каждый из них имеет свои ограничения. Электронная микроскопия, например, дает недостаточно подробную информацию об аморфной фазе в образце ввиду сжигания поверхности образца в ходе сканирования [45]. Повышение напряжения электронного луча ПЭМ может улучшить глубину проникновения в образце, но при этом ухудшаются контрастность изображения и разрешение в дополнение к ускорению деградации образца. Следовательно, ПЭМ подходит только для образцов толщиной менее 1 мкм. Еще одним недостатком электронной микроскопии, в отличие от оптической микроскопии, является создание монохромных изображений, что затрудняет различение нескольких компонентов на одном образце. Также методы электронной микроскопии сталкиваются с проблемой низкого контраста, поскольку полимеры состоят в основном из элементов с низкой атомной массой. И для электронной микроскопии, и для АСМ исследования *in situ* затруднены, поскольку они требуют повреждающей подготовки образцов с использованием вакуумирования или сушки [46]. МРТ может отслеживать динамику изменений в образце из-за своего высокого временного разрешения, но с довольно ограниченным пространственным разрешением, например, в работе [47] представлен томограф с магнитным полем 7 Тл и пространственным разрешением порядка 0,5 мм.

Дифференциальная сканирующая калориметрия — широко используемый метод анализа тепловых переходов в полимерах и других материалах [48]. ДСК представляет собой термоаналитический метод, в котором измеряется зависимость теплоемкости объекта от температуры в ходе нагрева и/или охлаждения. Таким образом, он представляет информацию о температурах, при которых происходят фазовые переходы в образце.

В экспериментальной установке ДСК для исследования полимеров происходит нагрев исследуемого и эталонного образцов с заданной скоростью и измеряется дифференциальный тепловой поток, необходимый для поддержания той же температуры образца, что и в эталонном образце. Таким образом, очевидны недостатки данного метода – температурные воздействия на образец, а также необходимость наличия эталонного образца для сравнения.

Рентгеновская дифракция — важный инструмент для изучения как аморфных, так и полукристаллических полимеров [7,49]. Его можно использовать для анализа многих характеристик микроструктуры материала: параметров кристаллической решётки и дефектов в ней, кристаллографической ориентации и степени кристалличности.

Если длина волны падающего пучка рентгеновских лучей составляет порядка  $1 \text{ \AA}$ , его прохождение через атомные слои кристаллов в образце вызывает явление дифракции рентгеновских лучей, специфика которой обусловлена структурой кристалла: его составом, расположением атомов и параметрами кристаллической решетки [50,51]. Рентгеновская дифракция описывается законом Вульфа-Брэгга, в котором разница пройденных расстояний рентгеновских лучей, падающих на соседние слои, кратна длине падающей волны ( $n\lambda$ ) и определяется как:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (1.1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними слоями кристаллической решетки,  $\theta$  – угол падения дифрагированных лучей. В результате измерения записывается рентгенограмма в виде зависимости интегральной интенсивности дифракционного рефлекса ( $n\lambda$ ) от угла  $2\theta$ .

### 1.1.3. Методы химического анализа

Большинство методов химического анализа образцов (химического состава и количественное определение его компонент) основаны на

спектроскопии: инфракрасная, оптическая, рентгеновская, ультрафиолетовая, ЯМР высокого разрешения и т.д. Все спектроскопические методы используются для идентификации веществ, молекул, структур, атомов по спектру поглощения или излучения. Различные методы классифицируются в зависимости от измеряемой или вычисляемой физической величины.

Спектроскопия часто используется в сочетании с хроматографией, которая представляет собой широкий спектр физических методов, используемых для разложения на монокомпоненты и/или анализа сложных смесей. Подлежащие разделению компоненты смеси распределяются между двумя фазами: слоем неподвижной фазы и подвижной фазой, которая просачивается через неподвижный слой.

Обычно в спектрометрах с частотной разверткой образец подвергается воздействию электромагнитного излучения и отслеживается соответствующая интенсивность прошедшего или поглощенного излучения. Частота излучения варьируется в желаемом диапазоне, а отклик отображается как функция энергии (или частоты) излучения/поглощения. На определенных резонансных частотах, характерных для конкретного образца, излучение поглощается, приводя к серии пиков в спектре, которые затем можно использовать для идентификации образца.

В спектроскопии с преобразованием Фурье образец подвергается воздействию одиночного импульса излучения. Результирующий сигнал, называемый спадом свободной индукции (ССИ), содержит быстро затухающий сигнал в диапазоне широкого спектра частот. Из-за эффекта резонанса в образце определенные резонансные частоты будут доминировать в сигнале и, применяя преобразование Фурье к сигналу отклика, можно рассчитать частотный спектр. Используя этот подход, спектрометр с преобразованием Фурье может производить спектр того же типа, что и спектрометр с частотной разверткой, но за значительно более короткое время.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) — это аналитический метод, используемый для идентификации органических (и в некоторых случаях неорганических) материалов, включая полимерные соединения. Этот метод позволяет измерять поглощение исследуемым материалом различных длин волн света инфракрасного диапазона. Инфракрасные полосы поглощения идентифицируют определенные молекулярные компоненты и структуры. Фурье-ИКС более чувствительна и требует значительно меньшего времени измерения, чем более традиционные методы инфракрасной спектроскопии.

Для инфракрасной спектроскопии полосы поглощения в диапазоне волновых чисел (частот)  $4000\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  типичны для общих функциональных групп, например  $\text{-OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N-H}$  и  $\text{CH}_3$ . Эту область волновых чисел часто называют областью отпечатка пальца. Полосы поглощения в этой области обычно возникают из-за внутримолекулярных явлений (электронные эффекты, дипольное и трансаннулярное взаимодействие, внутримолекулярная водородная связь и т.д.), и сильно зависят от материала. Специфика этих полос позволяет выполнять компьютеризированный поиск данных в справочных библиотеках для идентификации материала. Фурье-ИКС может использоваться для определения химической структуры практически любого полимера и, возможно, является самым мощным инструментом для определения типов химических связей (функциональных групп).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия — это метод химического микроанализа, который обычно выполняется в сочетании со сканирующей электронной микроскопией. В данном спектроскопическом методе регистрируются рентгеновское излучение, испускаемое образцом во время бомбардировки электронным лучом. Данный метод используется для характеристики элементного состава анализируемого участка образца в микро- или нано-масштабе.

В СЭМ электронный луч сканирует поверхность образца и генерирует рентгеновскую флуоресценцию атомов на своем пути. Детектор рентгеновского излучения энергодисперсионного рентгеновского спектрометра измеряет интенсивность испускаемых рентгеновских лучей в зависимости от их энергии. Энергия рентгеновского излучения характерна для химического элемента, из которого испускается рентгеновское излучение.

С помощью измерения энергии рентгеновских лучей, испускаемых из области, возбуждаемой электронным пучком, можно определить элементы, присутствующие в образце. Этот режим работы называется качественным анализом, поскольку определяются только типы элементов в образце. Частота обнаружения этих характерных рентгеновских лучей также может использоваться для оценки количества присутствующих элементов. Этот режим называется количественным анализом. Если электронный луч сканирует различные области образца, то с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии также можно получать рентгеновские карты, показывающие пространственное распределение элементов в образце.

Рамановская спектроскопия — это спектроскопический метод, используемый для изучения колебательных, вращательных и других низкочастотных мод в движении молекул. Он основан на неупругом рассеянии или комбинационном рассеянии монохроматического света, обычно излучаемого лазером в видимом, ближнем инфракрасном или ближнем ультрафиолетовом диапазоне длин волн.

Когда свет рассеивается молекулой, большинство фотонов рассеиваются упруго. Рассеянные фотоны имеют ту же энергию (частоту) и, следовательно, длину волны, что и падающие фотоны. Однако небольшая часть света (примерно 1 из 10<sup>7</sup> фотонов) рассеивается на оптических частотах, отличных от частоты падающих фотонов. Процесс, приводящий к такому неупругому рассеянию, называется рамановским рассеянием. Рамановское рассеяние может происходить при изменении колебательной, вращательной или

электронной энергии молекулы. Химический анализ полимеров в первую очередь сосредоточен на эффекте колебательного комбинационного рассеяния.

Обычно образец освещается лазерным лучом. Свет от освещенного пятна собирается линзой и проходит через монохроматор. Длины волн, близкие к линии возбуждения (из-за упругого рэлеевского рассеяния), отфильтровываются, а излучения на длинах волн в определенном спектральном окне, отдаленном от линии возбуждения, регистрируются на детекторе.

Спонтанное комбинационное рассеяние света обычно очень слабое, и в результате основная техническая сложность в рамановской спектроскопии заключается в отделении слабого неупруго рассеянного света от интенсивного рэлеевского рассеянного лазерного света. Рамановские спектрометры обычно используют голографические дифракционные решетки и несколько ступеней дисперсии для достижения высокой степени подавления лазерного излучения. Для обнаружения рамановского рассеянного света используется фотоэлектронный умножитель со счетом фотонов или матрица прибора с зарядовой связью (ПЗС-камера).

Рамановская спектроскопия часто применяется для полимеров, поскольку информация о колебаниях очень специфична для химических связей в молекулах. Таким образом, она предоставляет экспериментальный след, по которому можно идентифицировать молекулу.

Эксклюзионная хроматография [16], также известная как гелепроникающая хроматография, представляет собой хроматографический метод, при котором молекулы исследуемого вещества разделяются в зависимости от их размера. Этот метод наиболее широко используется при анализе молекулярных масс (или молярных масс) полимеров.

В эксклюзионной хроматографии колонка диаметром 10 мм и длиной 500-1000 мм, обычно сделанная из стали, заполнена пористым материалом

(обычно кремнеземом или сшитым полистиролом). Растворитель пропускается через колонку со скоростью порядка 1 мл/мин и давлении 50-200 бар. Проба растворяется в том же растворителе, который проходит через колонку, а затем вводится в поток растворителя, проходящий через колонку. Детектор контролирует концентрацию вещества образца, выходящего из конца колонки. Внутри колонки молекулы разделяются на основании их гидродинамического объема (объема, который молекула занимает в разбавленном растворе). Для полимеров это разделение может сильно варьироваться в зависимости от конкретного растворителя и температуры. Изучая свойства полимеров в конкретных растворителях и калибруя каждую колонку с образцами известной молекулярной массы, можно получить относительное распределение молекулярных масс для данного образца полимера. Используя эти данные, можно рассчитать медианную и среднюю молекулярные массы, полидисперсность.

Внутри колонки происходит сортировка молекул по их возможности прохождения через поры различного размера в материале насадки. При создании колонки, она заполняется пористыми шариками с определенным размером пор, так что они наиболее точно разделяют молекулы с размерами, близкими к размеру пор. Когда молекула проходит через колонку, она проходит через ряд этих пористых областей. Если молекула может поместиться внутри поры, то она сорбируется туда и задерживается на некоторое время, после чего проходит дальше. Если молекула не может поместиться в пору, она продолжает следовать за потоком растворителя. По этой причине в колонке хроматографа молекулы большего размера достигнут конца колонки раньше, чем молекулы меньшего размера. Эффективный диапазон разделения молекул колонкой определяется размером пор насадки. Любые молекулы, размер которых превышает все поры в колонке, будут элюироваться вместе независимо от их размера. Точно так же любые

молекулы, которые могут поместиться во все поры упаковочного материала, будут элюироваться одновременно.

Единственной абсолютной мерой в эксклюзионной хроматографии является объем молекулы (гидродинамический объем), измерение которого имеет определенную погрешность. Взаимодействие между растворителем, упаковкой и/или образцом влияет на измерение, как и концентрация, из-за взаимодействия молекул образца друг с другом. Расчет молекулярной массы на основе этого размера молекулы вносит в систему еще больше ошибок. Эксклюзионная хроматография – полезный инструмент для определения молекулярной массы полимеров, но важно, чтобы колонка и приборы были правильно откалиброваны, чтобы результаты были достоверными.

Большинство из рассмотренных морфологических или химических методов анализа в настоящее время широко используются. В случае применяемых оптических методов надежность не гарантируется для неоднородных материалов, и они обычно требуют значительных усилий по калибровке. Хроматография требует обширного отбора проб и отнимает много времени, кроме того, это не совсем неинвазивный метод. Для неоднородных материалов необходимо проведение репрезентативной выборки.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) может отражать как структурные, так и конформационные изменения в соответствии со спектральными, диффузионными и релаксационными параметрами. ЯМР может быть ценной альтернативой широко используемым традиционным методам, поскольку он уникален в отношении химической селективности. Так как этот метод в данной диссертационной работе являлся основным для исследования полимеров, он будет более подробно рассмотрен в дальнейших главах.



## 1.2. ЯМР-релаксометрия. Экспериментальные методики и алгоритмы обработки данных

### 1.2.1. Времена релаксации и влияние движения спинов

Молекулярная динамика полимеров обычно характеризуется в ЯМР экспериментах по величине времен спин-решеточной  $T_1$ , спин-спиновой  $T_2$  и спин-решеточной во вращающейся системе координат  $T_{1\rho}$  релаксаций [8]. Впервые времена магнитной релаксации были введены Блохом формально для характеристики скорости изменения компонент ядерной намагниченности.

Атомные ядра с нечетным количеством протонов и/или нейтронов имеют магнитный момент  $\vec{\mu}$ . Для описания системы может быть введена суммарная макроскопическая намагниченность системы  $\vec{M}$  как сумма всех ядерных магнитных моментов. Тогда уравнение движения для  $\vec{M}(M_x, M_y, M_z)$  в магнитном поле  $\vec{B}(B_x, B_y, B_z)$  можно записать в виде:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma[\vec{M} \times \vec{B}], \quad (1.2)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

Решение (1.18) может быть представлено в виде системы уравнений, с учетом включения в уравнения добавочных релаксационных членов, характеризующих взаимодействие внутри и вне системы [52]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[M_y B_z - M_z B_y] - \frac{M_x}{T_2}, \quad (1.3)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[M_z B_x - M_x B_z] - \frac{M_y}{T_2}, \quad (1.4)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[M_x B_y - M_y B_x] - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (1.5)$$

где  $\vec{M}_0(0, 0, M_0)$  – намагниченность системы в условиях термодинамического равновесия в магнитном поле  $\vec{B}_0(0, 0, B_0)$ .

Впервые теорию ядерной магнитной релаксации разработали Бломберген, Парселл и Паунд [53]. В дальнейшем она была развита

Вангснесом, Блохом и Рэдфилдом [54–58]. Согласно этой теории времена релаксации  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  для ансамбля одинаковых спинов  $1/2$ , связанных диполь-дипольным взаимодействием, представляются в виде [53,54,59–62]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{8} [J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)], \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{32} [J_0(0) + 10J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)], \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{32} [J_1(2\omega_1) + 10J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)], \quad (1.8)$$

где  $\omega_0 = \gamma B_0$  и  $\omega_1 = \gamma B_1$  – резонансные частоты в лабораторной (частота Ларморовской прецессии) и вращающейся системах координат,  $J_k$  – функции спектральной плотности, выражающиеся через функции автокорреляции  $F_k(\tau)$  путем Фурье-преобразования:

$$J_k(\omega_j) = \int_{-\infty}^{\infty} F_k(\tau) e^{i\omega_j\tau} d\tau, \quad (1.9)$$

$$F_k(\tau) = \langle \Phi_k(t) \Phi_k^*(t + \tau) \rangle, \quad (1.10)$$

где  $\Phi_0$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  в сферической системе координат определяются как:

$$\Phi_0 = (1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3, \quad (1.11.1)$$

$$\Phi_1 = \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} / r^3, \quad (1.11.2)$$

$$\Phi_2 = \sin^2 \theta e^{2i\varphi} / r^3. \quad (1.11.3)$$

Тогда функция  $F_k(\tau)$ , согласно (1.10), будет описывать вероятность изменения состояния молекулы за время  $\tau$ .

Приведенное выше рассмотрение применимо для так называемых быстрых движений спинов, когда выполняется условие  $\tau_c \omega_0 \ll 1$ , где  $\tau_c$  – время корреляции флуктуирующего магнитного поля, наведенного со стороны соседних спинов. Качественно время корреляции показывает, какое время требуется, прежде чем наведенное флуктуирующее поле изменит знак [63]. На практике время корреляции зависит от физических параметров системы, таких как температура или структура молекулы. Как правило, время корреляции уменьшается при нагреве образца, поскольку повышение температуры соответствует более быстрому движению молекул.

В случае броуновского изотропного вращательного движения спинов изменение времени корреляции  $\tau_c$  может быть описано законом Аррениуса [52]:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (1.12)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Тогда все функции корреляции  $F_k(\tau)$  примут экспоненциальный вид [64]:

$$F_k(\tau) = F_k(0)e^{t/\tau_c}. \quad (1.13)$$

В результате чего уравнения (1.6-1.8) можно записать в виде [53,54,59–62]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} \left[ \frac{\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (1.14)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{20r^6} \left[ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (1.15)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{20r^6} \left[ \frac{3\tau_c}{1+4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (1.16)$$

Для случая многоатомной жесткой молекулы:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \left[ \frac{\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (1.17)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \sigma^2 \left[ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (1.18)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{3} \sigma^2 \left[ \frac{3\tau_c}{1+4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (1.19)$$

где  $\sigma^2$  – второй момент резонансной линии ЯМР.

Однако уравнения (1.15) и (1.18) оказываются неприменимы для случая твердых тел. В работе Кубо [60] получено выражение для времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ :

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{\frac{4 \lg 2}{\pi}} \sigma^2 \operatorname{arctg} \frac{\pi \tau_c}{4 \lg 2 T_2}, \quad (1.20)$$

которое справедливо для медленных движений спинов  $\tau_c \omega_0 \gg 1$ .

На рисунке 1.1 приведены зависимости  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  и  $T_2$  от произведения частоты ларморовской прецессии  $\omega_0$  и времени корреляции  $\tau_c$  согласно уравнениям (1.17-1.19) для частот  $\omega_0 = 25$  МГц,  $\omega_l = 83,3$  кГц,  $\sigma^2 = 35,7 \cdot 10^9$  Гц<sup>2</sup>.

Определение времен ЯМР-релаксации может быть использовано для выделения различных динамических режимов внутри материала в зависимости от его структуры и морфологии. Так, например, время корреляции движения влияет на макроскопическое динамическое поведение, связанное с вязкоупругостью, механическим откликом и характеристиками обработки, которые являются основными параметрами, определяющими их применимость для тех или иных задач.

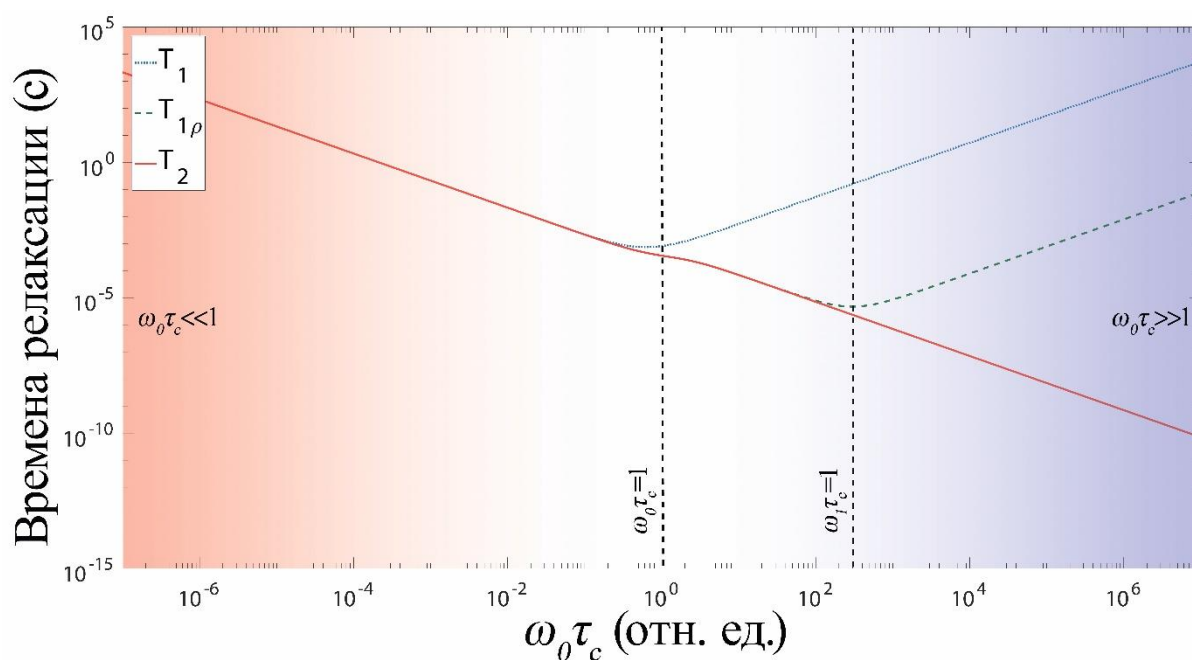


Рисунок 1.1 – Моделирование зависимости времен релаксации  $T_2$  (красная линия),  $T_{1\rho}$  (штриховая зеленая линия) и  $T_1$  (синяя линия) от произведения частоты Ларморовской прецессии  $\omega_0$  и времени корреляции  $\tau_c$  для изотропного вращательного движения при следующих параметрах:  $\omega_0 = 25$  МГц,  $\omega_l = 83,3$  кГц,  $\sigma^2 = 35,7 \cdot 10^9$  Гц<sup>2</sup>. Штриховыми черными линиями обозначены значения  $\omega_0 \tau_c = 1$  и  $\omega_l \tau_c = 1$

### 1.2.2. Экспериментальные методики измерения времен релаксации ЯМР

ЯМР в слабом поле может иметь некоторые специфические недостатки, связанные с неоднородностью магнитного поля, длительностью мертвого времени прибора и низким отношением сигнал/шум. Чтобы преодолеть их, традиционные импульсные последовательности для извлечения динамических параметров в сильном поле были адаптированы для применения в более низких полях.

Обычно для увеличения отношения сигнал/шум сигнал накапливают путем повторения эксперимента и суммирования результатов. Причем между каждым временем сканирования выжидается время, приблизительно равное  $5T_1$ , чтобы обеспечить полный возврат системы в состояние равновесия, при котором намагниченность выстраивается вдоль статического магнитного поля.

Рассмотрим основные экспериментальные методики измерения времен релаксации.

#### 1.2.2.1. Спин-решеточная релаксация

Время спин-решеточной (продольной) релаксации – это характерное время, которое описывает восстановление намагниченности вдоль оси направления статического поля. Поскольку данный эффект включает изменение полной энергии системы, данный процесс подразумевает обмен энергией между спиновой системой и решеткой. Это возможно, когда энергетический разрыв между высокоэнергетическими и низкоэнергетическими спиновыми состояниями перекрывается с колебательными и вращательными состояниями, связанными с движением атомов. Анализ релаксации  $T_1$  дает информацию о более быстрой

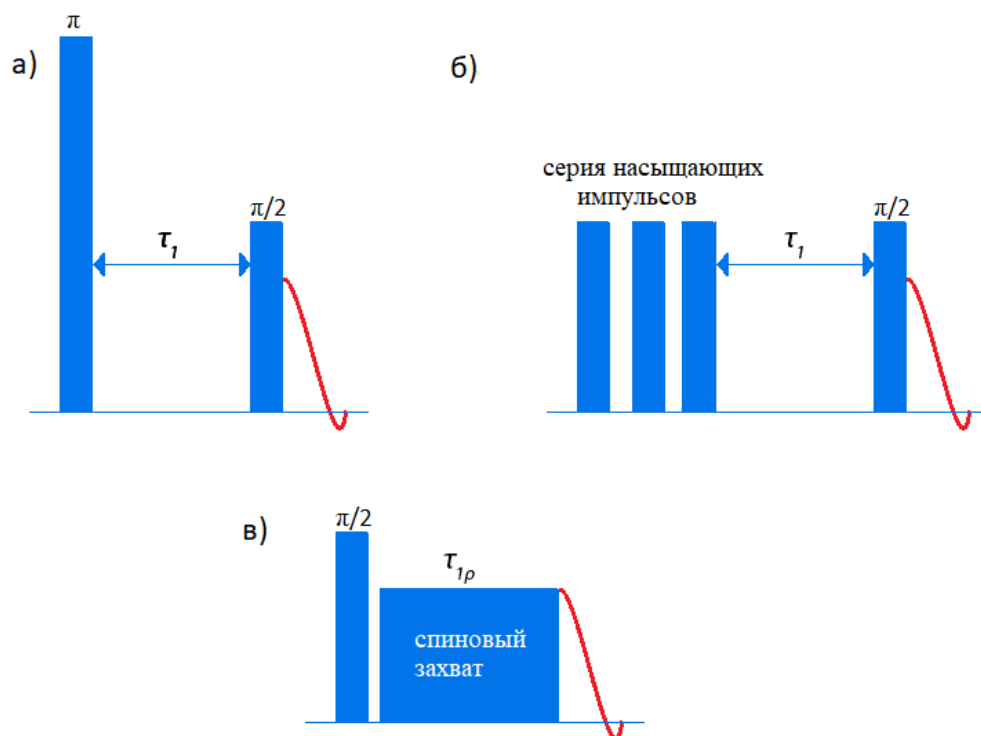


Рисунок 1.2 – Импульсные последовательности инверсии-восстановления (а) и насыщения-восстановления (б) для измерения  $T_1$ , спинового захвата (в) для  $T_{1p}$ .

сегментарной динамике, включающей движение боковых групп или повороты в основной оси молекул.

Обычно  $T_1$  измеряют методом инверсии-восстановления (Инв-Вос) [65] (рисунок 1.2 (а)) или с помощью насыщения-восстановления (Насыщ-Вос) [66] (рисунок 1.2 (б)). Основное различие между этими методами заключается в начальном воздействии на систему. В случае Инв-Вос применяется  $\pi$ -импульс для инвертирования намагниченности относительно ее равновесного направления, в то время как в последовательности Насыщ-Вос применяются  $\pi/2$ -импульсы (серия или одиночный импульс) для установления намагниченности в поперечной плоскости относительно внешнего магнитного поля. Инверсия обеспечивает лучшее качество аппроксимации данных для оценки  $T_1$ , но она не подходит для некоторых систем, где инверсия системы может быть труднодостижима или сложна в своем описании [67].

Процесс восстановления намагниченности в общем случае может быть описан суммой экспоненциальных функций затухания, соответствующих,

например, различным фазам в образце. Одноэкспоненциальное восстановление обычно преобладает даже для многофазных материалов, из-за спиновой диффузии [68,69].

#### 1.2.2.2. Спин-решеточная релаксация во вращающейся системе координат

Время спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат (ВСК)  $T_{1\rho}$  описывает процесс релаксации, который происходит в присутствии как статического поля  $B_0$ , так и зависящего от времени радиочастотного поля  $B_1$ . Обычно его измеряют, применяя последовательность спинового захвата (spin-locking), а затем оценивая амплитуду спада свободной индукции (ССИ) при увеличении времени спинового захвата  $\tau_{1\rho}$  (рисунок 1.2(в)) [70]. Зачастую спад амплитуд от  $\tau_{1\rho}$  является экспоненциальной функцией [71]. Измерение  $T_{1\rho}$  позволяет оценить относительно медленные движения, от 100 Гц до порядка нескольких кГц, такие как цепные перестановки в полимерах, например. Данный метод может быть использован для изучения упаковки молекулярных цепей из-за ее чувствительности как к однородности системы, так и к степени упорядоченности: более длинное время  $T_{1\rho}$  – более высокая организация цепочки [8].

#### 1.2.2.3. Спин-спиновая релаксация

Время спин-спиновой (поперечной) релаксации  $T_2$  – это характерное время, которое описывает скорость разфазировки намагниченности в поперечной плоскости относительно статического магнитного поля. Поэтому оно называется поперечным временем релаксации. Разфазировка вызвана взаимодействиями, существующими в ансамбле спинов, из-за флуктуаций локальных полей, накладываемых на спины, и они не связаны с каким-либо

обменом энергией с решеткой. Поэтому поперечная релаксация также называется спин-спиновой.

Теоретически,  $T_2$  может быть получено с применением одного  $\pi/2$ -импульса и последующего анализа спада свободной индукции (ССИ). Однако на практике в ЯМР спектрометрах и в твердых образцах статические неоднородности поля вызывают дополнительный вклад в разрушение когерентности спинов, приводя к более короткому времени затухания, обозначаемому обычно  $T_2^*$ , величина которого слабо связана с динамическими явлениями, а прежде всего определяется неоднородностью поля. Чтобы устранить эффект неоднородности статического поля, необходимо применять более сложные последовательности (рисунок 1.3). На процесс спада поперечной намагниченности и величину  $T_2$  влияет главным образом медленная динамика молекул.

Эксперименты эха Хана (ЭХ) [72] (рисунок 1.3 (а)) и Карра-Парсела-Мейбуума-Гилла (КПМГ) [73] (рисунок 1.3 (б)) основаны на формировании спиновых эхо-сигналов. В последовательности КПМГ прикладываются

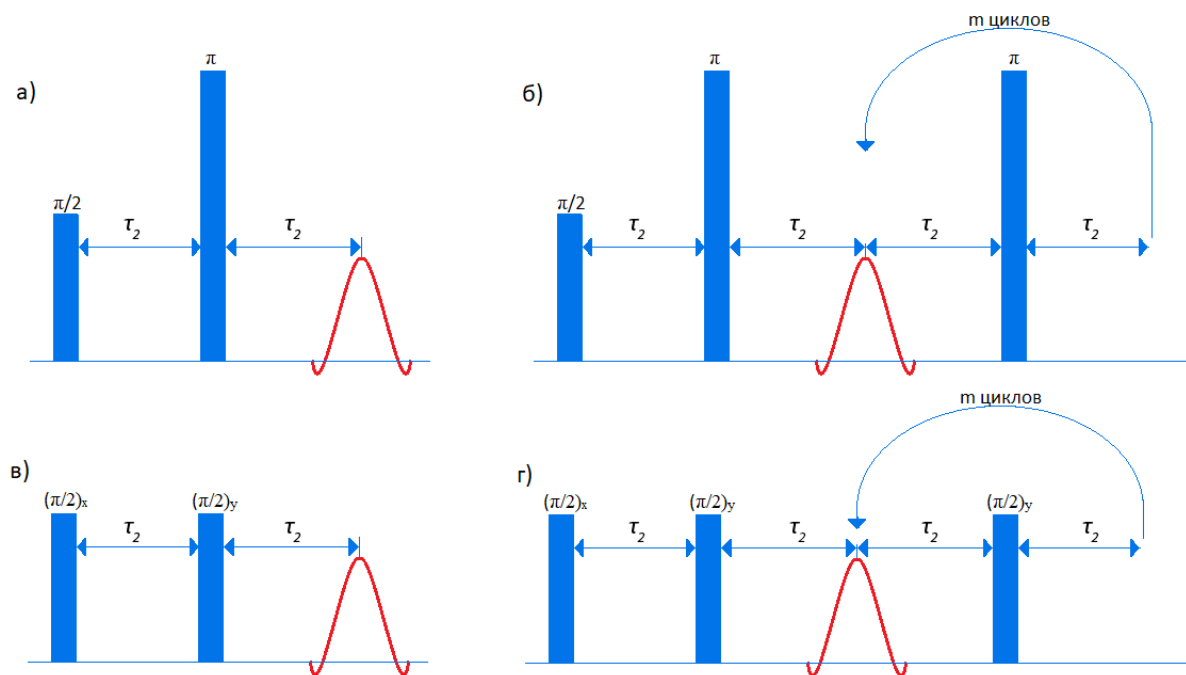


Рисунок 1.3 – Импульсные последовательности эха Хана (а), Карра-Парсела-Мейбулла-Гилла (б), твердотельного эха (в) и Остоффа-Уо (г) для измерения  $T_2$ .



начального  $\pi/2$ -импульса сопровождается последующими рефокусирующими  $\pi$ -импульсами, которые формируют многократно повторяющиеся сигналы эха. Уменьшение амплитуды эха определяется только релаксационными процессами поперечной намагниченности. В экспериментах ЭХ используют двухимпульсную схему, повторяемую для увеличения времени задержки между импульсами  $\tau_2$ , в то время как КПМГ позволяет измерять кривую спада поперечной намагниченности без необходимости повторения всей последовательности. По этой причине время измерения поперечной релаксации методом КПМГ существенно меньше чем ЭХ, но он подвержен увеличению экспериментальной ошибки, вызванной несовершенством импульсов и нерезонансными эффектами, особенно для систем с сильной дипольной связью, в то время как ЭХ не может компенсировать диффузионное движение молекул и становится непригодным для исследования жидкостей [74].

Обе экспериментальных последовательности также могут быть выполнены на ЯМР приборах с сильной неоднородностью магнитного поля [75] при соответствующей адаптации. Во-первых,  $\pi$ -импульс получается удвоением амплитуды  $\pi/2$ -импульса, вместо удвоения продолжительности, для возбуждения определенного среза в частотном диапазоне, а во-вторых, сигнал затухает в соответствии с некоторым временем релаксации  $\widetilde{T}_2$ , которое составляет смесь  $T_1$  и  $T_2$ , из-за сильного градиента поля [76].

В твердых телах отсутствует быстрая диффузия, спад поперечной намагниченности определяется диполь-дипольным взаимодействием и обычно используется последовательность для формирования твердотельного эхо (ТЭ) [77]. В отличие от спинового эха, индуцированного вторым  $\pi$ -импульсом, твердотельное эхо индуцируется  $\pi/2$ -импульсом с фазой, повернутой на  $90^\circ$  относительно первого возбуждающего  $\pi/2$ -импульса (рисунок 1.3 (в)). В результате чего происходит частичная компенсация

диполь-дипольного взаимодействия в момент времени  $\tau_2$ , что не происходит в эксперименте ЭХ.

В качестве многоимпульсного аналога КПМГ для твердотельного эха выступает последовательность Остоффа-Уо (ОУ) [78], в которой все  $\pi$ -импульсы заменены на  $\pi/2$ -импульсы с фазой, отстроенной от возбуждающего импульса на  $90^\circ$  (рисунок 1.3 (г)). Однако итоговый спад является функцией эффективного времени релаксации  $T_{2\text{эф}}$ , которое теперь зависит от  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  [79].

Рассмотрим теоретическое описание импульсных последовательностей для случая твердого тела. Для упрощенного рассмотрения достаточно проанализировать взаимодействие двух спинов с сильной дипольной связью. Для дипольного взаимодействия между парой ядерных спинов  $1/2$ , с гиромагнитным отношением  $\gamma$ , находящихся на расстоянии  $r$  эффективный гамильтониан взаимодействия может быть записан следующим образом [54]:

$$H = \frac{1}{2}\gamma^2\hbar^2(3I_{1Z}I_{2Z} - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2)(1 - 3\cos^2\Theta) \cdot r^{-3}, \quad (1.21)$$

где  $\Theta$  – угол между радиус-вектором, соединяющим спины, и направлением поля  $B_0$ . Расчеты показывают, что для импульсной последовательности, состоящей из  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсов (импульсная последовательность  $\left(\frac{\pi}{2}\right)^0 - \tau - (\pi)^0$ ), наблюдается следующая зависимость среднего значения намагниченности от времени:

$$M(t) \sim \left| \cos\frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2(1 - 3\cos^2\Theta) \cdot r^{-3}(t + \tau) \right|, \quad (1.22)$$

Таким образом, амплитуда ЯМР-сигнала должна сохранять зависимость от дипольного вклада, и никак не зависит от фазы второго импульса  $\varphi$ .

Для импульсной последовательности состоящей из двух  $\pi/2$ -импульсов (импульсная последовательность  $\left(\frac{\pi}{2}\right)^0 - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)^0$ ), среднее значение намагниченности после второго импульса обращается в ноль, независимо от  $\tau$ . С другой стороны, при смене фазы второго импульса на  $90^\circ$  относительно

первого (импульсная последовательность  $(\frac{\pi}{2})^0 - \tau - (\frac{\pi}{2})^{90^\circ}$ ) наблюдается зависимость от времени  $M(t)$  после второго импульса:

$$M(t) \sim \left| \cos \frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \Theta) \cdot r^{-3} (t - \tau) \right|. \quad (1.23)$$

Данные теоретические результаты полностью согласуются с экспериментальными данными [77] и хорошо известны в настоящее время.

Спад амплитуды эха, регистрируемого в ходе импульсных последовательностей для измерения  $T_2$ , может быть представлен в соответствии с различными моделями [89]: для жидкостей или систем с высокой подвижностью атомов или молекул наблюдаются экспоненциальные спады ( $e^{-t/T_2}$ ), но для сильно ограниченных подвижностей используются более сложные представления, включая функции Гаусса ( $e^{-\frac{1}{2}(\frac{t}{T_2})^2}$ ), Абрагама ( $(\frac{\sin bt}{bt}) e^{-(at)^2}$ , где  $a$  и  $b$  – параметры внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий), растянутые или сжатые экспоненты ( $e^{-(t/T_2)^n}$ ) (рисунок 1.4). Абрагамовская функция часто используется для представления формы распадов ядерной намагниченности в кристаллических решетках, на которую оказывает сильное влияние дипольные взаимодействия из-за вклада дипольных пар с длинной связью (то есть находящихся на больших расстояниях). Сжатая экспонента, также называемая функцией Вейбулла [80], для которой показатель экспоненты  $n=1-2$ , дает лучшее описание более изотропной динамики, например, в жидкостях или полимерах выше температуры стеклования  $T_{ст}$ , особенно когда затухание определяется, в основном, дипольными взаимодействиями. Для  $n$  меньше единицы процесс определяется как растянутая экспонента и указывает на существование нескольких подсистем, в каждой из которых происходит спад

намагниченности с отличными друг от друга параметрами, что интерпретируется как неоднородность самого образца [81]. Многофазные системы обычно показывают многомодальные распады, описываемые комбинациями вышеуказанных функций.

#### 1.2.2.4. Импульсные последовательности сужения спектральной линии ЯМР в твердом теле

Для импульсной последовательности Остоффа-Уо происходит увеличение регистрируемого времени спин-спиновой релаксации, которое лежит в пределах между  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  на частоте  $\omega_1 = \frac{1}{4\tau_{\pi/2}}$  [79]. Благодаря этому данная импульсная последовательность также получила название многоимпульсного спинового захвата (multipulse spin-locking). В результате увеличения времени спада сигнала в частотном спектре происходит сужение спектральной линии. Данный эффект раньше активно использовался для ЯМР высокого разрешения в твердых телах. В настоящее время существует целый

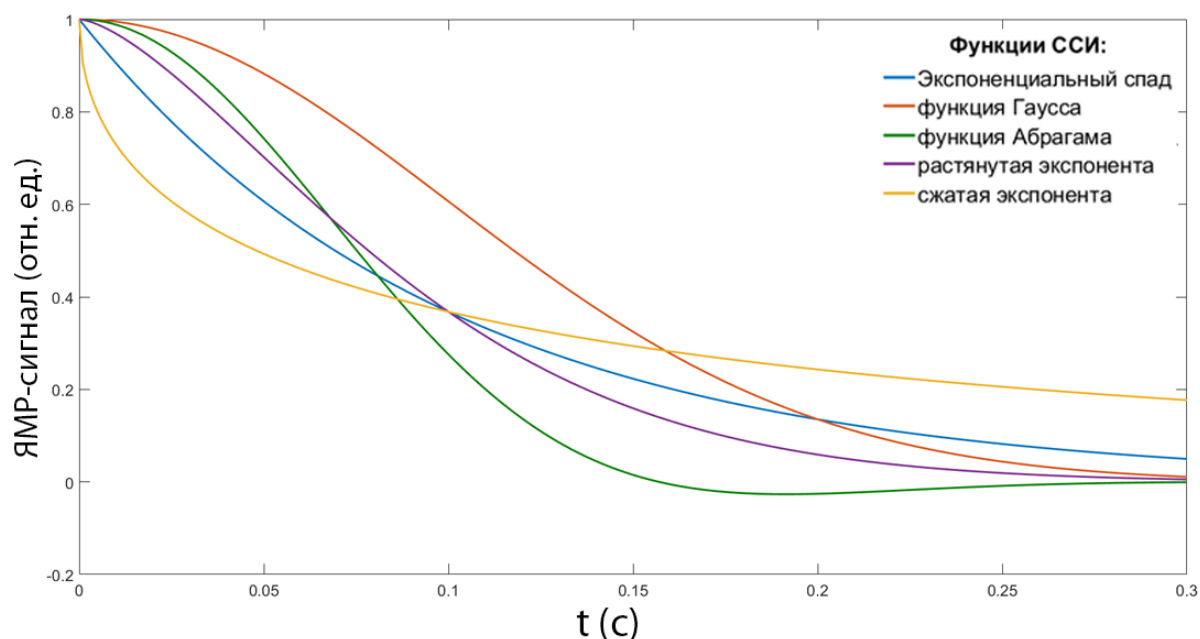


Рисунок 1.4 – Функции спада свободной индукции ЯМР-сигналов при  $T_2 = 100$  мс.

Таблица 1.1. Описание импульсных последовательностей для сужения спектральной линии ЯМР. В данной таблице предполагается, что возбуждающий импульс имел фазу  $0^\circ$ .  $\tau_{2\text{эф}}$  – временная задержка между импульсами,  $\tau_{\pi/2}$  – длительность  $\pi/2$ -импульса. [54]

Условное обозначение	Импульсная последовательность	Время цикла $t_{\text{ц}}$
WHH-4	$\left(\frac{\tau_{2\text{эф}}}{2} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-90^\circ} - \frac{\tau_{2\text{эф}}}{2} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{180^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{0^\circ}\right)_n$	$3\tau_{2\text{эф}} + 4\tau_{\pi/2}$
MW-2	$\left(\frac{\tau_{2\text{эф}}}{2} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-90^\circ} - \frac{\tau_{2\text{эф}}}{2}\right)_n$	$2(\tau_{2\text{эф}} + \tau_{\pi/2})$
MW-4	$\left(\frac{\tau_{2\text{эф}}}{2} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \tau_{2\text{эф}} - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{90^\circ} - \frac{\tau_{2\text{эф}}}{2}\right)_n$	$4(\tau_{2\text{эф}} + \tau_{\pi/2})$
MREV-8	$(\text{WHH-4}) - (-\text{WHH-4})^*$	$2(3\tau_{2\text{эф}} + 4\tau_{\pi/2})$

\*импульсная последовательность (WHH-4) – (-WHH-4) обозначает применение сперва последовательности WHH-4, после чего применение последовательности WHH-4 с фазами, смещенными на  $180^\circ$

ряд импульсных последовательностей для усреднения диполь-дипольного взаимодействия: последовательность Уо-Хубера-Хемберлена (WHH-4), Менсфилда-Рима-Элемана-Воэна (MREV-8), Мэнсфилда и Уо (MW-2 и MW-4). Все перечисленные последовательности состоят из  $\pi/2$ -импульсов и характеризуются параметром времени цикла  $t_{\text{ц}}$  – суммарным интервалом между импульсами, через который происходит усреднение до нуля диполь-дипольных взаимодействий спинов одного сорта.

Рассматриваемые импульсные последовательности для сужения спектральной линии ЯМР приведены в Таблице 1.1. В ходе применения данных последовательностей в моменты времени, кратные  $t_{\text{ц}}$ , диполь-дипольный канал релаксации спинов одного сорта будет исключен из релаксационных процессов. Процесс спада намагниченности в ходе применения импульсных последовательностей для усреднения диполь-дипольного взаимодействия принято характеризовать временем эффективной спин-спиновой релаксации  $T_{2\text{эф}}$ .

В ходе быстрого молекулярного движения ( $\tau_c \omega_0 \ll 1$ ) происходит усреднение дипольного взаимодействия, что проявляется в виде сужения

спектральной линии ЯМР, а также увеличения времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ . В этом случае импульсные последовательности, представленные в Таблице 1.1, не окажут никакого влияния на сигналы ЯМР, и спад огибающей будет определяться временем релаксации  $T_2 \approx T_{2эф} \approx T_1$ . Однако в случае жесткой решетки данные импульсные последовательности также приводят к относительно большим временам спада намагниченности  $T_{2эф} > T_2$ . Если же время корреляции  $\tau_c$ , характеризующее подвижность ядер в решетке, имеет порядок величины интервалов между импульсами  $\tau_{2эф}$ , то величина диполь-дипольного взаимодействия не остается постоянной за время действия одной группы импульсов, а, следовательно, происходит неполное усреднение диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, при рассмотрении  $T_{2эф}$  как функции  $\tau_c$  следует ожидать минимума вблизи  $\tau_{2эф} \sim \tau_c$ .

Вычисления для описания системы в ходе воздействия рассматриваемых импульсных последовательностей в приближении импульсов нулевой длительности ( $\delta$ -функции), выполненные методом среднего гамильтониана с рассмотрением во вращающейся системе координат, приводят к довольно сложной зависимости среднего значения компоненты намагниченности от времени [52]:

$$M(t) \sim \exp \left[ -tR_1(\alpha) + \tau_c (1 - \exp(\frac{t}{\tau_c})) R_2(\alpha) \right], \quad (1.24)$$

$$R_1(\alpha) = \frac{2\sigma^2}{3\alpha^2} \left[ \alpha + \frac{\text{sh}\alpha(2-5\text{ch}\alpha)}{4\text{ch}^2\alpha-1} \right], \quad (1.25.1)$$

$$R_2(\alpha) = \frac{\sigma^2}{2\alpha} \frac{[4\text{sh}\alpha(\text{ch}\alpha-1)]^2}{\text{ch}6\alpha-1}, \quad (1.25.2)$$

$$\alpha \equiv \frac{\tau_{2эф}}{\tau_c}. \quad (1.25.3)$$

Данные выражения значительно упрощаются для  $t \gg \tau_{2эф}$ , так что спад намагниченности может быть описан в упрощенной форме:

$$\frac{1}{T_{2эф}} = \tau_c \sigma^2 \left( \frac{2}{p\alpha} \left[ 1 - \frac{(2+p)\text{ch}(p-2)\alpha-2}{\alpha \text{sh}p\alpha} \text{sh}^2\alpha \right] \right), \quad (1.26)$$

где  $p = 2$  для последовательностей MW-2 и MW-4, и  $p = 3$  для WHH-4 и MREV-8.

Следует отметить особенности применения последовательностей MW-2 и MW-4, которые являются прямыми аналогами последовательности Остоффа-Уо, рассмотренной в разделе 1.2.2.3. Преимущество этих последовательностей состоит не только в большой практической достижимости эффективности усреднений диполь-дипольных взаимодействий (до 30000), но и в усреднении химических сдвигов, что не позволяет использовать эту последовательность для ЯМР высокого разрешения в твердом теле, однако делает более выгодным для использования в слабополюной ЯМР-релаксометрии.

В ходе применения импульсной последовательности спинового захвата (рисунок 1.2 (в)) также будет происходить усреднение диполь-дипольных взаимодействий вследствие ориентации вектора ядерной намагниченности вдоль эффективного магнитного поля во вращающейся системе координат, вклад в которое от локальных полей пренебрежимо мал. В результате  $T_{1\rho}$  и  $T_{2\text{эф}}$  становятся почти равными, если средняя величина поля  $B_1$  радиочастотных импульсов равна величине поля, используемого в методе спинового захвата. На рисунке 1.5 приведены зависимости эффективной спин-спиновой релаксации  $T_{2\text{эф}}$  для импульсных последовательностей MW-2, MW-4, WHH-4 и MREV-8, а также время спин-решеточной релаксации при параметре внешнего радиочастотного поля  $\omega_1 = 1/\tau_{2\text{эф}}$ .

### 1.2.3. Алгоритмы обработки релаксационных кривых

Для случая изотропного броуновского движения спинов одного сорта в идентичных условиях амплитуда эхо-сигнала будет подчиняться одноэкспоненциальному закону затухания с показателем степени экспоненты  $n = 1$ . Но в большинстве систем существует множество сортов спинов с отличающимися взаимодействиями с окружением. Все эти компоненты будут иметь характерные значения  $T_2$ . Интуитивно понятно, что при

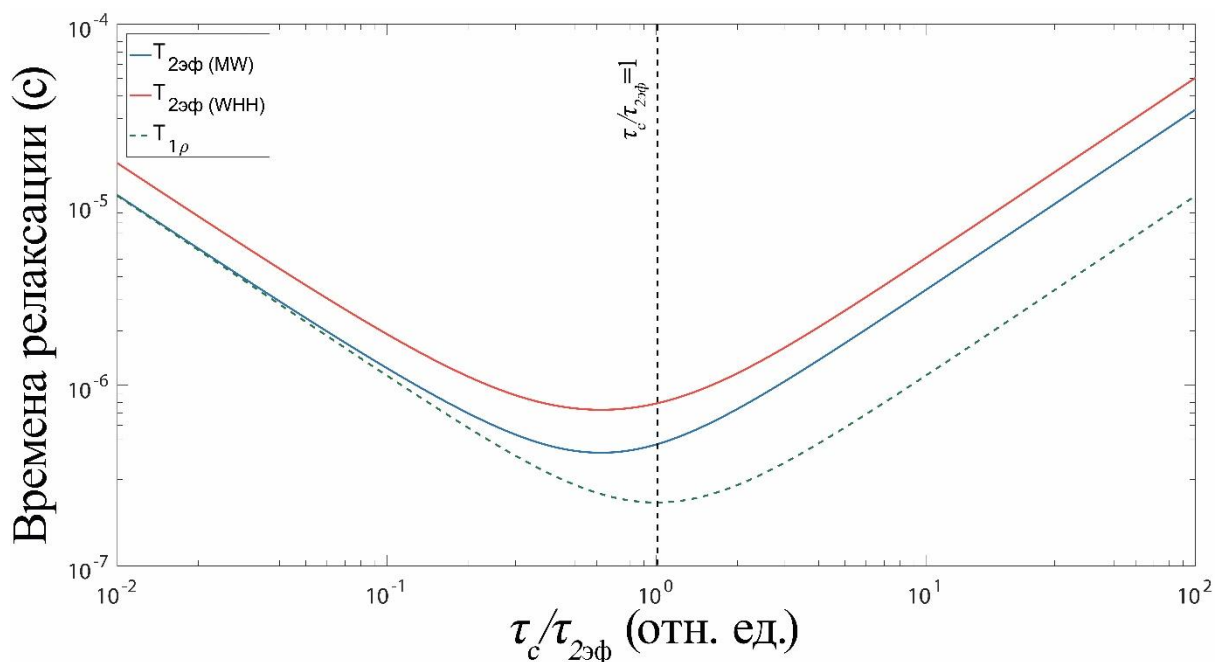


Рисунок 1.5 – Моделирование зависимости времен релаксации  $T_{2эф}$  для импульсных последовательностей MREV-8 и WНН-4 (сплошная красная линия),  $T_{2эф}$  для импульсных последовательностей MW-2 и MW-4 (сплошная синяя линия),  $T_{1\rho}$  (штриховая зеленая линия) от соотношения времен корреляции  $\tau_c$  к интервалу между импульсами  $\tau_{2эф}$  при следующих параметрах:  $\omega_0 = 25$  МГц,  $\tau_{2эф} = 250$  мксек,  $\omega_1 = 1/\tau_{2эф}$ ,  $\sigma^2 = 35,7 \cdot 10^9$  Гц<sup>2</sup>. Штриховой черной линией обозначено значение  $\tau_c/\tau_{2эф} = 1$ .

макроскопическом рассмотрении в системах стоит ожидать плавный переход от одного значения  $T_2$  к другому. Это приводит к многокомпонентному (бимодальному, трехмодальному и т.д.), а не моноэкспоненциальному или биэкспоненциальному распределениям  $T_2$ . Таким образом, данные о затухании поперечной намагниченности в образце, полученные в экспериментах по измерению  $T_2$ , несут информацию о распределении компонент в нем. Также эти исходные данные подвергаются искажению из-за шумов в регистрирующей аппаратуре. Следовательно, чтобы иметь правильное представление о существующих компонентах в образце с помощью метода ЯМР-релаксометрии, крайне важно получить надежную деконволюцию дискретной зашумленной кривой спада поперечной намагниченности в спектр компонент с различными  $T_2$ . По сути, это обратная задача, которую можно представить в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода [82]:

$$M_d(t) = M_0 \int_a^b G(T_2) \cdot e^{\left(\frac{-t}{T_2}\right)} dT_2 + e(t), \quad (1.27)$$



где  $M_d$  – массив данных,  $M_0$  – интенсивность сигнала в начальный момент времени,  $G(T_2)$  – частота встречаемости вкладов с определенным  $T_2$ ,  $e(t)$  – шумовая составляющая.

Классическим подходом для решения данной задачи является аппроксимация экспериментальных данных конечным количеством экспонент, в которой постоянные времени и соответствующие им веса извлекаются из модели  $T_2$ -релаксации, такой как:

$$M(t) = \sum_{f=1}^F M_{0,f} \cdot e^{\left(\frac{-t}{T_{2,f}}\right)} + A_0, \quad (1.28)$$

где  $M(t)$  – аппроксимирующая функция,  $F$  – число дискретных компонент,  $M_{0,f}$  – статистический вес компоненты, а  $T_{2,f}$  – соответствующая дискретная постоянная времени спин-спиновой релаксации,  $A_0$  – компонента для учета шумовой составляющей. Величины  $M_{0,f}$  и, в некоторых случаях, постоянные времени  $T_{2,f}$  могут быть подобраны путем множественной линейной регрессии в зависимости от накладываемых параметров и ограничений [83–85]. Данные методы хорошо себя проявляют при известном числе компонент и жестких ограничениях [9]. Однако зачастую компонентный состав и предполагаемое распределение времен релаксации неизвестны.

Альтернативный метод, который широко используется — это обратное преобразование Лапласа (ОПЛ). Существует множество алгоритмов, которые одинаково хорошо воспроизводят распределения времен релаксации для модельных систем. Например, с использованием метода инверсного обращения на основе подхода Монте-Карло [86]. Однако, данные методы показывают высокую чувствительность даже к небольшим экспериментальным ошибкам. Впоследствии появилось несколько методов инверсии данных, основанных на методах статистической регуляризации. Методы, которые могут обеспечить решение проблемы высокой чувствительности к экспериментальным ошибкам, представляют собой так называемые методы линейной регрессии, и они применяются к данным

релаксации ЯМР-релаксометрии для извлечения как непрерывных, так и дискретных распределений [87,88]. Чаще всего решения основаны на методе наименьших квадратов с добавлением регуляризации, которая налагает ограничения и/или статистические предварительные знания, такие как неотрицательность веса компоненты. Существуют и другие методы решения проблемы инверсии, такие как метод максимальной энтропии [89–91], метод равномерной инверсии с запретом (UPEN), который использует отрицательную обратную связь при сглаживании вычисленных распределений [92,93] и оценку решения задачи обращения с помощью алгоритма Монте-Карло [86].

Уиттолл и Маккей [88] использовали ОПЛ на основе пакета COTIN [94] для проведения анализа данных ЯМР релаксации с целью определения распределений времен релаксации. Впервые данный алгоритм был применен в сочетании с преобразованием Фурье к двумерным ЯМР экспериментам Моррисом и Джонсоном [95] для получения корреляции Фурье-спектров с коэффициентами диффузии. Они назвали этот подход диффузионно-упорядоченной спектроскопией (DOSY). Стилбс и др. [96] расширили этот подход, выполнив глобальный метод наименьших квадратов (CORE-NMR) – алгоритм, присутствующий в современных многомерных процедурах обратного преобразования Лапласа.

#### 1.2.4. Корреляционные методы

Применение алгоритмов обратного преобразования Лапласа позволило лучше выделять релаксационные составляющие из многокомпонентной системы, что, в свою очередь, привело к созданию корреляционных релаксационных методов, которые значительно увеличили информативность экспериментов ЯМР-релаксометрии.

#### 1.2.4.1. Корреляционный метод $T_1$ - $T_2$

Исходя из уравнений БПП (уравнения 1.17 и 1.18), времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  чувствительны к медленным движениям, в то время как времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  дают информацию о более быстрой сегментарной динамике. Таким образом, корреляционный метод  $T_1$ - $T_2$  должен быть чувствительна к молекулярной подвижности как в больших неограниченных объемах, так и в ограниченных состояниях. Данный корреляционный эксперимент  $T_1$ - $T_2$  был впервые предложен в работе Пимоеллера с коллегами [97]. Импульсная последовательность в данном эксперименте представляет собой комбинацию эксперимента инверсии-восстановления с регистрацией серии сигналов эха в процессе последующего применения последовательности импульсов, аналогичных КПМГ (рисунок 1.6 (а)). В результате чего получается двумерный набор релаксационных распадов для  $T_1$  и  $T_2$ , применяя к которому двумерное ОПЛ можно получить двумерное распределение времен  $T_1$ - $T_2$ .

#### 1.2.4.2. Корреляционный метод $T_2$ - $T_2$

Импульсная последовательность для данного корреляционного эксперимента представлена на рисунке 1.6 (б). Она состоит из трех временных интервалов. В течение первого интервала применяется последовательность импульсов КПМГ, состоящая из  $m$   $\pi$ -импульсов, и регистрируются соответствующие эхо-сигналы. После регистрации  $m$ -го эхо-сигнала начинается второй этап импульсной последовательности. Сперва прикладывается  $\pi/2$ -импульс в противофазе относительно первого импульса в начале импульсной последовательности. Таким образом сохраняется намагниченность вдоль оси  $z$  в течение периода задержки  $\tau_{\text{delay}}$ . После этого намагниченность поворачивается в плоскость  $xy$  еще одним  $\pi/2$ -импульсом. В

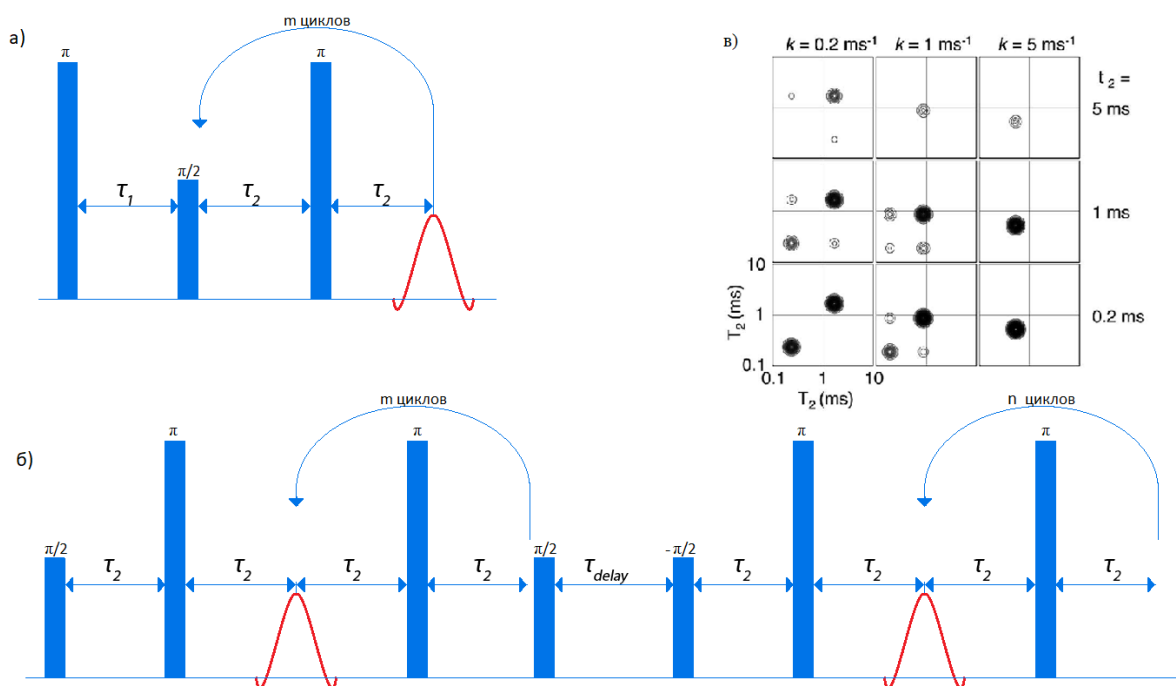


Рисунок 1.6 – Импульсные последовательности для корреляционных экспериментов (а)  $T_1$ - $T_2$  и (б)  $T_2$ - $T_2$ ; (в) Расчетные 2D-спектры  $T_2$ - $T_2$  для медленных, средних и высоких скоростей обмена  $k$  (слева-направо), а также для коротких, промежуточных и длительных задержек  $\tau_{\text{delay}}$  (снизу-вверх) [104].

течение третьего периода применяется вторая последовательность КПМГ из  $n$   $\pi$ -импульсов, аналогично разнесенных, как в первом временном интервале, и записывается серия эхо-сигналов. Эксперимент повторяется для  $m = 1, 2, \dots, n_{\text{max}}$  с задержкой повторения последовательности  $5T_1$ . Таким образом получают двумерный набор данных релаксации, размерностью  $n_{\text{max}} \times n_{\text{max}}$ . Последовательно применяя обратное преобразование Лапласа, получается двумерное распределение времен релаксации  $T_2$ - $T_2$ .

Данный эксперимент позволяет, например, оценить скорость химического обмена  $k$  между двумя компонентами с различным  $T_2$ . Так, в работе [98] (рисунок 1.6 (в)) приведена теоретическая оценка корреляционного эксперимента  $T_2$ - $T_2$  для двухкомпонентной системы с заданными параметрами времен релаксации ( $T_{2a} = (T_{1a}/4) = 0.25$  мс,

$T_{2b} = (T_{1b}/4) = 2.5$  мс) при различных коэффициентах обмена  $k$  и интервалах  $\tau_{\text{delay}}$ .

### 1.3. Портативные релаксометры и магнитные системы

#### 1.3.1. Параметры оценки ЯМР-приборов

Амплитуда ЯМР-сигнала при стандартном импульсном возбуждении прямо пропорциональна разнице в спиновых населенностях между зеэмановскими подуровнями  $\Delta n$ . Отношение населенностей, в свою очередь, подчиняется распределению Больцмана [99]. Следовательно, амплитуда ЯМР-сигнала  $A$  является пропорциональной величине внешнего магнитного поля  $B_0$  [52]:

$$A \sim \Delta n = \frac{N\gamma\hbar B_0}{2kT}, \quad (1.29)$$

где  $N$  – общее число рассматриваемых ядер в единице объема,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $T$  – температура. Таким образом, при сохранении прочих параметров, будет происходить линейное увеличение отношения сигнал/шум наблюдаемого ЯМР сигнала при увеличении внешнего магнитного поля.

Внешнее магнитное поле  $B_0$  может приводить к уменьшению отношения сигнал/шум только в случае сопутствующего увеличения неоднородности поля [52]. Пространственная неоднородность постоянного магнитного поля вызывает разброс ларморовских частот, присущих разным элементам объема образца.

Как было описано в разделе 1.2.2.3, спад ССИ происходит с некоторой скоростью  $1/T_2^*$ , величина которого связана с динамическими явлениями в образце (процесс спин-спиновой релаксации  $T_2$ ), а также с неоднородностью внешнего магнитного поля  $\Delta B$  [52]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B}{2}. \quad (1.30)$$

Таким образом, наиболее продолжительный сигнал ССИ и, следовательно, наименьшая ширина линии ЯМР будут наблюдаться при условии  $\Delta B \ll \frac{2}{\gamma T_2}$ .

### 1.3.2. История развития портативных релаксометров

Первыми магнитами, использованными для регистрации ЯМР в конденсированных средах, были электромагниты [100–102]. После открытия химического сдвига [103,104] были сконструированы спектрометры с более стабильными во времени постоянными магнитами [105]. Сначала были получены эталонные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  на частоте 20 МГц [106]. Позже резонансная частота  $^1\text{H}$  была увеличена до 90 МГц с помощью электромагнитов с водяным охлаждением. Такой выбор был обусловлен тем, что спектры ЯМР обычно записывались в режиме развертки поля при фиксированной частоте передатчика и приемника. Однако водяного охлаждения можно было избежать с помощью постоянных магнитов, оснащенных катушками качания магнитного поля. Линейка спектрометров Varian 60 МГц, А-60 и ЕМ-390 с постоянными магнитами, представленных в 1961 и 1975 годах, соответственно, были распространены для исследований методом ЯМР в области химии с шестидесятых до восьмидесятых годов [107,108]. Также существенный прорыв в области ЯМР-релаксометрии был достигнут с появлением импульсных методов, а именно методики инверсии-восстановления в 1949 году для измерения времен релаксации  $T_1$  [109] и регистрации сигналов ЯМР-эхо в 1949 году [72], впервые предложенной Эрвином Ханом, а также Фурье-ЯМР-спектроскопии, предложенной в 1966 году Ричардом Эрнстом и Вестоном Андерсоном [110]. Позднее были получены первые 2D-спектры ЯМР на частоте 60 МГц на модифицированном

спектрометре Varian с постоянным магнитным полем [111]. В 1980 году IBM выпустила серию Фурье-ЯМР-спектрометров, работающих на частоте 80 МГц с постоянными магнитами [107]. Фактически в семидесятые годы ЯМР на частоте 90 МГц был скорее традиционным ЯМР, а не слабопольным, каким он считается на данный момент. ЯМР с использованием сверхпроводящих магнитов в те дни назывался ЯМР в высоком поле. На сегодняшний день ЯМР в высоком поле (высокого разрешения) принято считать стандартным рутинным методом анализа, а ЯМР ниже 100 МГц – слабопольным ЯМР.

Сверхпроводящие магниты с сильным полем были впервые разработаны в 1960-х годах компанией Varian, но их активное применение началось только в начале 1970-х годов, когда компания Bruker представила Фурье-спектрометры, для которых ларморовская частота протонов была выше 100 МГц [107]. Вслед за достижениями в развитии сверхпроводящих магнитов величина магнитного поля ЯМР-спектрометров также росла, а вместе с ней повышались чувствительность и разрешающая способность метода. Параллельно с этим использование постоянных магнитов и электромагнитов в ЯМР спектрометрах сокращалось, прежде всего из-за сложности достижения величины магнитного поля с ларморовской частотой протонов более 90 МГц. В результате чего, со временем, ЯМР в таких полях и более низкой напряженности поля стал называться слабопольным ЯМР. Тем не менее, исследования и приложения слабопольного ЯМР продолжились благодаря применению в коммерческих мобильных и малогабаритных установках, а также благодаря открытию и применению новых методов регистрации сигналов ЯМР в слабых полях, таких как использование явления гиперполяризации, например [112,113].

Поскольку частоты ЯМР-спектрометров становились все больше, то постоянные магниты и электромагниты были исключены из серийного производства оборудования спектрометров. В то время как развитие коммерческого слабопольного ЯМР приняло вектор развития на уменьшение

размера магнитных систем и электроники спектрометров для получения более компактных ЯМР приборов [114-124]. По сравнению с электромагнитами с водяным охлаждением постоянные магниты не требуют обслуживания. Кроме того, плотность энергии магнитного поля в них выше, поэтому постоянные магниты могут быть значительно меньше электромагнитов. Но с уменьшением размера магнита при постоянном размере образца становится все труднее создавать магнитные поля, достаточно однородные для регистрации химического сдвига. По этой причине в первых компактных приборах ЯМР использовались постоянные магниты с умеренно однородными полями, достаточно хорошими для неселективного возбуждения ядерных спинов в образце, но недостаточными, например, для спектроскопии  $^1\text{H}$  в жидком состоянии с высоким разрешением. Такие приборы служили для измерения релаксации и диффузии, но не химического сдвига.

В течение долгого времени сигналы ЯМР релаксации и диффузии анализировались исключительно во временной области путем подгонки модельных функций к экспериментальным кривым затухания или восстановления сигнала с целью извлечения времен релаксации и коэффициента самодиффузии, в следствие чего этот тип ЯМР стал известен как ЯМР-релаксометрия. В 1972 году Bruker начал продажи компактного настольного релаксометра Minispec р20. Немного позже Oxford Instruments также начали выпуск ЯМР-релаксометров Newport Analyzer на основе постоянных магнитов после приобретения Newport Instruments в 1975 [121,124]. Впоследствии этот прибор был заменен релаксометрами серии MQC. Портативные релаксометры по-прежнему занимают большую нишу в линейке обоих производителей приборов. В линейке Minispec, например, был специально разработан ЯМР-релаксометр для определения содержания твердого жира и распределения размеров капель в пищевых продуктах [125]. Впоследствии было разработано множество других промышленных приложений, основанных на релаксации, поступательной диффузии и



многоквантовой фильтрации, которые не требуют спектроскопического разрешения для обнаружения сигнала [120]. Они применяются не только в контексте производства продуктов питания и сельского хозяйства [126,127], но также для понимания морфологии и созревания цемента и бетона [128,129], свойств и морфологии полимерных материалов [81,130–134], смачиваемости и старения горных пород и плотного песка [135–137], и даже физико-химических свойств молекул, образующих сложные растворы [138–140]. Кроме того, с помощью данных приборов можно изучать реологические свойства флюидов и измерять скорость потока [141–143]. Уникальной областью применения компактных релаксометров является количественная оценка молекул биомаркеров с помощью релаксационных свойств функционализированных наночастиц, которые специфически связываются с маркерами заболевания [144–146]. В сочетании с биотехнологиями эти релаксометры являются первопроходцами в области «прикроватного» ЯМР и ЯМР в местах непосредственного оказания медицинской помощи [122,123,147].

### 1.3.3. Магнитная система на основе сборки Хальбаха

Значительный прогресс в направлении разработки компактных релаксометров с постоянными магнитами был достигнут благодаря использованию постоянных магнитов [148] в сборке Хальбаха [149], состоящим из колец из магнитных блоков Мандал (Mandal - Magnet Arrangements for Novel Discrete Halbach Layout) [150,151].

На рисунке 1.7 (а) представлено поперечное сечение идеального цилиндра Хальбаха [149]. Он представляет из себя идеальную бесконечную трубу с равномерно изменяющимся углом намагниченности на угол  $4\pi$  за полный поворот внутри ее стенок. Очевидно, что такой непрерывно

поляризованный материал трудно реализовать, поэтому были предложены дискретные версии реализации такой системы.

Наиболее простая форма дискретной реализации цилиндра Хальбаха – это разделение кольца на сегменты одинаковой формы с различным направлением намагниченности, как на рисунке 1.7 (б). Но изготовление подобных форм сложно в реализации, а также существует накопительный эффект производственных ошибок при изготовлении [152].

В качестве альтернативной дискретной сборки были предложены конструкции на основе одинаковых магнитных блоков, расположенных на одной окружности вокруг центра системы [153]. Такая конфигурация получила название Мандалы. Изначально было предложено использование магнитных блоков квадратного сечения (рисунок 1.7 (г)) [150], что не только значительно упрощает конструкцию, но также значительно снижает производственные затраты и ошибки производства блоков. Позже было предложено обобщение Мандал для магнитных блоков с многоугольным (рисунок 1.7 (д)) и круглым сечениями [151,154].

В качестве оценки эффективности конфигурации магнитной сборки в ряде работ [118,155] был предложен параметр размерно-полевого отношения  $R_h$ :

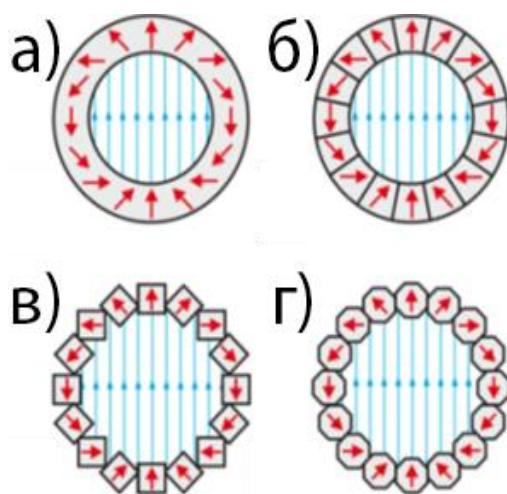


Рисунок 1.7 – Поперечное сечение идеального цилиндра Хальбаха (а). Дискретное представление магнитных сборок Хальбаха: секторное (б) и Мандал из блоков квадратного (в) и восьмиугольного (г) сечений. [131]

Таблица 1.2. Характеристики компактных сборок из постоянных магнитов, обобщенные в виде универсального размерно-полевого отношения  $R_h$ , представленные в обзоре [118] и дополненные работами [161,162].

Сатья	$B_0$ , Т	$\Delta B$ , млн. д.	$V_d$ , см <sup>3</sup>	$V_w$ , см <sup>3</sup>	$m_d$ , кг	$R_h$ , Тл/кг
Moresi и др. [159]	0,60	10	5853	0,045	17	0,03
Armstrong и др. [163]	0,45	20	4396	1,571	32	0,25
Manz и др. [164]	1,00	50	205	0,003	0,6	0,52
Danieli и др. [165]	0,22	11	23093	21,206	50	0,38
Hugon и др. [166]	0,12	10	512	0,042	1,8	0,55
Danieli и др. [167]	0,70	0,15	308	0,196	0,5	5,95
Windt и др. [168]	0,57	50	128	0,196	3,1	5,64
Sun и др. [169]	0,56	50	11	0,001	0,7	1,42
Ueberrueck и др. [161]	0,56	16	621,6	0,034	2,8	0,63
Yu и др. [162]	0,5	20	3424*	0,002	25	0,58

$$R_h = \left( \frac{B_0}{\Delta B} \right) \left( \frac{V_w}{m_d V_d} \right), \quad (1.31)$$

где  $V_d$  и  $m_d$  – объем и масса магнитной сборки,  $V_w$  – объем рабочей области, для которой рассчитываются среднего значение  $B_0$  и полуширина распределения  $\Delta B$  магнитного поля.

Обзор некоторых магнитных сборок [154,156–164] приведен в таблице 1.2.

#### 1.4. Применение слабопольной ЯМР-релаксометрии в полимерной промышленности

ЯМР-релаксометрия может представлять собой очень быстрый метод проверки последствий воздействия на материалы условий окружающей среды, которые могут повлиять на свойства материалов. Данный подход основан на анализе индуцированных молекулярных изменений, происходящих в процессе различных воздействий на материал.

Одним из возможных применений ЯМР-релаксометрии является изучение процессов термического старения материалов в процессе их эксплуатации. Например, после воздействия высоких температур ( $>100$  °С) в эластомерах и термопластах может происходить необратимое термическое

старение. В таких случаях, обычно, анализируют протекание процессов окисления на поверхности материала методом Фурье-ИКС по карбонильному индексу. В работе [165] было исследовано длительное воздействие температур выше 100 °С на образцы нитрильного каучука (NBR), а также влияние смазочного масла в данном процессе. Степень окисления и потери присадок коррелировали со стабильным увеличением плотности сшивки на протяжении всего процесса (рисунок 1.8 (а)), чему частично препятствовало присутствие масел. Фактически масло содержит присадки с активными компонентами, которые могут ускорить окисление резины. Вместо этого в термопластическом полукристаллическом полимере эффект термического старения вызывает увеличение жесткой фракции с перестройкой кристаллитов, которые становятся более крупными, вытесняя дефекты, в то время как простой отжиг вызывает сопутствующее увеличение подвижности аморфной фазы [166,167]. Окисление, в свою очередь, приводит сперва к сокращению общей подвижности из-за более высокого удержания подвижно-аморфной компоненты в образце, а при дальнейшем воздействии внешней среды на образец подвижность увеличивается из-за окислительного расщепления молекулярных цепей [166,168].

В работе [168]  $T_2$  (хотя его лучше определить как  $\tilde{T}_2$ , см. раздел 1.2.2.3)), измерялось для полиамида-12 (ПА-12) в зависимости от времени воздействия различных температур для различной глубины под поверхностью материала. Данные показали бимодальное экспоненциальное затухание сигнала эха. Эти две компоненты были отнесены к жесткой/полужесткой фракции (короткое  $\tilde{T}_2$ ) и к подвижно-аморфной фазе (длинное  $\tilde{T}_2$ ). Изменение этих компонент в зависимости от глубины измерения наиболее выражено для образца без добавления стабилизаторов (рисунок 1.8 (б)), что подтверждает защитное действие стабилизатора и его роль в качестве пластификатора. На поверхности происходит более сильная деградация и упрочнение материала, с увеличением времени температурного воздействия увеличивается глубина проникновения

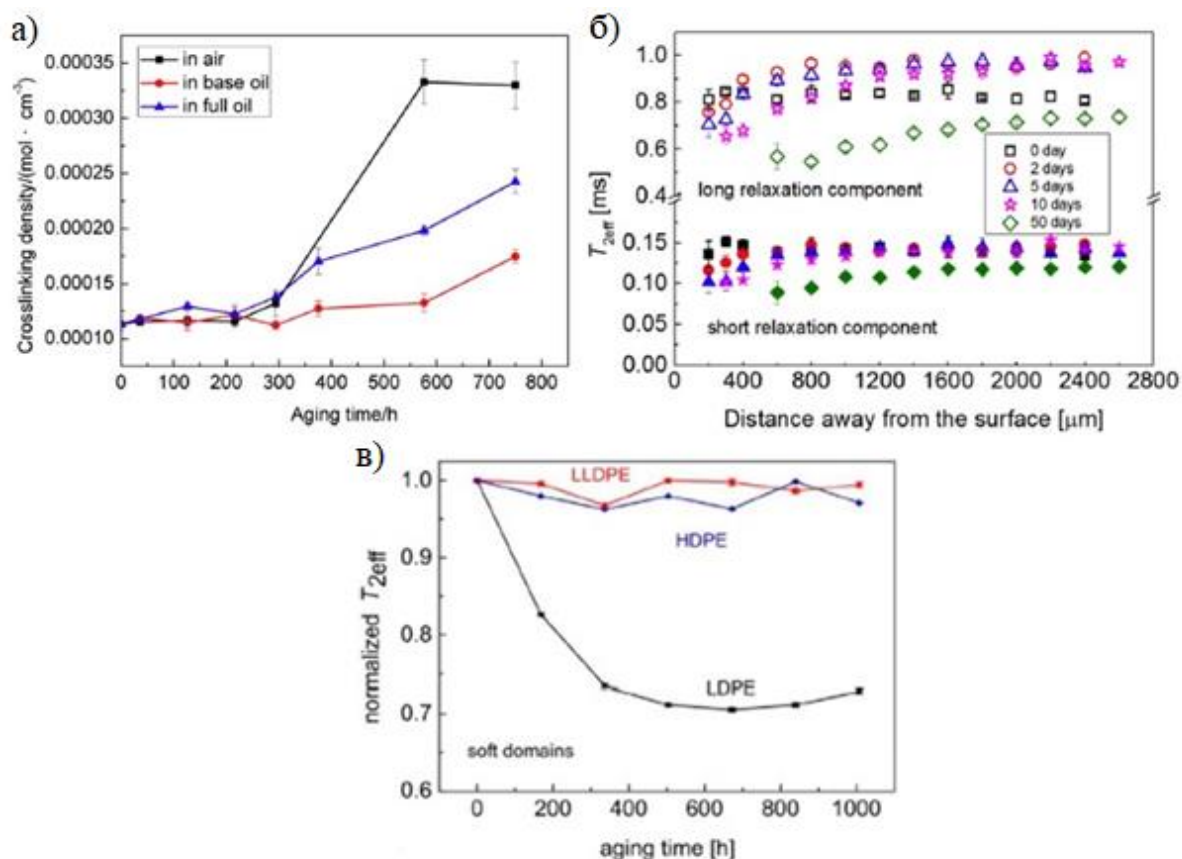


Рисунок 1.8 – Влияние процессов старения на параметры <sup>1</sup>H ЯМР. (а) Увеличение плотности сшивки, определенное с помощью мультиквантового метода, с течением времени в образце нитрильного каучука в различных средах: воздух, частичное покрытие смазочным маслом и полное погружение в смазочное масло [165]. (б) Изменение эффективных времен релаксации  $\tilde{T}_2$  протонов с глубиной для нестабилизированного PA12 при увеличении времени термического старения [168]. (в) Изменения морфологии, вызванные температурой, количественно выраженные с помощью эффективного времени релаксации  $\tilde{T}_2$  протонов, для различных марок полиэтилена [169].

термоокисления. Это сопровождается ростом интенсивности более быстрой компоненты  $\tilde{T}_2$ , что свидетельствует о повышении концентрации жесткой фракции.

Аналогичные исследования были проведены с полиэтиленом [169], где также наблюдалось увеличение кристаллической фазы со временем старения и соответствующее уменьшение величины  $\tilde{T}_2$ , связанное с общим уменьшением подвижности молекул. При увеличении температуры молекулярная подвижность возрастала, что сопровождалось увеличением времени эффективной спин-спиновой релаксации из-за разрыва молекулярных цепей. Подобное поведение может наблюдаться после

воздействия растворителей из-за повышенной подвижности цепей, но по прошествии длительного времени морфологические изменения менее сильны, чем достигаемые с температурой. Данные исследования были проведены для различных марок полиэтилена, которые показали, что составы линейного полиэтилена высокого давления (LLDPE) и полиэтилена низкого давления (HDPE) практически не изменяются, но наблюдаются существенные изменения для полиэтилена высокого давления (LDPE) (рисунок 1.8 (в)). Это происходит из-за более низкой температуры плавления состава LDPE, его более низкой кристалличности и наличия третичных углеродов, которые легко подвергаются воздействию свободных радикалов, образуя более стабильные радикалы в процессе разложения [170].

Методами ЯМР также изучалось воздействие растворителей на каучуки, поскольку многие резиноподобные материалы при применении часто находятся в прямом контакте с жидкостями, например, когда используются в качестве уплотнительных компонент. Чувствительность промышленного натурального каучука к биодизельному топливу была исследована при погружении натурального каучука с наполнителем из технического графита (CBVNR) в различные смеси дизельного/биодизельного топлива [171]. Измерения  $T_{2эф}$  методом КПМГ были произведены до погружения и после 30 и 90 дней нахождения в резервуарах с исследуемыми смесями. Полученные данные показали наличие трех компонент, времена релаксации  $T_{2эф}$  для которых увеличивались с увеличением концентрации биодизеля и времени погружения. Чтобы отделить эффект набухания от фактического эффекта добавления биодизеля, были проведены мульти-квантовые эксперименты (MQ). Полный выход из строя материала достигается через 90 дней использования чистого биодизеля, когда сигнал MQ не обнаруживается. Анализ с использованием импульсной последовательности Многослойного Магического Эхо (MSE - Magic Sandwich Echoes) смог обнаружить присутствие твердотельной фазы в жидких смесях, содержащих биодизель

после удаления образца, о чем свидетельствуют возрастающие интенсивности сигналов со временем погружения на рисунке 1.9.

Мэнсиллом с коллегами [172] методами ЯМР было проанализировано влияние методики приготовления вулканизированных эластомерных смесей натурального каучука (НК) и бутадиен-стирольного каучука (БСК) на фазовую морфологию и структуру. Были применены две различные методологии компаундирования: механическое смешивание в двухвалковой мельнице и смешивание в растворе путем растворения эластомеров в соответствующем растворителе.

Образцы с различным соотношением НК/БСК вулканизировались с использованием обычной системы отверждения на основе серы и TBBS (н-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид) в качестве катализатора. После чего фазовое распределение резиновых матриц в смесях исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии, выявляя различия в соединениях в зависимости от способа получения.

Слабые остаточные диполь-дипольные связи, вызванные наличием поперечных связей и топологических ограничений в вулканизированных

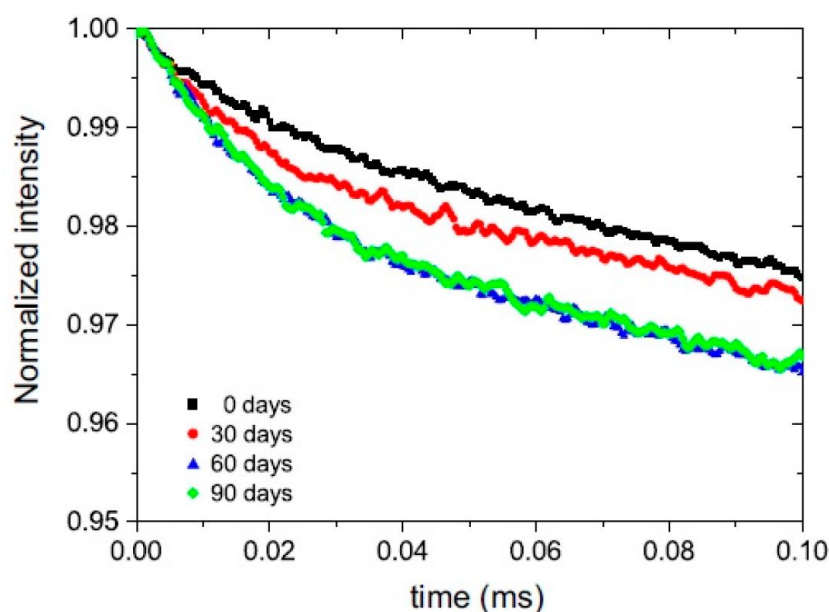


Рисунок 1.9 – Эволюция сигналов  $^1\text{H}$  ММЭ ССИ биодизельной смеси из чистого топлива в начале эксперимента и после погружения вулканизированного натурального каучука с наполнителем из технического графита [171].

образцах, были охарактеризованы с помощью протонной мульти-квантовой ЯМР-спектроскопии. Данные по исследованию структуры, полученные с помощью ЯМР и экспериментов по равновесному набуханию [173], сравнивались и дополнялись измерениями вязкости смеси в процессе вулканизации.

Было обнаружено, что метод приготовления оказывает сильное влияние на морфологию и структуру получаемой молекулярной сетки. При увеличении концентрации натурального каучука в смеси увеличивалось число молекулярных сцеplений и сшивок.

Методом слабопольного ЯМР возможно также отличить материалы, подвергнутые механическим деформациям, от эталонных образцов. В работе [174] уплотнительные кольца из фторсиликона подверглись ускоренному старению при сжатии. Использовалась модифицированная версия последовательности мульти-квантовой методики ЯМР, с помощью которой оценивался релаксационный вклад дипольных связей. В результате был сделан вывод об увеличении скорости релаксации после сжатия по сравнению с исходными образцами. Однако данный метод недостаточно чувствителен, чтобы различать степень сжатия, а только позволяет судить о самом факте механического воздействия.

Дифференциации между образцами с небольшими различиями возможны при использовании методов оценки слабопольного ЯМР. Было проведено подробное исследование предела обнаружения (LOD), предела количественного определения (LOQ) и дискриминирующей способности (DP) методов ЯМР-релаксометрии с целью применения для практически не обнаруживаемых различий в образцах полиуретана (ПУ) [175]. Для каждого образца ПУ было рассчитано содержание протонов путем сравнения интенсивностей ССИ образцов с калибровочным жидким образцом, для которого известна доля протонов. Для каждого образца ПУ определяли  $T_2$  подвижной фазы с помощью последовательности твердотельного эха, чтобы



исключить вклад твердой фазы. Представление значений  $T_2$  в зависимости от содержания протонов на графике дает очень разбросанные, некоррелированные результаты, которые можно использовать для идентификации образцов (рисунок 1.10). DP, означающая количество различаемых пар образцов по отношению ко всем возможным парам выборок, была рассчитана с применением методов статистического анализа, получив оценку в 96%. Степень корреляции между результатами, полученными с помощью ЯМР-релаксометрии и других методов, таких как Фурье-ИКС или термогравиметрия, была рассчитана с использованием анализа методом главных компонент и показала более высокую точность методик ЯМР-релаксометрии. Разработанный протокол может быть использован при анализе контроля качества полиуретана.

Применение методов ЯМР-релаксометрии может помочь в определении точного состава полимеров, например, термопластичных эластомеров, характеризующихся микрофазным разделением. Так, в работе [176] исследовался бутадиен-стирольный каучук, где простой компонентный анализ  $T_2$  дал результаты, коррелирующие с оцененным содержанием бутадиена, после разделения гомополимерных блоков стирола и бутадиена. Лучшее

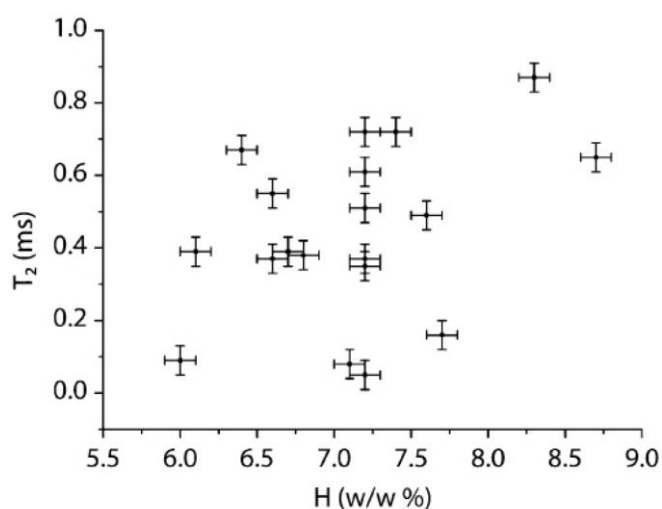


Рисунок 1.10 – Время релаксации  $T_2$  протонов, измеренное с помощью последовательности твердотельного эхо, в зависимости от доли протонов в различных образцах полиуретана. Корреляции между двумя величинами не обнаружено [175].

разрешение компонент каучука достигается для смесей полистирола (ПС) и бутадиен-стирольного каучука (БСК), если известно релаксационное поведение каучука. Хорошее соответствие между экспериментальным распределением  $T_2$  для смеси 1:1 и расчетным показано на рисунке 1.11 (а). Тот же подход может быть полезен для изучения процесса набухания для различных пар полимер-растворитель / смеси растворителей [176]. Полиуритановые дисперсии (ПУ) насыщали смесями ацетона и воды в различных пропорциях. Разложение сигнала ССИ как минимум на шесть компонент позволило пронаблюдать процесс набухания образца в зависимости от состава внешней среды.

Еще более интересным открытием стала возможность соотнести механические свойства полимера с изменениями его времен релаксации. Для

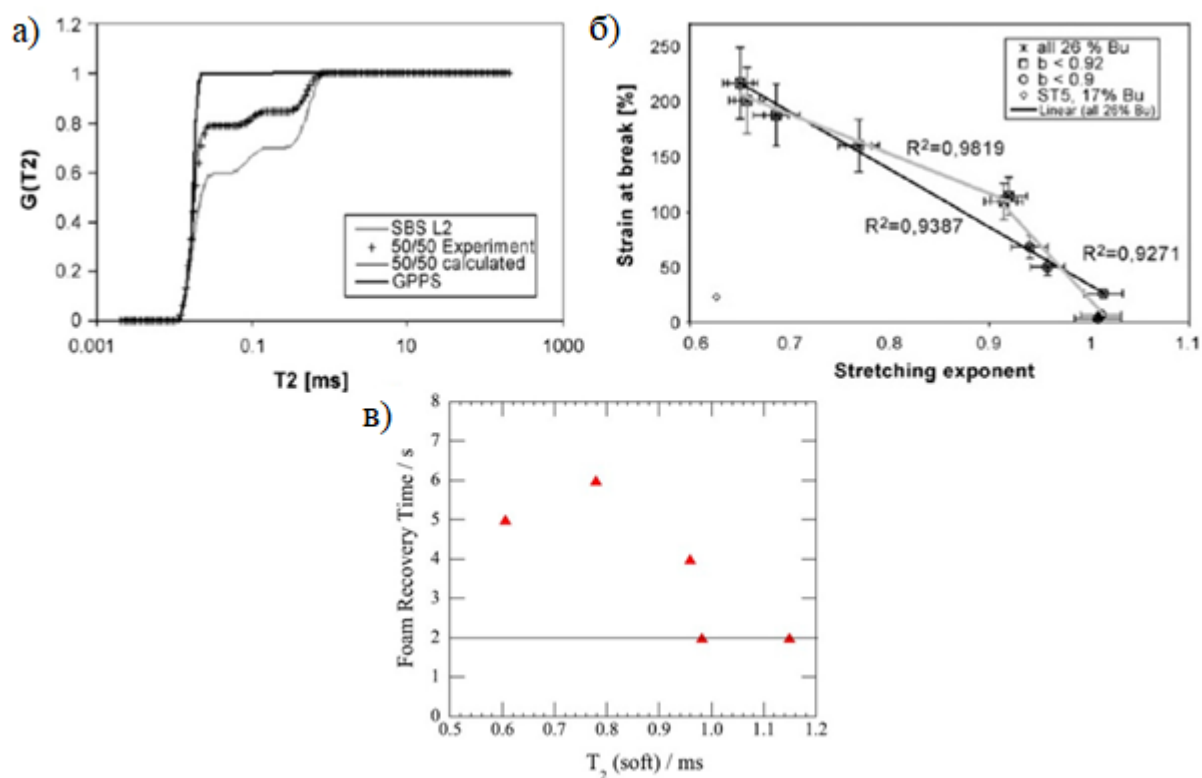


Рисунок 1.11 – Связь параметров  $^1\text{H}$  ЯМР с химическими или физическими свойствами полимеров. (а) Было обнаружено, что распределение  $T_2$  (при 30 °С) меняется в зависимости от состава каучукового компонента, такого как бутадиен-стирольный каучук, в термопластической матрице, такой как полистирол [176]. (б) Корреляция между показателем растяжения экспоненты  $n$  в аппроксимирующей функции ССИ и деформацией при разрыве [176]. (в) Корреляция времени образования пены в пенополиуретане и  $T_2$  для подвижной фракции в  $^1\text{H}$  ЯМР-релаксометрии.[177]

системы ПС-БСК модуль упругости коррелирует с более медленной компонентой  $T_2$ : показатель экспоненты  $n$  в аппроксимации функцией растянутой экспоненты для функции спада показал хорошую корреляцию с удлинением при разрыве (рисунок 1.11 (б)) [176].

Слабопольная ЯМР-ралаксометрия может быть полезна для разделения фракций пенополиуретана, в котором аморфные и кристаллические фракции смешиваются лишь в ограниченной степени [177]. Степень смешивания можно рассчитать по разнице между долей протонов твердой фракции, полученной методом ЯМР, и ожидаемой долей протонов из теоретических оценок.  $T_2$  аморфной фракции коррелирует со временем образования пены (рисунок 1.11 (в)). Также была обнаружена корреляция вязкого демпфирования ( $\tan\delta$ ) с  $T_2$  при более низкой подвижности сегментов аморфной фракции [178]. Кроме того, анализируя образцы поливинилиденфторида, активно применяющихся в гибких узлах для добычи нефти, было исследовано изменение релаксаций напряжений при изменении состава полукристаллических полимеров. Релаксация напряжений под действием деформации сопровождается уменьшением кристалличности с вероятным увеличением жестко-аморфной фазы [177], что дает возможность оценки стабильности материала методом ЯМР релаксации при сохранении его механических свойств в рабочих условиях.

Улучшения, вызванные изменениями в процессе производства полимеров, также можно изучить методами слабопольной ЯМР-ралаксометрии, например, оценив влияние различных сшивающих агентов [179], стабилизаторов [169] или пластификаторов. Введение новых пластификаторов было в центре внимания группы Пателя [180] при исследовании обычной смолы в качестве адгезива. Релаксация  $T_1$  оказалась релевантным параметром для сравнения эффективности различных пластификаторов и изменений их концентрации. Более высокие значения  $T_1$  связаны с более затрудненной подвижностью, а значит, более жесткой

структурой, имеющей более высокую степень сшивки. Методом ЯМР-релаксометрии было изучено влияние на плотность сшивки как реактивных [181], так и нереактивных [182] пластификаторов, а полный механизм их действия был дополнительно исследован с помощью измерений ДСК и Фурье-ИКС. Также в работе [182] был рассмотрен подробный мониторинг реакции сшивания при различных температурах. Фундаментальная роль правильно солюбилизованного пластификатора была выяснена с точки зрения снижения температуры начала реакции сшивания и увеличения конечной плотности сшивки.

Корреляционный подход был реализован для изучения образования полиакриламидного гидрогеля, который был исследован с помощью корреляционной карты  $T_1$ - $T_2$  с применением обратного преобразования Лапласа [183]. Распределение по временам релаксации  $T_1$  имеет максимум, совпадающий с максимальным значением параметра преобразования мономера в полимер, в то время как корреляционные карты показывают смещение  $T_2$  по мере развития реакции. Величина смещения пропорциональна концентрациям мономера и сшивающего агента в рецептуре, что свидетельствует об информативности метода и позволяет использовать его для мониторинга реакции в режиме реального времени. Корреляционный эксперимент также продемонстрировал увеличение плотности сшивки с увеличением содержания сшивающего агента.

## 1.5. Выводы по главе 1

В данной главе были рассмотрены основные стандартизированные и альтернативные методы (такие как ЯМР) анализа и контроля качества полимеров. Существующие стандартные методы морфологического и механического анализа предполагают или исследование поверхности с сохранением целостности самого материала, или исследование внутреннего

объема образца с его неизбежным разрушением. Также большая часть описанных методов имеет привязку к лабораторному использованию, что затрудняет анализ непосредственно на месте.

Был рассмотрен ряд работ, указывающих на то, что ЯМР-релаксометрия является очень мощным аналитическим инструментом для проверки влияния внутренних и внешних факторов на структуру и свойства полимерных материалов. Результаты экспериментов ЯМР в низком поле очень хорошо коррелируют с данными, полученными с помощью более традиционных методов, таких как набухание или механический анализ, но с тем преимуществом, что они не являются деструктивными и требуют гораздо меньшего количества образца, что позволяет проводить оценку по следам воздействия или непосредственно на готовых изделиях необходимой геометрии.

Также наблюдается чувствительность релаксационных параметров ЯМР к химическому составу и модификации полимерных изделий. Так, распределения времен спин-спиновой релаксации  $T_2$ , получаемые методами обратного преобразования Лапласа, позволяют выделять различные компоненты и оценивать такие параметры, как разделение фаз и компонент образца, степень растяжения/сжатия и др. В свою очередь, времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  оказываются чувствительны к изменениям в плотности сшивки и непосредственно химическому составу образца, позволяя разделять компоненты системы и/или отслеживать химические реакции.

При этом стоит заметить, что традиционные методы ЯМР-релаксометрии в широком спектре исследований полимеров недостаточно информативны, и возникает необходимость в применении новых подходов. Природа сложной формы распада ядерной намагниченности и возможность извлечения из нее информации о структуре и молекулярных движениях системы до конца не исследованы. В подавляющем количестве публикаций спад поперечной намагниченности аппроксимируется простой

или растянутой экспоненциальной функцией. Однако распределение времен релаксации  $T_2$  в большинстве случаев не является одномодальным. Также для корректной интерпретации экспериментальных данных, получаемых с помощью различных ЯМР последовательностей, необходимо дальнейшее изучение причин различия между временами спин-спиновой  $T_2$  и эффективной спин-спиновой  $T_{2эф}$  релаксации в твердых телах – последнюю, зачастую, ошибочно воспринимают как  $T_2$ .

Таким образом, несмотря на уже существенные достижения ЯМР-релаксометрии, требуется дальнейшая разработка аналитических и экспериментальных процедур для повышения информативности полученных данных при повседневном использовании малогабаритных слабополюсных ЯМР-релаксометров даже для неспециалистов в этой технике.

## 2. ОБОРУДОВАНИЕ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения поставленных задач работы, а именно обработки существующих и созданию новых ЯМР методик для исследования полимеров, возникает необходимость в разработке ЯМР спектрометра с возможностью относительно быстрого и простого способа добавления и/или модернизации блоков спектрометра. В результате чего был разработан универсальный спектрометр модульного исполнения на основе коммерческих элементов.

Таким образом, часть экспериментальных данных, представленных в работе, была получена на ЯМР-спектрометре лабораторного изготовления, собранного при непосредственном участии автора данной диссертационной работы. Блок-схема спектрометра представлена на рисунке 2.1. Среди основных блоков спектрометра можно выделить систему генерации радиочастотных импульсов, РЧ усилитель мощности, дуплексер,

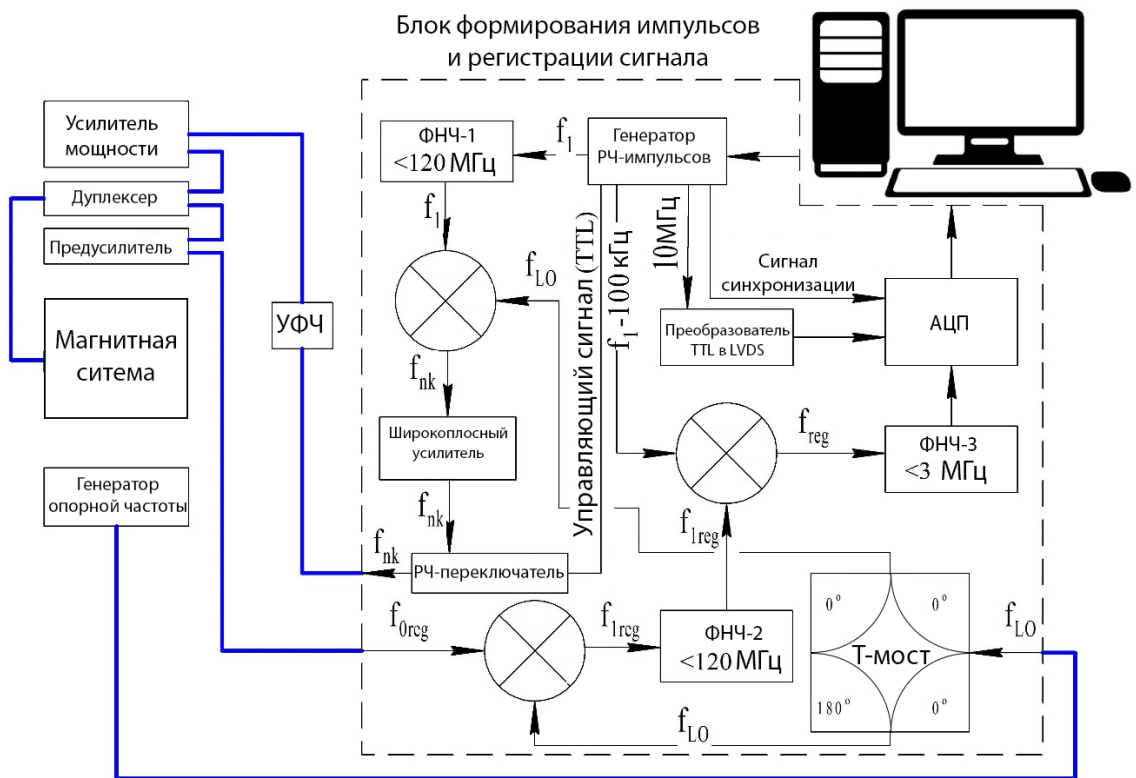


Рисунок 2.1 – Блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра. ФНЧ – фильтр нижних частот; УФЧ – узкополосный фильтр частот

предусилитель сигнала ЯМР, системы формирования импульсных последовательностей и регистрации сигнала, магнитная система, система управления спектрометром (персональный компьютер с программным обеспечением Labview).

## **2.1. Система генерации РЧ импульсов и регистрации сигнала**

В качестве генератора РЧ импульсных последовательностей используется PulseBlasterDDS DDS-II-300 USB (Firmware 14-3, SpinCore Technologies, Inc.). Он имеет два аналоговых выхода для генерации РЧ-сигналов произвольной формы (до 150 МГц) и четыре дискретных TTL-выхода. Помимо генерации самих импульсов, PulseBlasterDDS также используется в данной установке для синхронизации и управления блоками спектрометра – блоком регистрации сигналов, быстродействующими РЧ-ключами и т.д. Предельная частота генерации, без дополнительного повышения частоты, составляет 120 МГц. Для подавления спектральных составляющих на более высоких частотах, возникающих из-за дискретности ЦАП генератора, на выходе генератора установлен фильтр нижних частот (ФНЧ-1) с частотой среза 120 МГц. Для достижения более высоких частот применяется дополнительное перемножение частот. В качестве генератора опорной частоты выступает РЧ-генератор непрерывного сигнала Rohde&Schwarz 90 kHz – 1.1 GHz SML 01. Перемножение частот достигается пассивными миксерами производства ADE Mini-Circuits (США), работающими в диапазоне частот 0,1-500 МГц. После чего применяется дополнительное усиление импульсов широкополосным усилителем WALFRONT (10 кГц - 4 ГГц, 21 дБ). На выходе блока генерации импульсов установлен быстродействующий РЧ-ключ ZYSWA 2 50DR (Mini-Circuits), управляемый дискретным TTL-сигналом с выхода PulseBlasterDDS, для защиты усилителя мощности от наводок и шумов в отсутствие импульсов.



Дополнительно перед усилителем устанавливается узкополосный фильтр частот (УФЧ), для подавления паразитных спектральных составляющих, возникающих в ходе перемножения частот.

В зависимости от частоты импульсов используются различные коммерческие усилители мощности Rohde&Schwarz BBA100 – на 500 Вт для частот 9 кГц – 250 МГц и 125 Вт для 250 МГц – 1 ГГц. Для подавления шумов усилителя, негативно сказывающихся на величину сигнал/шум при регистрации ЯМР сигналов, на его выходе устанавливается серия последовательно соединенных диодных пар (не показаны на блок-схеме усилителя).

ЯМР сигнал, принимаемый РЧ контуром на частоте  $f_{0\text{reg}}$ , после усиления предусилителем поступает на систему регистрации, где к нему применяются понижение частоты: одноступенчатое для частот ниже 120 МГц и двухступенчатое в случае частоты выше 120 МГц. В последнем случае сигнал понижается перемножением на опорную частоту генератора Rohde&Schwarz с помощью миксера Mini-Circuits ADE-1 и фильтра ФНЧ-2, что понижает частоту сигнала в диапазон менее 120 МГц. В случае ЯМР частот ниже 120 МГц этот этап пропускается. Далее сигнал снова смешивается с опорным сигналом на частоте  $f_1-100$  кГц, который генерируется со второго выхода PulseBlasterDDS.

В качестве АЦП используется цифровой осциллограф TiePie Handyscope HS5-540 XM, с максимальной частотой дискретизации  $f_{\text{rate}} = 500$  МГц и максимальным разрешением 14 бит. Обмен данными с компьютером, на котором установлена программное обеспечение для управления спектрометром, происходит по протоколу USB-2.0.

Генератор импульсов и АЦП синхронизированы через тактовый сигнал на частоте 10 МГц, который генерируется PulseBlasterDDS и преобразуется с типа TTL в LVDS с помощью микросхемы драйвера DS90LV019, и принимается на входе “Clock interface” осциллографа. Также с генератора

импульсов посылаются синхронизирующие TTL импульсы для обозначения момента начала регистрации сигнала. Используемый осциллограф имеет малый джиттер временной задержки между нарастанием синхроимпульса TTL и временем начала записи АЦП:  $t_{\text{jitter}} = n/f_{\text{rate}}$ , где  $n = 1 \div 4$ . Это позволяет получить незначительный фазовый джиттер записанного сигнала, если последний имеет достаточно низкую несущую частоту (10-100 кГц). Таким образом возможно применение цифрового квадратурного детектирования с применением накопления сигналов, с очевидными преимуществами цифровой обработки данных по сравнению с аналоговыми схемами.

Основные ограничения описанной системы определяются полосами частот отдельных блоков. Так, частотные смесители работают в пределах от 500 кГц до 500 МГц, а предусилитель от Bruker MSL 400 в пределах от 5 до 500 МГц, что и определяет частотные пределы самого спектрометра.

## 2.2. Программное обеспечение

Программное обеспечение (ПО) для управления генератором импульсов (PulseBlasterDDS DDS-II-300 USB) и АЦП (TiePie Handyscope HS5-540 XM) было реализовано в программной среде LabVIEW с использованием исполняемых \*.exe файлов для загрузки импульсных последовательностей в регистры памяти генератора импульсов PulseBlasterDDS.

Интерфейс ПО позволяет задавать тип и параметры импульсной последовательности, а также параметры регистрации данных. Первичная обработка сигналов, такая как цифровое квадратурное детектирование, преобразование Фурье, фильтрация и т.д. могут быть выполнены средствами LabVIEW, но сам код импульсной последовательности написана на языке C. То есть генерируется исполняемый \*.exe файл, доступный для запуска через интерфейс LabVIEW.

Все параметры импульсных последовательностей, такие как форма и амплитуда импульсов, длительности, фазы, частоты и задержки, записываются в регистры PulseBlasterDDS через SpinCore API. Аналоговые выходы PulseBlasterDDS имеют 1024 частотных и 128 фазовых регистров, а сама импульсная последовательность может содержать до 4000 командных слов.

## 2.3. Магнитная система

### 2.3.1. Магнитная система на основе сверхпроводящего магнита с криостатом

Для отработки новых методов ЯМР возникает необходимость в магнитной системе с достаточно высоким уровнем однородности магнитного поля, а также возможностью контроля дополнительных параметров экспериментов: например, таких как температура образца или величина внешнего магнитного поля.

На рисунке 2.2 представлена блок-схема варианта реализации лабораторного ЯМР спектрометра – используется сверхпроводящий магнит (NbTi) с широким теплым отверстием диаметром 9 см, в который установлен криостат optCRYO105 фирмы RTI Ltd. (Черноголовка, Россия). Схема криостата была модернизирована при производстве согласно особенностям установки – были удалены оптические окна и увеличена глубина шахты. Сам магнит был взят от ЯМР-спектрометра Bruker MSL 400 со значением магнитного поля в 9,39 Тл, создаваемого током 60 А в основном соленоиде. Также рассматриваемый сверхпроводящий магнит содержит 8 сверхпроводящих «холодных» шиммирующих катушек (Z0, X, Y, Z, XZ, YZ, XY, X2-Y2).

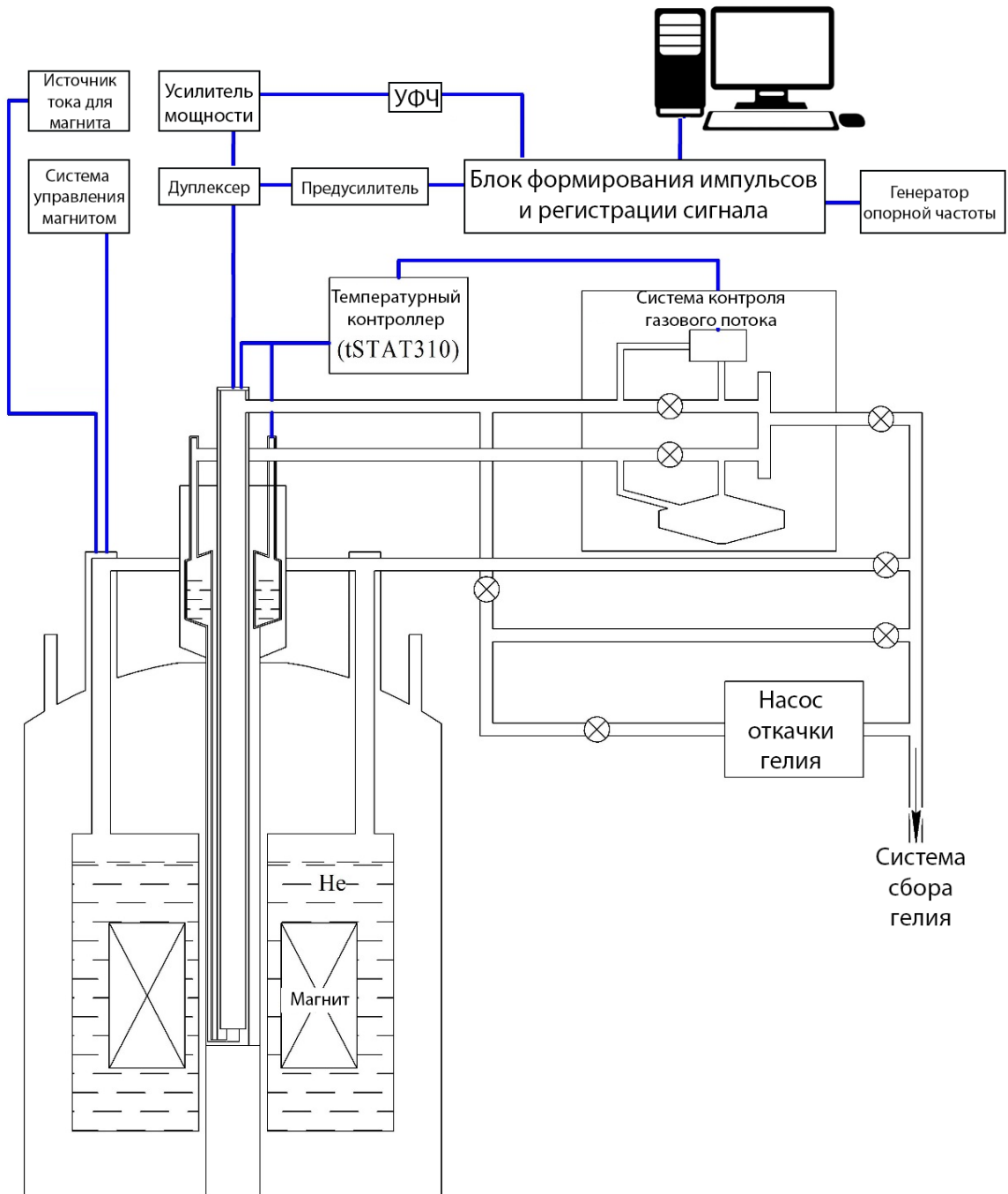


Рисунок 2.2 – Блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра в реализации использования со сверхпроводящим магнитом и криостатом.

Одной из целей модернизации магнита являлось возможность варьирования магнитного поля. Однако основная проблема изменения поля заключалась в недостаточной надежности низкотемпературного разъема (рисунок 2.3 (12)) при повторяющихся циклах соединения/разъединения вставки с токовводами, необходимыми для ввода и вывода тока в основную

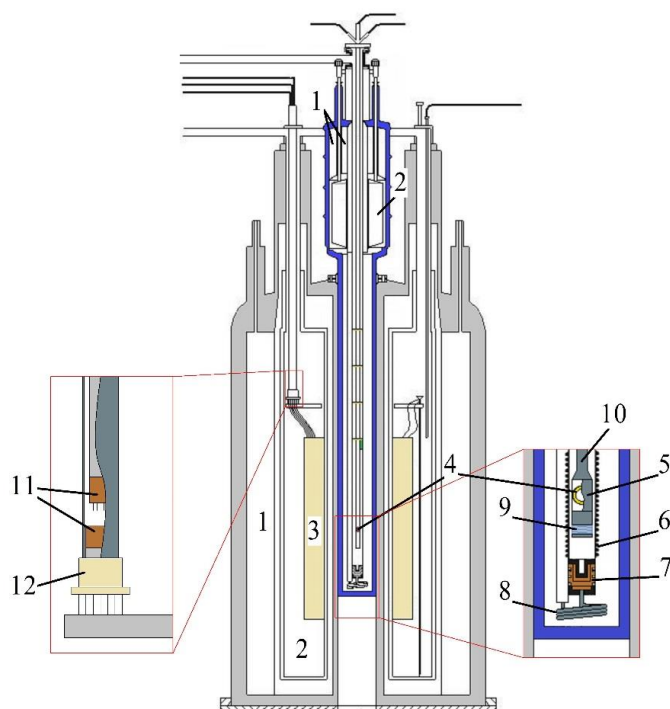


Рисунок 2.3 – Блок-схема систем сверхпроводящего магнита и криостата, вставленного в теплую дыру магнита: азотные емкости криостата и магнита (1); гелиевые емкости криостата и магнита (2); обмотка сверхпроводящего магнита (3); ЯМР-катушка с образцом (4); термостатирующая камера (5); экран (6); теплообменник (7); капилляр из нержавеющей стали (8); нагревательный элемент (9); опора из нержавеющей стали (10); 18-контактный разъем FGG.2K.318 (LEMO) для ввода тока в сверхпроводящий магнит (11); 32-контактный разъем из комплекта к магниту Bruker MSL 400(12).

катушку магнита от внешнего источника тока. При этом, расположение вставки с тоководами в постоянном контакте с магнитом является нецелесообразным, так как приводит к дополнительным теплопритокам и, как следствие, неоправданно высокому расходу жидкого гелия. Для решения данной проблемы была предложена оригинальная шлюзовая конструкция на основе коммерческого токовода от ЯМР-спектрометра Bruker MSL 400 и многоразового разъема. В частности, был использован промежуточный самоблокирующийся компактный 18-контактный разъем FGG.2K.318 (LEMO), который выдерживает до 5,5 А на каждый контакт при комнатной температуре, и имеет запас прочности до нескольких тысяч циклов соединения/разъединения. Восемь контактов данного разъема были задействованы под тоководные провода, используемые для ввода тока в основную катушку магнита, остальные – для ввода тока в шиммирующие

катушки и нагреватели сверхпроводящих ключей. Одна часть разъема установлена внутри первичной вставки и подключена к первичному разъему. Вторая – на конце дополнительной вставки с токовводами (рисунок 2.3 (11)). Таким образом, если дополнительная внутренняя вставка с токовводами выведена из магнита, то дополнительного теплопритока по проводам нет, а, следовательно, и расход гелия остается в своих стандартных пределах. Так как в момент изменения поля разъем FGG.2K.318 погружен в гелиевую атмосферу при низкой температуре, то каждый контакт разъема может выдержать значительно большие токи, чем 5,5 А.

Блок управления низкотемпературными ключами и вводом тока в шиммирующие катушки состоит из регулируемого источника тока (максимальный ток 6,5 А) на основе стабилизатора напряжения LM338 и пяти источников тока на основе LM317, настроенных на 80 мА для нагрева сверхпроводящих ключей. Данная схема позволяет также управлять нагревателями сверхпроводящих ключей основной и шиммирующих катушек (Z0, X, Y, Z), а также вводом и выводом магнитного поля в шиммирующих катушках. Для ввода тока в основную катушку магнита используется сторонний источник тока для сверхпроводящих магнитов с возможностью генерации тока до 100 А - АТЕ6-100М производства КЕРСО. Однако, во избежание возможности перегрева коннектора FGG.2K.318, введено ограничение на ток до 55 А, что соответствует полю 8,5 Тл в рабочей области магнита.

Однородность магнитного поля в данной системе была экспериментально оценена по  $^1\text{H}$  ЯМР-сигналу от образца воды в стеклянной ячейке сферической формы внутренним диаметром 5 мм. Параметр однородности оценивался как отношение ширины частотного спектра сигнала на его полувысоте к его средней частоте [184]:

$$\Delta B = \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (2.1)$$

$\Delta B$  составил  $7 \times 10^{-6}$  (7 млн.д.) с выведенным полем из шиммирующих катушек, и  $5 \times 10^{-7}$  (0,5 млн.д.) с шиммированием с помощью градиентов первого порядка (X, Y, Z).

Криостат optCRYO105, используемый в данной сборке (рисунок 2.2), по сути, представляет собой продувной криостат, в котором гелиевый бак сообщается с шахтой и расположенной в ней термостатической камерой с образцом через капилляр с теплообменником. Температура образца контролируется температурой потока газообразного гелия из теплообменника с помощью электрического нагревателя и скоростью потока в шахте, регулируемой клапаном с электронным управлением, расположенным вне криостата на линии сбора гелия (рисунок 2.2).

Контроль температуры образца осуществляется контроллером tSTAT310, который устанавливает поток газа и ток нагрева в зависимости от температуры образца, измеренной термопарой Cu/Cu:Fe, один из концов которой расположен в гелиевом баке, а другой в непосредственной близости с образцом. Данный контроллер подбирает параметры нагрева и сигнала открытия клапана на основе ПИД-регулятора. В штатном режиме рассматриваемый криостат позволяет осуществлять регулировку температуры образца в диапазоне 4,2-273 К. Более низких температур возможно достигнуть, прибегнув к методу откачки паров гелия. Для этого жидкий гелий из бака переливается через капилляр в шахту с образцом, после чего давление в шахте понижается путем откачки паров гелия форвакуумным насосом. Температура образца в данном случае измерялась калиброванным резистором Allen-Bradley номиналами 26 Ом при комнатной температуре. Экспериментально данным методом на представленной установке удалось достигнуть температуру 1,65 К.

### 2.3.2. Компактная низкополевая магнитная система на основе сборки

#### Хальбаха

Для адаптации экспериментальных методов, полученных в ходе данной работы, к компактным слабополюсным ЯМР-релаксометрам, необходимо использовать магнитную систему с параметрами габаритов, однородности и среднего значения поля, приближенную к уже существующим конфигурациям. При этом, исходя из соображений практической применимости, к разрабатываемой системе было дополнительно наложено условие относительно низкой стоимости.

В качестве оценки эффективности конфигурации магнитной сборки в ряде работ [118,155] был предложен параметр размерно-полевого отношения  $R_h$ :

$$R_h = \left( \frac{B_0}{\Delta B} \right) \left( \frac{V_w}{m_d V_d} \right), \quad (2.2)$$

где  $V_d$  и  $m_d$  – объем и масса магнитной сборки,  $V_w$  – объем рабочей области, для которой рассчитывается среднее значение поля  $B_0$ .

Обзор некоторых магнитныхборок для сравнения был приведен в таблице 1.2 в обзорной главе данной работы.

В качестве основы разработанной магнитной системы была выбрана система из работы Мореси и Магина [154], состоящая из 8 постоянных магнитов. Данная магнитная сборка имеет наименьшее число элементов и достаточно простую реализацию, в сравнении с другими магнитными сборками, представленными в таблице 1.2.

Для составления магнитной сборки были выбраны магнитные стержни  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  квадратного сечения с размерами  $10 \times 10 \times 100$  мм<sup>3</sup>, стандарта N27, как дешевые и легкодоступные формы постоянных магнитов. Коэрцитивность магнитов стандарта N27 задается, как  $H_c = \sqrt{27} \cdot 155319$  А/м, а коэффициент температурного дрейфа равен 0,12 %/К.



Для упрощения расчетов карты магнитного поля было проведено моделирование для двухмерной системы (стержни бесконечной длины). Карты постоянного магнитного поля были получены с использованием программного обеспечения FEMM 4.2 [185], которое позволяет решать двумерные плоские и трехмерные осесимметричные низкочастотные магнитные и электростатические задачи методом конечных элементов. Расчеты постоянных магнитных полей, их распределения и анализ производился в программной среде MatLab с использованием пакета OctaveFEMM [186], позволяющего работать с FEMM 4.2 с помощью набора функций MatLab.

Однородность магнитного поля в моделировании оценивалась по параметру стандартного отклонения  $\delta_B$ :

$$\delta_B = \sqrt{\frac{\sum_k (B_k - B_0)^2}{N}}, \quad (2.3)$$

где  $B_0$  и  $B_k$  – среднее значение магнитного поля и его величина в  $k$ -ой точке внутри рабочей области двумерной карты, соответственно,  $N$  – общее число точек, равномерно расположенных внутри рабочей области.

Экспериментальные оценки среднего значения и неоднородности магнитного поля были получены с помощью оценки частоты ЯМР-сигнала протонов воды внутри ячейки с внутренним диаметром 4 мм в ЯМР катушке высотой 10 мм, расположенной в геометрическом центре магнитной сборки. Эксперименты по регистрации ССИ осуществлялись на спектрометре лабораторного изготовления, рассмотренном ранее в данной главе.

Чертеж поперечного среза предлагаемой сборки Хальбаха представлен на рисунке 2.4 (а). Позиции элементов обозначены как А1, ... , А8. Для магнитных стержней было принято условное обозначение М1, ... , М8. Таким образом, конфигурация с обозначением М4М1М3М2 означает, что М4 в позиции А1, М1 в А2, М3 в А3, М2 в А4.

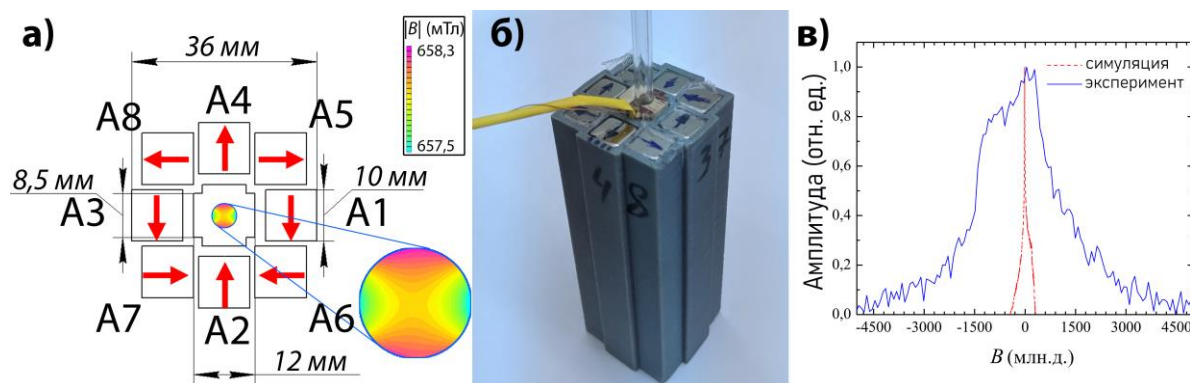


Рисунок 2.4 – 8-элементная сборка Халбаха: (а) чертеж и расчетная карта магнитного поля в рабочей области образца, (б) фотография собранного магнита, (в) расчетное (идеальные бесконечные магниты) и экспериментально полученное распределение магнитного поля в первичной конфигурации M1M2M3M4M5M6M7M8.

Форма для магнитных стержней была напечатана на 3D-принтере Prusa i3 Nephthos из PLA-пластика. Точность печати составляла 60 мкм. Минимальный диаметр внутреннего окна магнитной системы составил 12 мм. Внешние размеры магнитной сборки составили  $40 \times 40 \times 102$  мм<sup>3</sup> (рисунок 2.4 (б)). Суммарный вес сборки Халбаха составил 0,6 кг.

Предлагаемая нами конфигурация, в отличие от изначальной сборки Мореси и Магина [154], состоит из двух, а не одного, колец Мандал радиусами 13 мм (позиции A1, A2, A3, A4) и 15,6 мм (позиции A5, A6, A7, A8). Результаты моделирования данной конфигурации с идеальными магнитными стержнями стандарта N27 бесконечной длины в области диаметром 4 мм представлены на рисунке 2.4 (в) пунктирной красной линией и дают следующие значения:  $B_{0,ideal} = 657,9$  мТл,  $\Delta B_{ideal} = 39$  млн.д.,  $\delta_{B,ideal} = 145,6$  млн.д., что дает хорошие предсказания ( $R_h = 21,65$  Тл/кг) в сравнении со сборками из Таблицы 1.2, а также более высокое значение поля при схожей однородности в сравнении с конфигурацией, где все 8 элементов расположены на одной окружности [154]. Так, в случае 8-элементного Мандала с радиусом 15,6 мм расчеты дают:  $B_{0,ideal} = 546,8$  мТл,  $\Delta B_{ideal} = 16,7$  млн.д.,  $\delta_{B,ideal} = 172,2$  млн.д.. Расхождения в значениях  $\Delta B_{ideal}$  и  $\delta_{B,ideal}$  вызваны асимметричностью и значительным расхождением от гауссовой формы линии в получаемом распределении магнитных полей.

Трехмерные численные расчеты магнитного поля, создаваемого конечным идеальным цилиндром [187] длиной 100 мм, предсказывают изменение магнитного поля вдоль оси цилиндра (в пределах 10 мм на расстоянии 15 мм от оси цилиндра) порядка 1 млн.д.. Данное значение гораздо меньше ожидаемой однородности магнитного поля нашей сборки Хальбаха в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров (рисунок 2.4 (а) и (в)).

Экспериментальные данные (сплошная линия на рисунке 2.4 (в)) для случайно выбранной конфигурации магнитных стержней M1M2M3M4M5M6M7M8 показывают распределение поля со средним значением  $B_{0,exp} = 590,1$  мТл ( $f_0 = 25,12$  МГц) и полушириной  $\Delta B_{exp} = 2374$  млн.д., что соответствует параметру  $R_h \approx 0,32$  Тл/кг. При этом суммарная стоимость изготовления магнитной системы не превысила 150 евро (по ценам 2023-го года), что существенно ниже оценочной стоимости изготовления самых дешевых из сборок, рассмотренных в таблице 1.2.

### 2.3.3. Конфигурация магнитов в сборке Хальбаха с учетом дефектов магнитных стержней

Характеристики постоянных магнитов ограничены не только их дизайном, но и их высокой температурной чувствительностью и дефектами магнитных материалов. И если первая проблема может быть решена путем стабилизации температуры окружающей среды или конструкционным решением компенсации дрейфа температуры [188], то проблема несовершенства материалов является частной задачей для каждой отдельной магнитной системы. Это связано с тем, что всегда существуют производственные дефекты, которые приводят к изменению намагниченности отдельного магнитного блока на 0,1-5% и дополнительному отклонению угла намагничивания до  $0,9^\circ$  по сравнению с идеальными магнитами [116]. По этим

причинам реальные магнитные системы всегда демонстрируют худшие результаты по сравнению с расчетами и моделированием.

В настоящее время предложено множество вариантов схем пассивного [118] и активного [189–191] шиммирования магнитных полей для сборок Хальбаха. Однако отклонения магнитных полей отдельных магнитных блоков обычно не принимаются во внимание, и желаемый уровень однородности достигается итерационными способами путем перестановки отдельных блоков в процессе сборки. Альтернативным способом является использование дополнительной шиммирующей системы, при этом происходит увеличение самой конструкции магнитной сборки.

В работах [155,161] было предложено учитывать несовершенство магнитных материалов на этапе моделирования магнитной сборки. Так, Паркер с коллегами [155] предложили учесть несовершенство магнитных материалов при моделировании для окончательной коррекции магнитного поля с помощью дополнительного кольца (Мандал) шиммирующих магнитов. И, как следствие, теоретически было показано, что однородность магнитного поля может быть улучшена на порядок величины путем поиска оптимальной конфигурации несовершенных магнитных блоков с использованием алгоритма генетического отбора.

Хугон и др. [161,192] прибегли к сложной экспериментальной характеристике отдельных магнитных блоков с использованием высокоточного датчика Холла и самодельных датчиков микро-ЯМР с точностью позиционирования не более 10 мкм. На основе экспериментальных данных были исключены магнитные блоки с сильными дефектами намагниченности (изначально было закуплено на 40% блоков больше, чем требовалось в сборке). Итоговая оптимальная расстановка блоков в сборке была найдена на основе компьютерного моделирования с применением алгоритма, генерирующего ограниченное число случайных комбинаций перестановок магнитных блоков. Построив более точную карту полей, на

основе точной характеристики магнитных элементов, эта оптимальная конфигурация была дополнена шиммирующими магнитными блоками для достижения однородности порядка десятков мЛн.д..

Полагаясь на опыт поиска оптимальных конфигураций в цитированных выше работах, были оценены вклады отклонений коэрцитивности и углов намагниченности блоков в однородность и среднее значение магнитного поля для предложенной в работе сборке Хальбаха (рисунок 2.4 (а)). Было выполнено два независимых моделирования. Сначала были промоделированы карты магнитного поля для 4000 конфигураций со случайным отклонением углов намагниченности для каждого магнитного стержня, заданных распределением Гаусса со стандартным отклонением  $\sigma_{a,sim} = 0,3^\circ$ . Затем подобное моделирование производилось для магнитных стержней без угловых отклонений намагниченности, но со случайными отклонениями коэрцитивности, с заданным  $\sigma_{m,sim} = 1,67\%$ . Данные стандартные отклонения были заданы согласно правилу «трех сигм»:  $3\sigma_{a,sim} = 0,9^\circ$  и  $3\sigma_{m,sim} = 5\%$  [193]. Результаты расчетов представлены на рисунке 2.5.

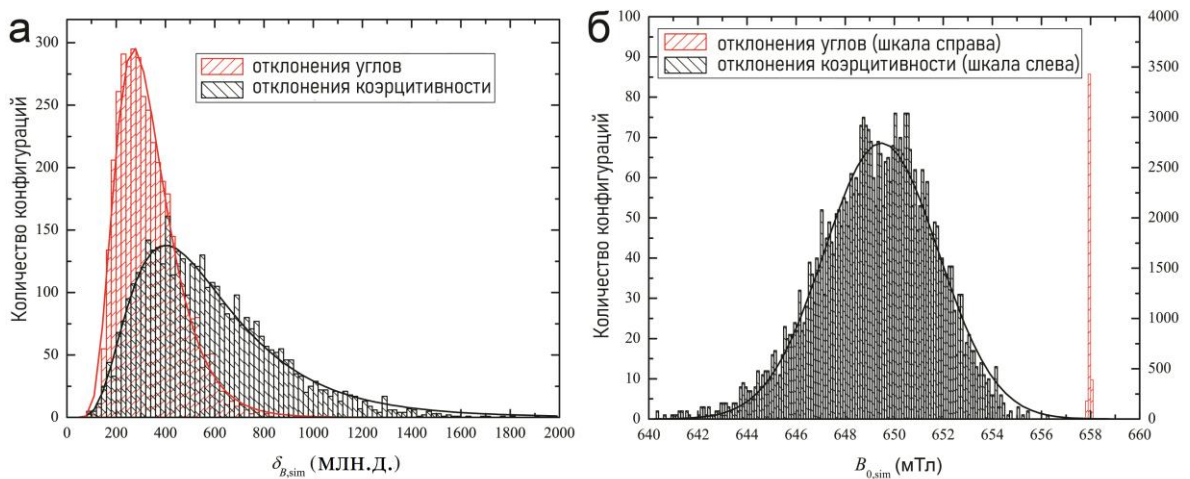


Рисунок 2.5 – Распределения (а) однородности магнитного поля  $\delta_{B,sim}$  и (б) среднего значения поля  $B_{0,sim}$  в сборке Хальбаха с магнитными стержнями, имеющими случайные отклонения угла намагниченности (при пренебрежении отклонениями коэрцитивности - красные элементы) и коэрцитивности (при пренебрежении отклонениями углов - черные элементы). Сплошные линии – аппроксимации логнормальной функцией к соответствующим кривым.

Полученные распределения для однородности магнитного поля  $\delta_{B,\text{sim}}$ , представленные на рисунке 2.5 (а), были аппроксимированы логнормальным распределением с параметрами медианы  $m$  и стандартным отклонением  $\sigma_{\log}$ . Были получены следующие значения:  $\sigma_{\log,a} = 0,37$ ,  $m_a = 313,20$  млн.д. для симуляций с угловыми отклонениями намагниченности блоков и  $\sigma_{\log,m} = 0,52$ ,  $m_m = 524,44$  млн.д. для симуляций с отклонениями коэрцитивности. Данные оценки показывают, что ожидаемые отклонения коэрцитивности магнитных стержней могут дать примерно в 2 раза больший вклад в неоднородность поля, чем угловые отклонения, поэтому можно ожидать, что отклонения коэрцитивности имеют более высокий приоритет в процессе сборки магнита.

Рисунок 2.5 (б) показывает также пренебрежимо малый вклад угловых отклонений на среднее значение магнитного поля ( $\langle B_{0,\text{sim}} \rangle_a = 657,9$  мТл и  $\sigma_{\text{norm},a} = 0,07$  мТл) по сравнению с эффектом отклонения коэрцитивности ( $\langle B_{0,\text{sim}} \rangle_m = 649,48$  мТл,  $\sigma_{\text{norm},m} = 4,65$  мТл). Таким образом, измерения значения среднего магнитного поля в сборке Хальбаха могут позволить оценить отклонения коэрцитивности для каждого магнитного стержня независимо от угловых отклонений их намагниченности.

Полагаясь на выводы, полученные выше, было решено экспериментально оценить коэрцитивность каждого магнитного блока. Для этого были проведены измерения величины магнитного поля в центре сборки методом ЯМР при помещении блоков в случайном порядке в упрощенную тестовую конфигурацию, состоящую из меньшего количества блоков. Повторяя такую процедуру многократно, на основе большого количества экспериментальных данных в дальнейшем были определены коэрцитивности всех магнитных блоков. Для определения наведенного поля от каждого магнитного стержня с высокой точностью, было логично уменьшить количество элементов в тестовой конфигурации, но, с другой стороны, необходимо сохранить достаточное количество элементов для высоких интенсивности и однородности магнитного поля, необходимого для

достаточной чувствительности ЯМР-эксперимента. В качестве компромисса была выбрана симметричная 4-элементная тестовая конфигурация (позиции для расположения магнитов в сборке на рисунке 2.4: A1, A2, A3, A4). Моделирование данной конфигурации предсказывало среднее значение поля 379,8 мТл и полуширину сигнала 1107 млн.д. для случая бесконечных идеальных магнитных цилиндров, что достаточно для необходимой точности измерения магнитного поля.

Во втором столбце таблицы 2.1 приведены средние значения поля для 10 измерений, полученные с помощью ЯМР-сигнала для 4-элементной конфигураций с магнитными стержнями, выбранными случайным образом из восьми возможных. На основе принципа суперпозиции магнитных полей и экспериментальных данных была составлена система линейных уравнений:

$$\begin{pmatrix} B_{M1} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M4} \\ B_{M1} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M5} \\ B_{M1} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M6} \\ B_{M1} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M7} \\ B_{M1} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M8} \\ B_{M8} & B_{M2} & B_{M3} & B_{M1} \\ B_{M8} & B_{M3} & B_{M2} & B_{M1} \\ B_{M8} & B_{M3} & B_{M2} & B_{M5} \\ B_{M8} & B_{M3} & B_{M6} & B_{M5} \\ B_{M8} & B_{M7} & B_{M6} & B_{M5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 347,3 \\ 346,4 \\ 336,8 \\ 351,6 \\ 349,2 \\ 352,7 \\ 350,9 \\ 348,8 \\ 339,8 \\ 338,4 \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

где  $B_{Mi}$  – величина, пропорциональная коэрцитивности  $i$ -ого магнитного стержня,  $\alpha_j$  – фактор геометрического положения магнитного стержня в позиции  $A_j$ , учитывающий различия в расстояниях от центра всей сборки до центра  $j$ -го блока и направление намагниченности блока. Таким образом, произведение  $B_{Mi}\alpha_j$  будет определять вклад в суммарное поле сборки от  $i$ -го магнитного стержня, расположенного в позиции  $A_j$ .

Из-за условия симметричности рассматриваемой системы и пренебрежения, на данном этапе, угловыми отклонениями, мы можем предположить, что вклад магнитного стержня в позиции A1 эквивалентен в позиции A3, а A2-A4:

Таблица 2.1. Конфигурации магнитных стержней в 4-элементных сборках и соответствующие им средние значения магнитных полей, найденные экспериментально  $B_{0,exp}$  и из моделирования  $B_{0,fit}$  по найденным методом наименьших квадратов параметрам магнитных стержней.

Конфигурация магнитных стержней в позициях A1A2A3A4	$B_{0,exp}$ , мТл	$B_{0,fit}$ , мТл
M1M2M3M4	347,3	347,3
M1M2M3M5	346,4	346,4
M1M2M3M6	336,8	336,8
M1M2M3M7	351,6	351,7
M1M2M3M8	349,2	351,0
M8M2M3M1	352,7	351,1
M8M3M2M1	350,9	350,8
M8M3M2M5	348,8	348,9
M8M3M6M5	339,8	339,8
M8M7M6M5	338,4	338,4

$$\alpha_1 = \alpha_3 \equiv \alpha_{\downarrow}; \alpha_2 = \alpha_4 \equiv \alpha_{\uparrow}.$$

Соотношение  $\alpha_{\uparrow}/\alpha_{\downarrow}$  было оценено из моделирования магнитных полей отдельного блока, помещенного вначале в положение A1, а затем в A2.

$$\alpha = \frac{\alpha_{\downarrow}}{\alpha_{\uparrow}} \approx 1,0395$$

При этом  $\alpha_{\uparrow}$  и  $\alpha_{\downarrow}$  равны (с точностью до коэффициента) проекциям магнитного поля на основное направление (направление, совпадающее с направлением поля в 8-элементной сборке) в геометрическом центре рабочей области для идеального одиночного магнитного стержня, помещенного в позициях A1 и A2.

Тогда для 4-элементной магнитной системы, состоящей из идеальных магнитных стержней бесконечной длины и стандарта N27, получаем:

$$2(\alpha + 1)B_{N27} = 379,8 \text{ мТл}$$

где  $B_{N27}$  соответствует  $B_{M_i}$  для идеального бесконечного магнитного стержня без дефектов.

Тогда уравнение (2.4) можно переписать в виде:



$$\begin{pmatrix} b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_5 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_6 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_7 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_8 \\ b_8 & b_2 & b_3 & b_1 \\ b_8 & b_3 & b_2 & b_1 \\ b_8 & b_3 & b_2 & b_5 \\ b_8 & b_3 & b_6 & b_5 \\ b_8 & b_7 & b_6 & b_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ 1 \\ \alpha \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,730 \\ 3,720 \\ 3,617 \\ 3,776 \\ 3,750 \\ 3,788 \\ 3,769 \\ 3,746 \\ 3,649 \\ 3,634 \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

где  $b_i \equiv B_{Mi}/B_{N27}$ .

Для уменьшения экспериментальной ошибки число уравнений может превышать число переменных, и в этом случае оценочное решение для системы уравнений (2.5) может быть найдено методом наименьших квадратов:

$$\begin{aligned} B_{M1} &= 0,911B_{N27} \\ B_{M2} &= 0,882B_{N27} \\ B_{M3} &= 0,962B_{N27} \\ B_{M4} &= 0,901B_{N27} \\ B_{M5} &= 0,891B_{N27} \\ B_{M6} &= 0,788B_{N27} \\ B_{M7} &= 0,947B_{N27} \\ B_{M8} &= 0,940B_{N27} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Средние значения магнитных полей промоделированных конфигураций при значениях коэрцитивности магнитных стержней согласно системе уравнений (2.6) приведены в третьем столбце таблицы 2.1. Как видно из таблицы, различия между экспериментальными данными ( $B_{0,exp}$ ) и результатами моделирования ( $B_{0,fit}$ ) не превышают 0,5%.

Отклонения  $B_{Mi}$  от  $B_{N27}$  в системе уравнений (2.6), превышающие ожидаемые 5%, могут быть связаны с неоднородностью намагниченности внутри самих магнитных стержней, ошибками при их производстве или вкладом ограниченной длины магнитов (против бесконечных стержней в моделировании), а также влияние может оказывать ограниченная точность

самого метода моделирования FEMM, о чем предполагается в работах [161,194].

Очевидно, что большее количество измерений с другими возможными перестановками магнитных блоков может дать более высокую точность, но это может быть полезно для системы многих элементов, для которой желательна однородность на уровне нескольких млн.д. и ниже.

Далее с учетом полученных значений коэрцитивностей магнитных блоков был произведен поиск наилучшей конфигурации 8-элементной системы по средствам моделирования без учета угловых дефектов намагниченностей.

Были промоделированы все возможные перестановки ( $8!/2 = 20160$ ) блоков в 8-элементной конфигурации. Полученное распределение однородности магнитных полей (при пренебрежении угловыми отклонениями)  $\delta_{B,\text{sim},0}$  приведено на рисунке 2.6.

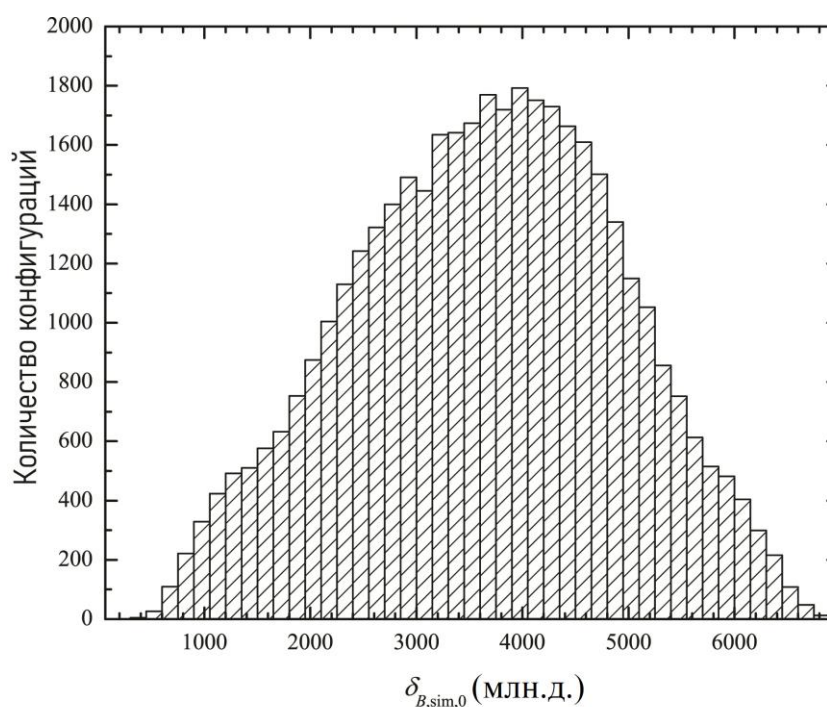


Рисунок 2.6 – Распределение однородности магнитного поля ( $\delta_{B,\text{sim},0}$ ) для 8-элементной сборки Хальбаха, состоящей из магнитных стержней бесконечной длины, со значениями наведенных магнитных полей от стержней согласно системе уравнений (2.6) и при пренебрежении угловыми отклонениями намагниченности для данных стержней.

Для поиска конфигурации с наилучшей однородностью на этом этапе моделирования могут применяться более сложные методы отбора, нежели прямой перебор всех возможных перестановок. Например, генетический алгоритм [155] должен обеспечивать более быстрое определение оптимальной расстановки блоков для магнитов Хальбаха с большим количеством хорошо охарактеризованных магнитных стержней.

Чтобы оценить остаточное влияние угловых отклонений намагниченности на однородность поля, для ряда выбранных конфигураций из рисунка 2.6 были проведены моделирования со случайными угловыми отклонениями намагниченностей блоков ( $3\sigma_a = 0,9^\circ, 1,8^\circ$  и  $2,7^\circ$ ). Выборка вариаций со случайными угловыми отклонениями намагниченности составляла 500 штук для каждой исследуемой конфигурации, с характеризующей ее  $\delta_{B,\text{sim},0}$  (символ 0 означает в данном случае конфигурацию с нулевыми отклонениями углов намагниченностей блоков).

Полученные распределения для конфигураций с  $\delta_{B,\text{sim},0}$  равным 433,0, 577,8, 720,9, 866,0, 1082,7 млн.д., были аппроксимированы логнормальной функцией, соответствующей функции плотности вероятности  $\rho(\delta_{B,\text{sim}})$ . Результаты для случая  $3\sigma_a = 0,9^\circ$  показаны на рисунке 2.7.

Из рисунка 2.7 качественно видно, что наилучшая конфигурация, более вероятнее, соответствует минимальному значению  $\delta_{B,\text{sim},0}$ , а также вариация возможных  $\delta_{B,\text{sim}}$  из-за угловых отклонений существенно уже, чем из-за отклонений намагниченности (рисунок 2.6).

Для количественного подтверждения вывода, сделанного выше, были проведены оценки, описанные далее. Одной из характеристик функции плотности вероятности может выступать среднее значение. Так, для конфигурации с наименьшим из представленных на рисунке 2.7  $\delta_{B,\text{sim},0} = 433,0$  млн.д. среднее значение распределение  $\langle \delta_{B,\text{sim}} \rangle$  при случайных угловых отклонениях с  $3\sigma_a = 0,9^\circ, 1,8^\circ, 2,7^\circ$  составили  $D_{0,9} = 669,9$  млн.д.,

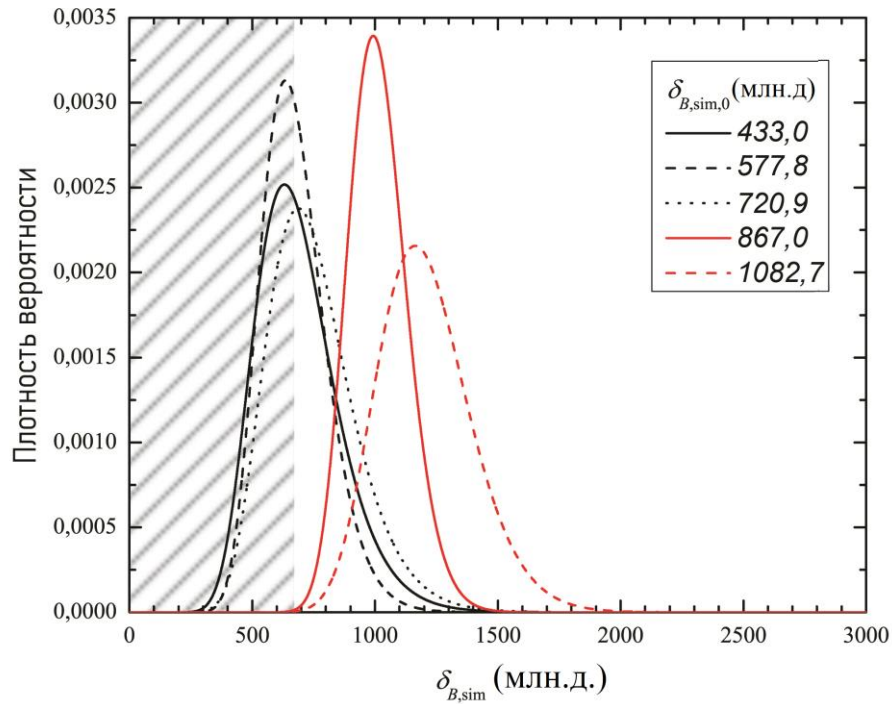


Рисунок 2.7 – Функции плотности вероятности, построенные по результатам аппроксимации логнормальной функцией распределений просимулированных однородностей магнитных полей  $\delta_{B,sim}$  при случайных угловых отклонениях ( $3\sigma_a = 0,9^\circ$ ) для конфигураций с  $\delta_{B,sim,0}$ , равным 433,0, 577,8, 720,9, 866,0, 1082,7 млн.д.. Заштрихована область от 0 до 669,9 млн.д. – среднее значение  $\langle \delta_{B,sim} \rangle$  для конфигурации с  $\delta_{B,sim,0} = 433,0$  млн.д..

$D_{1,8} = 801,3$  млн.д. и  $D_{2,7} = 1000,3$  млн.д., соответственно. Вероятность того, что  $\delta_{B,sim}$  будет меньше  $D$  для случайных отклонений будет равна:

$$P(\delta_{B,sim} < D) = \int_0^D \rho(\delta_{B,sim}) d\delta_{B,sim}. \quad (2.7)$$

Иначе говоря, вероятность того, что при отклонении углов  $3\sigma_a = 0,9^\circ$  однородность магнитного поля  $\delta_{B,sim}$  меньше  $D_{0,9}$ , составляет  $P = 50\%$ . А, например, для конфигурации с  $\delta_{B,sim,0} = 720,9$  млн.д. вероятность попадания в ту же область (от 0 до  $D_{0,9}$  – штрихованная область на рисунке 2.7) при тех же угловых отклонениях составляет уже менее 36,5%. Результаты интегрирования с подобными оценками для ряда случайно выбранных конфигураций приведены на рисунке 2.8.

Как видно из графика (рисунок 2.8), с увеличением параметра  $\delta_{B,sim,0}$  вероятность попадания конфигурации в область с лучшей однородностью быстро падает. Также отметим, что из рисунка 2.7 видно, что функции

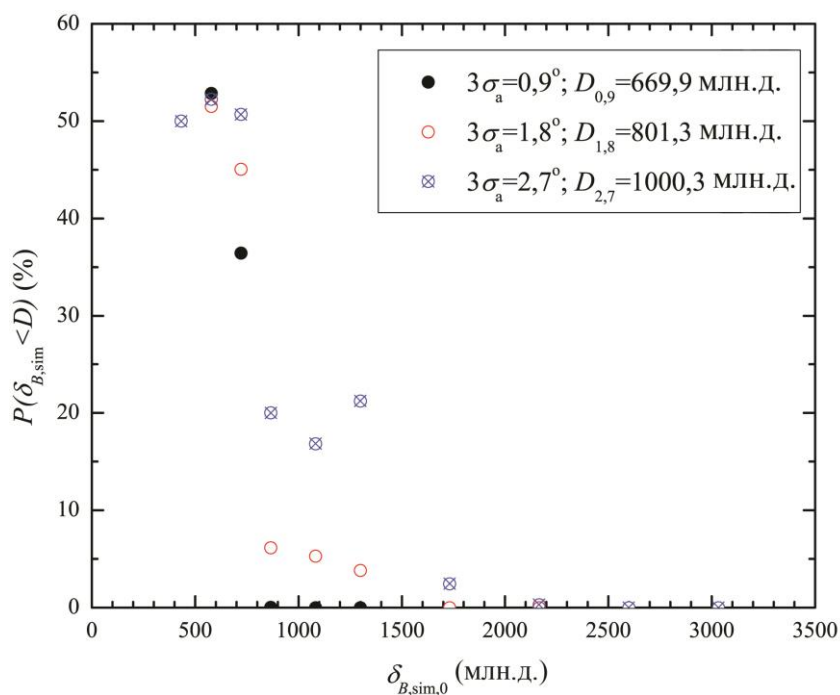


Рисунок 2.8 – Вероятности обнаружения неоднородности магнитного поля для конфигурации, соответствующей  $\delta_{B,sim,0}$ , удовлетворяющей условию  $\delta_{B,sim} < D$  при различных пределах угловых отклонений намагниченностей ( $3\sigma_a = 0,9^\circ, 1,8^\circ, 2,7^\circ$ ) блоков.

плотности вероятности  $\rho(\delta_{B,sim})$  могут иметь различные дисперсии для разных конфигураций, что приводит к разбросу значений вероятности  $P(\delta_{B,sim} < D)$  на графике (рисунок 2.8).

Таким образом, с помощью симуляций было показано, что стратегия выбора оптимальной конфигурации должна состоять из трех этапов: 1) измерение коэрцитивностей всех блоков; 2) нахождение небольшого количества конфигураций, соответствующих наименьшим  $\delta_{B,sim,0}$ , с помощью моделирования всевозможных конфигураций; 3) экспериментальный отбор наилучшей конфигурации из небольшого набора конфигураций, определенного на втором этапе, с целью учета разброса углов намагниченностей блоков.

Основываясь на данных выводах, было выбрано 10 конфигураций (5 конфигураций и их зеркальные отражения) с минимальным параметром  $\delta_{B,sim,0}$ , лежащим в пределах 433,0 – 457,2 млн.д., они были проверены экспериментально. После чего была выбрана конфигурация с лучшей

экспериментальной однородностью магнитного поля. Распределение поля в рабочей области для данной конфигурации представлено на рисунке 2.9. Экспериментально были получены следующие параметры:  $\delta_{B, \text{exp}} = 468,5$  млн.д.,  $\Delta B_{\text{exp}} = 226,9$  млн.д. и  $B_{0, \text{exp}} = 598,0$  мТл. Данные величины являются приемлемыми для проведения твердотельных релаксационных ЯМР экспериментов.

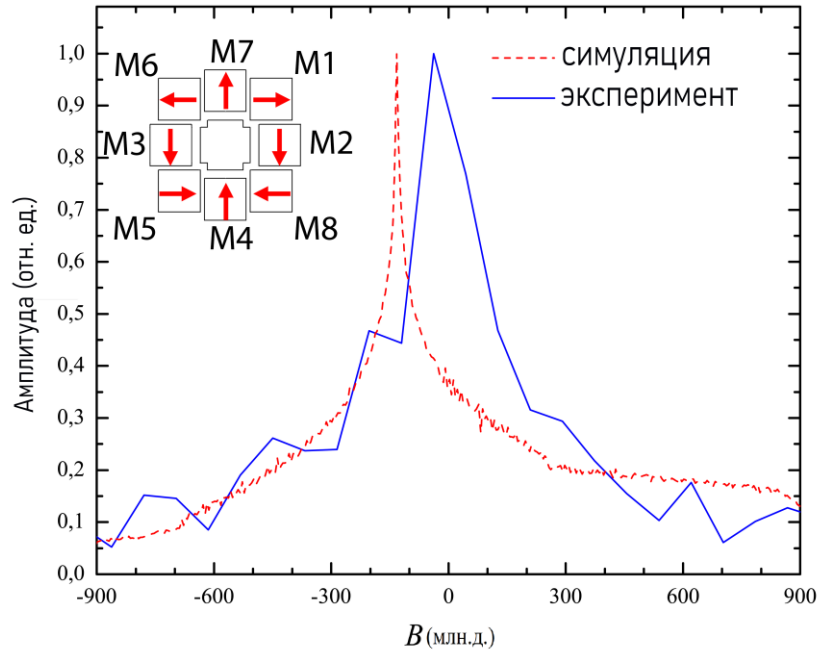


Рисунок 2.9 – Рассчитанное (без учета угловых отклонений намагниченностей блоков) и экспериментально измеренное распределения магнитного поля в конфигурации сборки Хальбаха с наилучшей однородностью магнитного поля ( $\delta_{B, \text{exp}} = 468,5$  млн.д.).

## 2.4. Выводы по главе 2

1. Реализован универсальный аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц и цифровым квадратурным детектированием сигнала.

2. Была разработана и реализована комплектация ЯМР спектрометра на основе сверхпроводящего магнита с возможностью варьирования

магнитного поля от 0 до 8,5 Тл, а также температурным контролем от 1,65 до 300 К.

3. Разработана и реализована магнитная сборка Хальбаха с показателями величины и однородности магнитного поля, достаточными для применения в твердотельной ЯМР-релаксометрии в образцах объемом  $0,125 \text{ см}^3$ : среднее значение магнитного поля  $B_{0,\text{ideal}} = 657,9 \text{ мТл}$ , ширина распределения магнитного поля на полувысоте от максимума  $\Delta B_{\text{ideal}} = 39 \text{ млн.д.}$  и стандартное отклонение в распределении значений магнитного поля  $\delta_{B,\text{ideal}} = 145,6 \text{ млн.д.}$ . Что дает хорошие предсказания параметра размерно-полевого отношения ( $R_h = 21,65 \text{ Тл/кг}$ ) в сравнении со сборками, известными из литературы (Таблица 1.2).

4. Разработана и реализована экспериментальная методика улучшения однородности магнитного поля внутри сборки Хальбаха из постоянных магнитов с учетом несовершенства магнитных материалов. Она была выполнена путем оптимальной перестановки магнитных блоков, с предварительно оцененными коэрцитивностями, но с неизвестными угловыми отклонениями намагниченности в 8-элементной системе. Метод определения характеристик каждого отдельного магнитного блока основан на измерениях магнитного поля методом ЯМР в упрощенной тестовой сборке, состоящей из четырех магнитных блоков.

5. Представленный подход улучшения однородности магнитного поля позволил добиться десятикратного улучшения однородности магнитного поля ( $\delta_{B,\text{exp}} = 468,5 \text{ млн.д.}$ ,  $\Delta B_{\text{exp}} = 226,9 \text{ млн.д.}$ , и  $B_{0,\text{exp}} = 598,0 \text{ мТл}$  в рабочей области диаметром 4 мм и высотой 10 мм) по сравнению с изначально выбранной случайной комбинацией магнитных блоков.

6. Реализованная конфигурация магнитной сборки Хальбаха на основе постоянных магнитов экспериментально демонстрирует высокое отношение размерности/поля ( $R_{h,\text{exp}} = 3,32 \text{ Тл/кг}$ ) даже без дополнительной системы шиммирования поля или компенсации неоднородности магнитных

полей по сравнению с рассмотренными магнитными сборками Хальбаха (Таблица 1.2). При этом суммарная стоимость изготовления магнитной системы ниже рассматриваемых.



### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ СЛАБОПОЛЬНОЙ <sup>1</sup>H ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАТНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА

Все распределения времен релаксации, представленные в данной работе, были получены с помощью программного обеспечения Matlab. В качестве основы кода была взята программа RILT (Regularized Inverse Laplace Transform), описанная в работе Иари-Габриэля Марино [195]. Данная программа работает на основе алгоритма CONTIN [94,196], поиск минимума осуществляется функцией `fminsearch`. Эта функция основана на методе безусловной оптимизации функции нескольких переменных Нелдера-Мида [197], который не использует градиенты функций, а потому применим к зашумленным функциям.

На основе кода RILT, используемого для одномерных распределений, был разработан код для двумерных корреляционных методик. В частности, в приложении к данной работе приведен код обработки для корреляционной методики  $T_1$ - $T_2$ . Работу кода можно условно разбить на следующие блоки, выполняемые поэтапно: подготовка начальных данных; создание сеток разложения; нахождение одномерных решений; создание первичного приближения; нахождение двумерного решения. Код одномерного разложения также приведен в данном приложении, как часть двумерного разложения.

Обычно значения  $T_2$  в твердотельных полимерах определяют из аппроксимации спада сигнала ЯМР функцией Гаусса (для кристаллической фазы) и Вейбулла (для аморфной фазы) [8]. Однако для качественного анализа этих компонент могут быть применены экспоненциальные функции [198,199]. Это предположение использовано в данной работе для возможности применения обратного преобразования Лапласа: для создания сетки разложения распределений времен релаксации использовались

экспоненциальные функции. Ошибка в использовании формы спада сигнала ЯМР может проявляться в увеличении дисперсии получаемого разложения [200].

### 3.1. Моделирование распределений времен релаксации

Для оптимизации условий разложения, а также проверки корректности получаемых результатов, программа RILT сперва была опробована на модельных сигналах ССИ. Сигнал моделировался во временном диапазоне от 9 до 200 мкс, с шагом дискретизации в 1 мкс. Диапазон разложения был выбран от 1 мкс до 1 мс.

Моделируемый сигнал ССИ с заданным распределением времен  $T_2$  будет определяться формулой:

$$M(t) = \int G(T_2) \cdot e^{\left(\frac{-t}{T_2}\right)} dT_2 + \frac{\varepsilon(t)}{R_{SN}}, \quad (3.1)$$

где  $G(T_2)$  – исходная функция распределения времен релаксации  $T_2$ ,  $\varepsilon(t)$  – функция случайных чисел в диапазоне от 0 до 1,  $R_{SN}$  – коэффициент шумовой составляющей. Таким образом,  $R_{SN}$  задает отношение сигнал/шум в моделируемом сигнале.

Влияние шумов на результаты разложения было промоделировано на одномодальной функции распределения  $G(T_2)$ , заданной по нормальному распределению:

$$G(T_2) = e^{-\frac{(T_2 - T_{2,0})^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.2)$$

где  $T_{2,0}$  – среднее значение моды распределения,  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение.

Результаты разложения модельного одномодального сигнала с параметрами  $T_{2,0} = 20$  мкс,  $\sigma = 3$  мкс в зависимости от  $R_{SN}$  представлены на рисунке 3.1. Исходная функция распределения  $G(T_2)$  показана сплошной линией, а результаты разложения – пунктирными. Отметим возникающие в

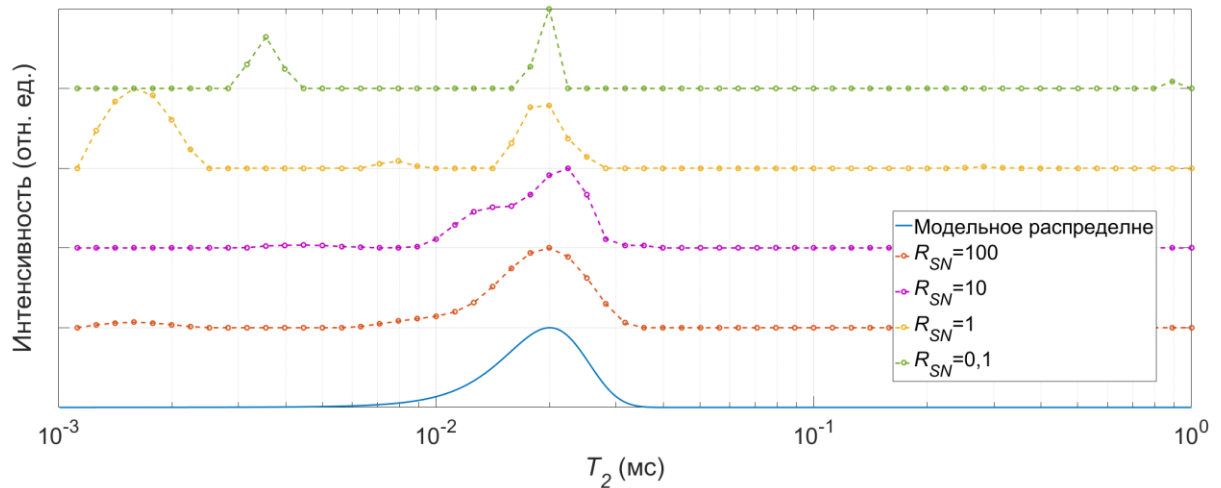


Рисунок 3.1 – Исходная функция распределения (синяя линия) и результаты разложения (пунктирные линии) для модельного одномодального сигнала с параметрами  $T_{2,0} = 20$  мкс,  $\sigma = 3$  мкс в зависимости от  $R_{SN}$

распределениях ложные сигналы в коротком и длинном диапазонах времен разложения. Эти ложные сигналы являются артефактами разложения: в короткой области за счет отсутствия данных модельного сигнала во временном диапазоне менее 9 мкс, в длинной области – из-за вклада шумовой составляющей и отсутствия данных модельного сигнала во временном диапазоне более 200 мкс. Таким образом, при проведении эксперимента важно подбирать оптимальные задержки для предотвращения перекрытия артефактами разложения реальных сигналов.

Из рисунка 3.1 видно, что при  $R_{SN} = 100$  получается хорошее согласование между исходным моделируемым распределением и полученным в результате разложения (пунктирная красная линия). А при  $R_{SN} = 10$  (пунктирная фиолетовая линия) уже наблюдается отклонение формы распределения от исходной. Однако само наличие временной компоненты в разложении проявляется даже при сильно зашумленном ( $R_{SN} = 0,1$ , пунктирная зеленая линия) сигнале.

Для оценки разрешающей способности используемого кода был промоделирован бимодальный спад ССИ, функция распределения времен  $T_2$  была задана как:

$$G(T_2) = \frac{1}{2} \left[ e^{-\frac{(T_2 - T_{2,0})^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(T_2 - kT_{2,0})^2}{2\sigma^2}} \right], \quad (3.3)$$

где  $T_{2,0}$  – среднее значение первой моды распределения, а коэффициент  $k$  задает отношение среднего значения второй моды к среднему значению первой. То есть изменения коэффициента  $k$  будут задавать сдвиг второй моды относительно первой по шкале времен  $T_2$ .

Результаты разложения модельного бимодального сигнала с параметрами  $T_{2,0} = 20$  мкс,  $\sigma = 3$  мкс,  $R_{SN} = 10$  для случая  $k = 2$  и  $k = 3$  представлены на рисунке 3.2. Исходная функция распределения  $G(T_2)$  показана сплошной линией, а результаты разложения – пунктирными. Коэффициент шумовой составляющей был задан как  $R_{SN} = 10$  для приближения уровня шума к реальным экспериментальным данным. Из рисунка видно, что при  $k = 2$  в исходном распределении две моды хорошо различимы, однако в результате разложения разделения компонент еще не удается добиться. А при  $k = 3$  моды распределения разделимы уже как в исходном распределении, так и в результате разложения. Таким образом, разделение мод возможно только при их существенном разнесении на шкале времен релаксации – в 3 и более раз, и зависит от соотношения сигнал/шум в экспериментальных данных.

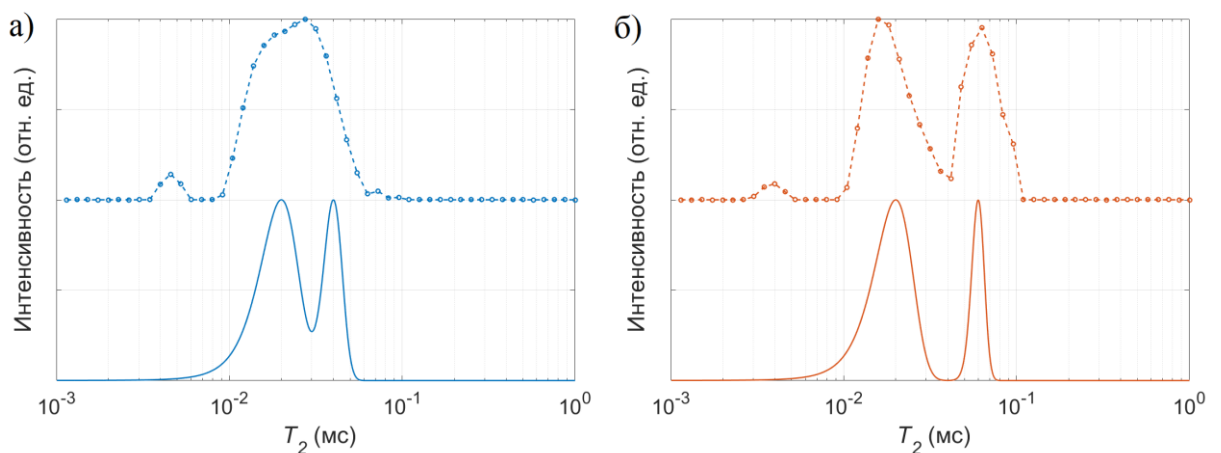


Рисунок 3.2 – Исходная функции распределения (сплошные линии) и результаты разложения (пунктирные линии) модельного бимодального сигнала с параметрами  $T_{2,0} = 20$  мкс,  $\sigma = 3$  мкс,  $R_{SN} = 10$  для случая  $k = 2$  (а) и  $k = 3$  (б).

### 3.2. Применение одномерного разложения на примере исследования деградации полимеров

Деструкция множества полимеров на сегодняшний день хорошо исследована методами прямых измерений времен релаксации ЯМР [8]. Таким образом, применение метода обработки данных может быть отработано на данных процессах с целью отображения ее эффективности, а также выявления возникающих ошибок, непосредственно на экспериментальных данных.

Представленные в данном разделе измерения производились при комнатной температуре на коммерческом ЯМР спектрометре Testag Apollo с программным обеспечением TNMR. Частота ларморовской прецессии протонов составила 13,65 МГц ( $B_0 = 325$  мТл). Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  измерялись методом Инверсии-Восстановления, а времена спин-спиновой релаксации  $T_{2\text{КПМГ}}$  оценивались методом КПМГ.

Для исключения возможности наложения артефактов разложения на реальные сигналы в разложении предварительно были проведены оценочные эксперименты по измерению времен релаксации с последующей одноэкспоненциальной аппроксимацией получаемых данных. В результате чего подбирались оптимальные параметры задержек  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

Самая сильная деградация эластомеров вызывается озонированием [201–204]. Озон, несмотря на его незначительную концентрацию у поверхности Земли, является основным фактором естественного старения эластомеров. На рисунке 3.3 показано небольшое изменение распределения времен релаксации  $T_{2\text{КПМГ}}$  при озонировании в течение 1 ч для синтетического каучука, не подвергавшегося растяжению. Разрушение поверхностного слоя образца, взаимодействующего с озоном, незначительно. В результате реакции связи  $C = C$  макромолекул на поверхности материала разрываются. Однако

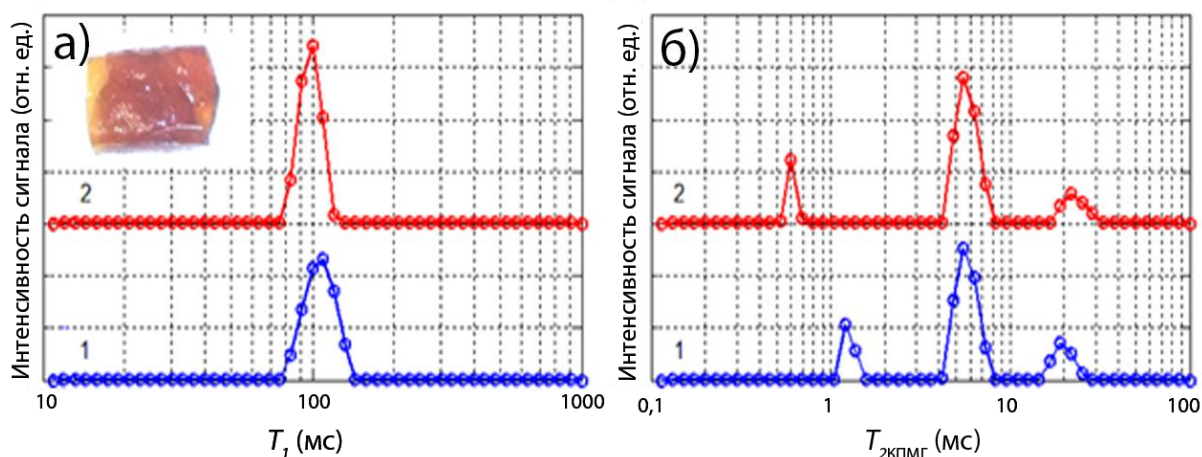


Рисунок 3.3 – Распределение времен спин-решеточной  $T_1$  (а) и эффективной спин-спиновой  $T_{2\text{КПМГ}}$  (б) релаксации для не растянутого бутадиенового каучука до озонирования (1, синий) и после озонирования (2, красный).

при отсутствии растягивающих усилий целостность макромолекул восстанавливается.

Результат воздействия озона и ультрафиолетового излучения на распределение времен релаксации  $T_1$  и  $T_{2\text{КПМГ}}$  для натурального латекса показаны на рисунке 3.4. Известно, что озонирование каучука вызывает разрыв двойной связи и образование двух фрагментов макромолекулы с более низкими относительными молекулярными массами [205,206]. Воздействие озона и ультрафиолетового излучения на латекс приводит к уменьшению времени релаксации  $T_{2\text{КПМГ}}$  (рисунок 3.4 (б)). Этот факт указывает на уменьшение подвижности протонов в этом полимере. Следовательно, учитывая сопутствующее увеличение  $T_1$ , можно предположить, что эти эффекты помимо процесса разрыва полимерных цепей приводят к их дополнительному сшиванию [10]. Характер изменения времен релаксации зависит от конкуренции этих процессов. Поглощение ультрафиолетового излучения приводит к образованию радикалов и сопровождается деградацией полимера. Под воздействием ультрафиолетовых лучей, помимо деградации, вызванной разрывом одинарных связей С – С макромолекул, происходит сшивание полимерных цепей [207].

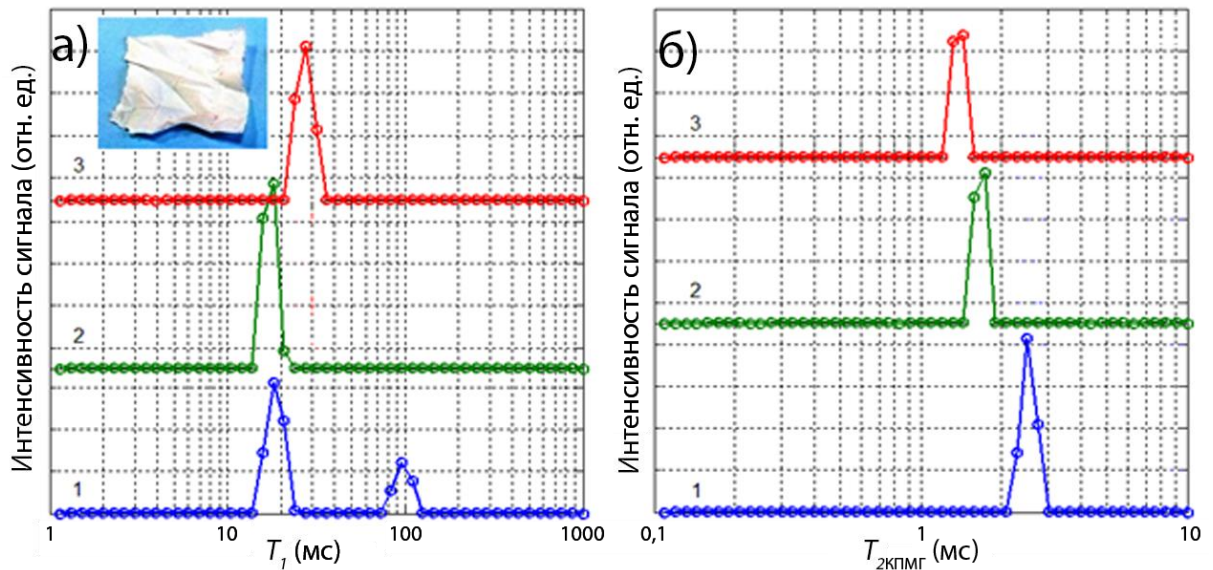


Рисунок 3.4 – Влияние озона и ультрафиолета на распределения времен релаксации  $T_1$  (а) и  $T_{2\text{КПМГ}}$  (б) в латексе: без воздействия (1, синий), после воздействия озона при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 1 часа (2, зеленый) и после 1 часа облучения ультрафиолетом (3, красный).

Дополнительная мода в распределении времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  (рисунок 3.4 (б) – 1, синий) может быть проявлением артефакта разложения, по причине наличия шумовой составляющей в результатах эксперимента. Максимальная длительность задержки  $\tau_1$ , в рассматриваемом эксперименте составила 500 мс, что накладывает ограничение на величину измеряемых времен релаксации как  $T_{1\text{макс}} \sim \frac{1}{5} \cdot 500 \text{ мс} = 100 \text{ мс}$ . Что, в свою очередь, соответствует значению более медленной моды. Таким образом, демонстрируется проявление шумовой составляющей в виде артефакта разложения.

Особый интерес представляет изучение эффектов поведения сшитых макромолекул в процессе деформации, в частности при растяжении. Эластичность каучука и других полимеров обусловлена растяжением полимерной сетки из цепей макромолекул. При достижении критического значения напряжения состояние полимера изменяется с упругого состояния на вязкотекучее, которое характеризуется необратимой деформацией [31]. Высокая пластичность полимеров обусловлена низкой степенью

полимеризации и большим количеством вводимых в полимер пластифицирующих веществ с низкой молекулярной массой.

В процессе вулканизации эластомера происходит образование поперечных связей (образование сетки вулканизации) между соседними макромолекулами полимерной матрицы. Структура и свойства вулканизационной сетки зависят от молекулярно-массового распределения исходного каучука, вулканизирующего агента и параметров процесса вулканизации.

Изменение распределений времен релаксации  $T_{2\text{КПМГ}}$  в растягивающейся упаковочной резине и рыболовной резине под действием различных сил натяжения  $F$ , приложенных к образцу длиной  $l_0 = 100$  мм и сечением  $S_0 = 4$  мм<sup>2</sup>, показано на рисунке 3.5.

Кривая для случая приложенной силы  $F = 5$  Н (рисунок 3.5 (б) – красная линия) соответствует переходу границы зоны обратимой деформации, но точка разрыва еще не достигнута. Как показано на графиках, более длительные компоненты  $T_{2\text{КПМГ}}$  относятся к концевым частям макромолекул, а более медленные компоненты соответствуют внутренним частям макромолекул, находящимися между элементами связи и поперечными связями [10,11].

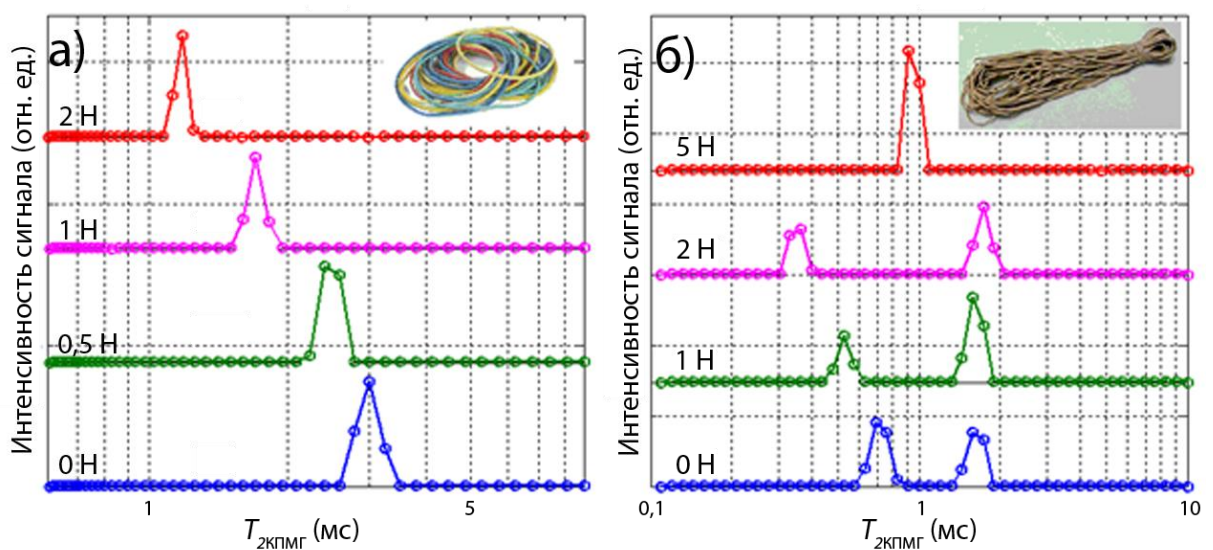


Рисунок 3.5 – Изменение распределений времен эффективной спин-спиновой релаксации  $T_{2\text{КПМГ}}$  при растяжении упаковочной (а) и рыболовной резины (б) длиной 100 мм и поперечным сечением 4 мм<sup>2</sup>.



Унимодальный характер распределения времен спин-решеточной релаксации, согласно работе [208], может быть обусловлен тем, что релаксация происходит за счет мелкомасштабных (с характерным масштабом в несколько межмолекулярных расстояний) движений торцевых и центральных частей молекулы и тем, что эти движения мало чем отличаются друг от друга. Кроме того, спин-решеточная релаксация намного дольше поперечной релаксации. Следовательно, можно предположить, что спиновая диффузия стремится уравновесить небольшие различия в  $T_1$  торцевой и центральной частей макромолекул.

Бимодальный характер распределения  $T_{2\text{КПМГ}}$  обусловлен крупномасштабными движениями концевых и центральных частей молекул. Основной вклад в короткой компоненте  $T_{2\text{КПМГ}}$  вносят части молекул между поперечными связями, которые равномерно распределены вдоль полимерной цепи, в то время как концевые части молекул вносят вклад в длинную компоненту  $T_{2\text{КПМГ}}$ .

Концевые группы макромолекул вулканизата из-за малых сил межмолекулярных взаимодействий не участвуют в распределении нагрузки в процессе деформации полимерной матрицы. Относительная подвижность макромолекул уменьшается (уменьшение  $T_{2\text{КПМГ}}$ ) вместе с ростом сшивки, что приводит к увеличению прочностных свойств и жесткости полимера.

### **3.3. Исследования температурных переходов промышленного поливинилхлорида**

Одним из наиболее распространенных твердотельных полимеров является поливинилхлорид (ПВХ). Это полимер низкой степени кристалличности. Обычно он имеет уровень кристалличности 5-10% при комнатной температуре [209]. Размер кристаллитов колеблется в достаточно узком диапазоне от 0,7 до 15 нм с расстоянием между кристаллитами от 0,5 до

20 нм. Такая структура не позволяет четко выделить две фазы (кристаллическую и аморфную) и затрудняет анализ структуры образцов. Рентгеновская дифракция может быть использована для образцов полимеров с высокой степенью кристалличности, но дает большие ошибки в случае ПВХ [210]. Инфракрасный спектр отличается для различных промышленных полимеров. Особенно это расхождение проявляется в области углеродно-хлорных валентных колебаний, где наблюдаются три полосы при 610, 635 и 690  $\text{см}^{-1}$ . Также на полученные результаты влияет физическое состояние, тактичность и предыстория образца [211]. ЯМР высокого разрешения на ядрах дейтерия дает хорошие результаты по температурам фазовых переходов, но оцениваемая кристалличность выше, чем обычно дают другие методы, а естественная концентрация дейтерия очень мала для широкого применения данного метода [212]. Таким образом, возникает необходимость в создании новых методов быстрого и точного анализа твердого поливинилхлорида и других полимеров.

Приведенные ниже результаты были получены для образца поливинилхлорида ПВХ-Е-6602 С производства КазаньОргСинтез. Заявленная температура стеклования по паспорту  $T_{\text{ст}} \approx 82 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.1. Корреляционный метод $T_1$ - $T_2$ \*

Наиболее информативными методами ЯМР-релаксометрии являются корреляционные эксперименты, так как они позволяют не только оценивать параметры образца при сокращении суммарного времени экспериментов, но и получать их корреляцию. Что, например, может быть удобно для многокомпонентной системы. Однако использование классической импульсной последовательности  $T_1$ - $T_2$  [196] может исказить данные, получаемые для случая твердых тел: многоимпульсные последовательности могут привести к эффекту спинового захвата [8]. В качестве альтернативы, для

случая твердого тела, в работе Энджела с коллегами [213] предлагается использование метода  $T_1-T_2^*$ .

Импульсная последовательность  $T_1-T_2^*$  представляет собой стандартный эксперимент Насыщения – Восстановления с последующей регистрацией всего ССИ. Все ЯМР эксперименты, представленные в разделе 3.3, проводились на ядрах протонов  $^1\text{H}$  в магнитном поле со средним значением 680 мТ ( $f_0 \approx 29,15$  МГц) в рабочей области цилиндрической формы диаметром 5 мм и высотой 10 мм внутри магнита на лабораторном ЯМР-спектрометре, описанном в главе 2. Величина магнитного поля, согласно классификации, приведенной в разделе 1.3, позволяет отнести данные эксперименты к слабопольным, а однородность в рабочей области является достаточной для регистрации ССИ и проведения корреляционных экспериментов  $T_1-T_2^*$ .

Длительность  $\pi/2$ -импульсов составила 3 мкс. Ширина на полувысоте частотной характеристики контура датчика ЯМР составила 0,62 МГц. Мертвое время спектрометра 9 мкс. Серия насыщающих импульсов состоит из 5 импульсов длительностью 3 мкс, разделенных между собой задержкой в 150 мкс.

Эксперименты по нагреву образца осуществлялись в диапазоне от 30 до 100 °С, со скоростью нагрева не более 0,3 °С/мин. Контроль температуры осуществлялся калиброванным платиновым резистором Pt1000 с измеренным номиналом в 1074 Ом при температуре в 22 °С, размещенным внутри ампулы с образцом вне рабочей области внутри магнита ЯМР-спектрометра.

На рисунке 3.6 представлены исходные экспериментальные данные и корреляционные карты  $T_1-T_2^*$  для образца ПВХ при температурах 30 °С (а) и 59 °С (б).

Все разложения времен релаксации продемонстрировали унимодальный характер. Релаксационные компоненты от кристаллической и аморфной фаз не могут быть разделены из-за особенностей структуры ПВХ. Полученные

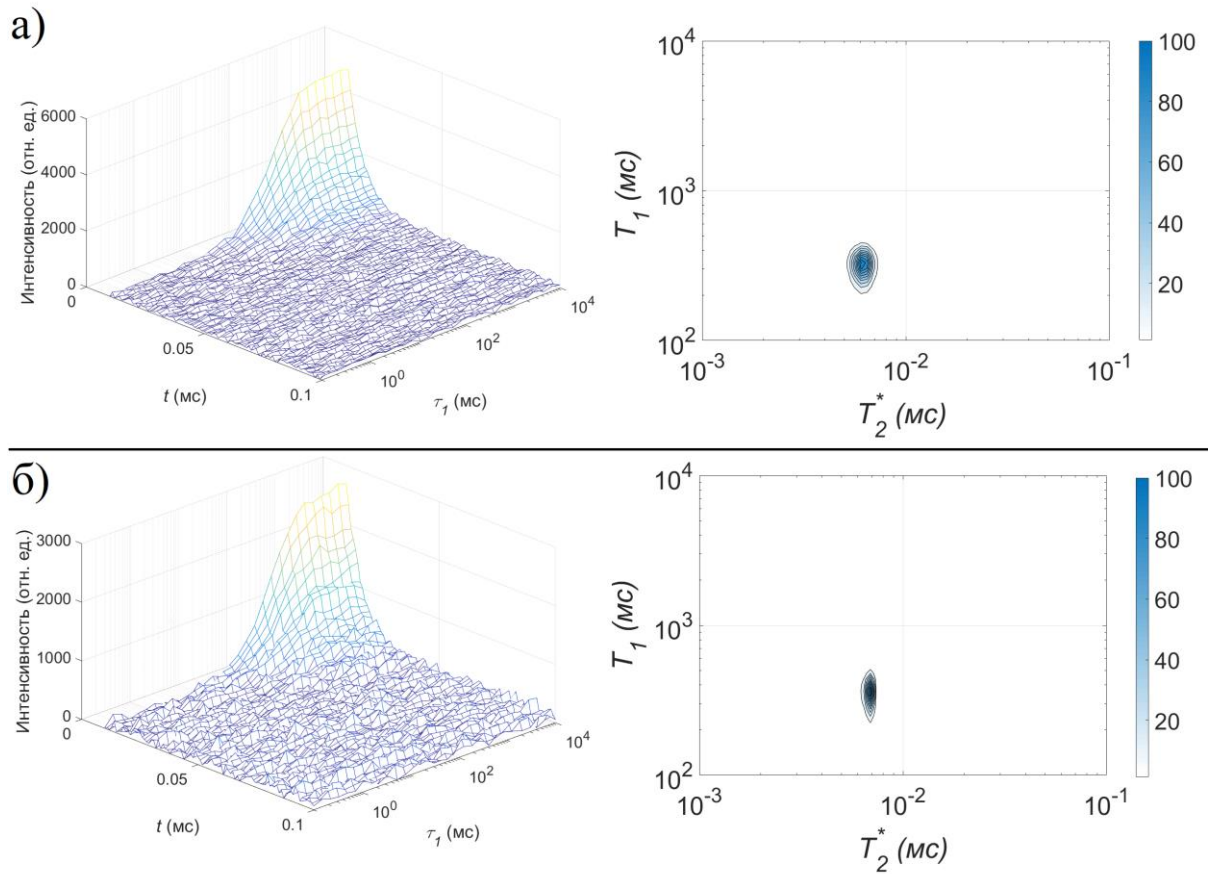


Рисунок 3.6 – Экспериментальные данные и корреляционные карты  $T_1$ - $T_2^*$  для образца ПВХ при температуре 30 °С (а) и 59 °С (б)

результаты коррелируют с экспериментальными данными, полученными в аналогичных условиях и представленными в статье [214].

Для упрощения описания далее в работе распределения времен релаксации будут описываться их средними значениями и стандартными отклонениями. Например, распределения времен релаксации для образца ПВХ при температуре 30 °С составили  $T_1 = 325 \pm 54$  мс,  $T_2^* = 6,17 \pm 0,45$  мкс.

На рисунке 3.7 представлены зависимости средних значений и стандартных отклонений (в виде ошибок по оси ординат) для распределений времен релаксации из корреляционных карт  $T_1$ - $T_2^*$  в ходе температурного нагрева. Погрешностями по температуре на графике отображены диапазоны температур, в ходе которых проводилось соответствующие измерения.

На графике хорошо виден эффект уменьшения времени  $T_1$ , сопровождающийся увеличением  $T_2^*$  при температурах более 80 °С. Данный

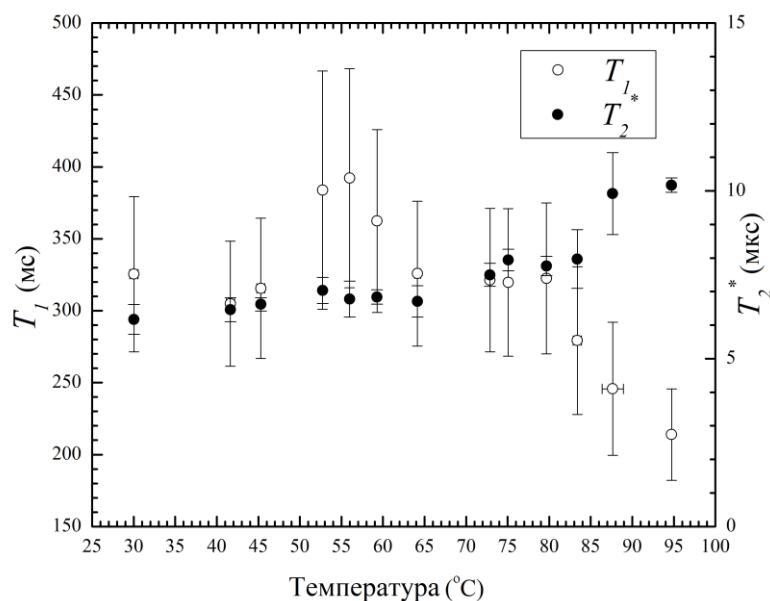


Рисунок 3.7 – График зависимости средних значений и стандартных отклонений для распределений времен релаксаций из корреляционных карт  $T_1$ - $T_2^*$  в ходе температурного нагрева. Погрешностями по температуре на графике отображены диапазоны температур в ходе которых проводилось соответствующие измерения.

эффект говорит о значительном увеличении молекулярной подвижности в образце, что указывает на фазовый переход стекло-высоковязкий расплав.

Среднее значение и стандартное отклонение  $T_1$  увеличивается с температурой: от  $T_1=325\pm 54$  мс при 30 °C до  $T_1=392\pm 76$  мс при 56 °C. Данный факт может указывать на более плотную организацию цепей, однако стандартные отклонения в распределениях времен спин-решёточной релаксации слишком велики для однозначных выводов. Параметр  $T_2^*$  в свою очередь оказывается не чувствителен к данным изменениям.

### 3.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия является стандартизированным для температурных исследований эластомеров – ГОСТ Р 55134-2012. Поэтому полученные результаты сравнивались с ДСК.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix ( $\tau$ -сенсор) с использованием

алюминиевых ячеек, герметизируемых холодной сваркой, в диапазоне температур 20-120 °С при скорости сканирования 10 °С/мин. Калибровка температурной шкалы и теплового потока проверялась по образцам нафталина и индия. Для взятия навесок образцов использовались микровесы Sartorius CPA-2P, масса навески составляла около 5 мг.

На рисунке 3.8 представлены ДСК-термограммы исследуемого образца. Красная кривая соответствует исходному образцу полимера. На ней наблюдается эндотермический пик в области температур 65-70 °С с низкой энтальпией (~ 0.3 Дж/г), который может быть связан как с изменениями молекулярной структуры образца, так и с возможно присутствующими в нем следами примесей. Для образца, предварительно прогретого до 80 °С, данный пик не наблюдается.

Однако распределения времени спин-решеточной релаксации (раздел 3.3.1) демонстрируют унимодальное распределение, что позволяет сделать вывод об отсутствии вклада в сигнал абсорбированной воды или каких-либо протонсодержащих примесей в порошке ПВХ, что, например,

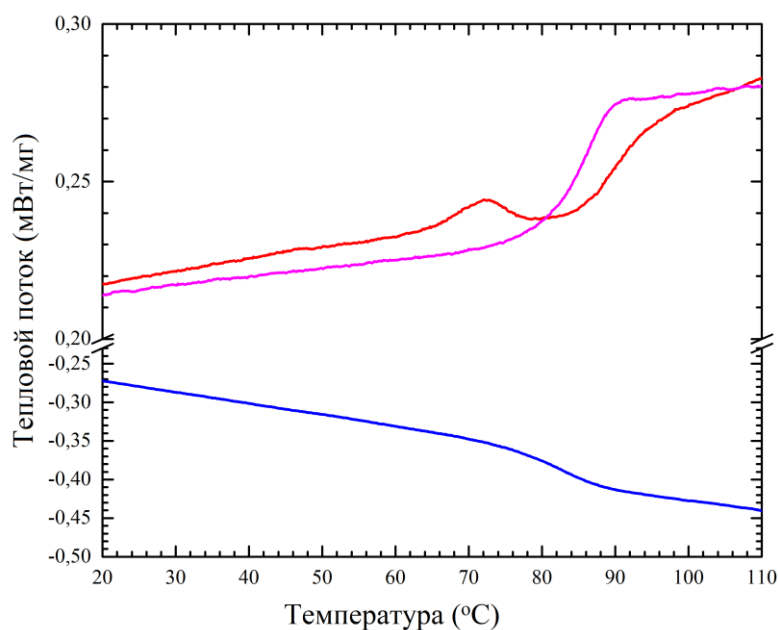


Рисунок 3.8 – ДСК-термограммы образца поливинилхлорида: нагрев исходного образца (красная линия), охлаждение образца (синяя линия), повторный нагрев образца (лиловая линия)

могло бы объяснить эндотермический пик в области температур 65-70 °С на результатах ДСК.

При температурах выше 85 °С наблюдается характерный скачок теплоемкости, который может быть интерпретирован как переход стеклования (точнее, обратный стеклованию процесс, переход стекло-высоковязкий расплав). Этот переход обратим, о чем свидетельствует тепловой эффект на термограмме охлаждения образца (синяя кривая), который может быть соотнесен со стеклованием получившегося при нагревании высоковязкого расплава.

Стоит отметить сдвиг температурного перехода для первичного образца с 90,5 до 85,3 °С для предварительно прогретого образца, что также может указывать на изменения в образце в ходе первичного нагрева.

### 3.3.3. Корреляционный метод $T_2-T_{2эф}$

В качестве альтернативного корреляционного метода ЯМР для твердых тел, автором диссертации предлагается новый корреляционный эксперимент  $T_2-T_{2эф}$  для анализа твердотельных полимеров.

На рисунке 3.9 изображена импульсная последовательность корреляционной методики  $T_2-T_{2эф}$ . Импульсная последовательность состоит из Твердотельного Эхо и импульсной последовательности MW-2. MW-2 имеет наименьшее время цикла среди гомоядерных импульсных последовательностей по сужению спектральной линии твердого тела

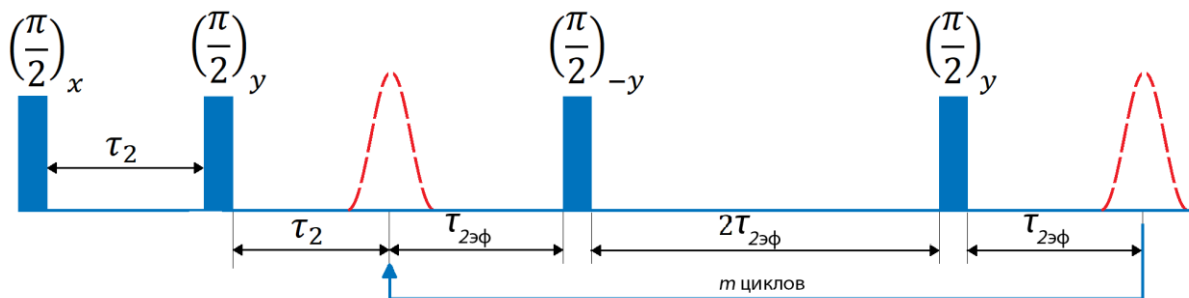


Рисунок 3.9 – Импульсная последовательность корреляционного метода  $T_2-T_{2эф}$

$t_{ц} = 2(2\tau_{эф} + \tau_{\pi/2})$  [215,216]. В качестве альтернативы часть импульсной последовательности MW-2 может быть заменена на MW-4. Согласно теории, данная импульсная последовательность будет оказывать тот же эффект на систему без перестройки фазы импульсов, но с увеличением времени цикла.

На рисунке 3.10 представлены исходные экспериментальные данные и корреляционные карты  $T_2$ - $T_{2эф}$  для образца ПВХ при параметре  $\tau_{2эф} = 10$  мкс ( $\tilde{\omega}_1 \sim 22$  кГц) для температуры  $30$  °С (а) и нагрева в диапазоне от  $59,5$  до  $63,8$  °С (б). Задержка  $\tau_{2эф} = 10$  мкс была выбрана как минимально возможная с учетом мертвого времени спектрометра.

Все разложения времен релаксации, как и в случае с  $T_1$ - $T_2^*$ , продемонстрировали унимодальный характер. Полученные результаты  $T_2$  коррелируют с экспериментальными данными, полученными в аналогичных

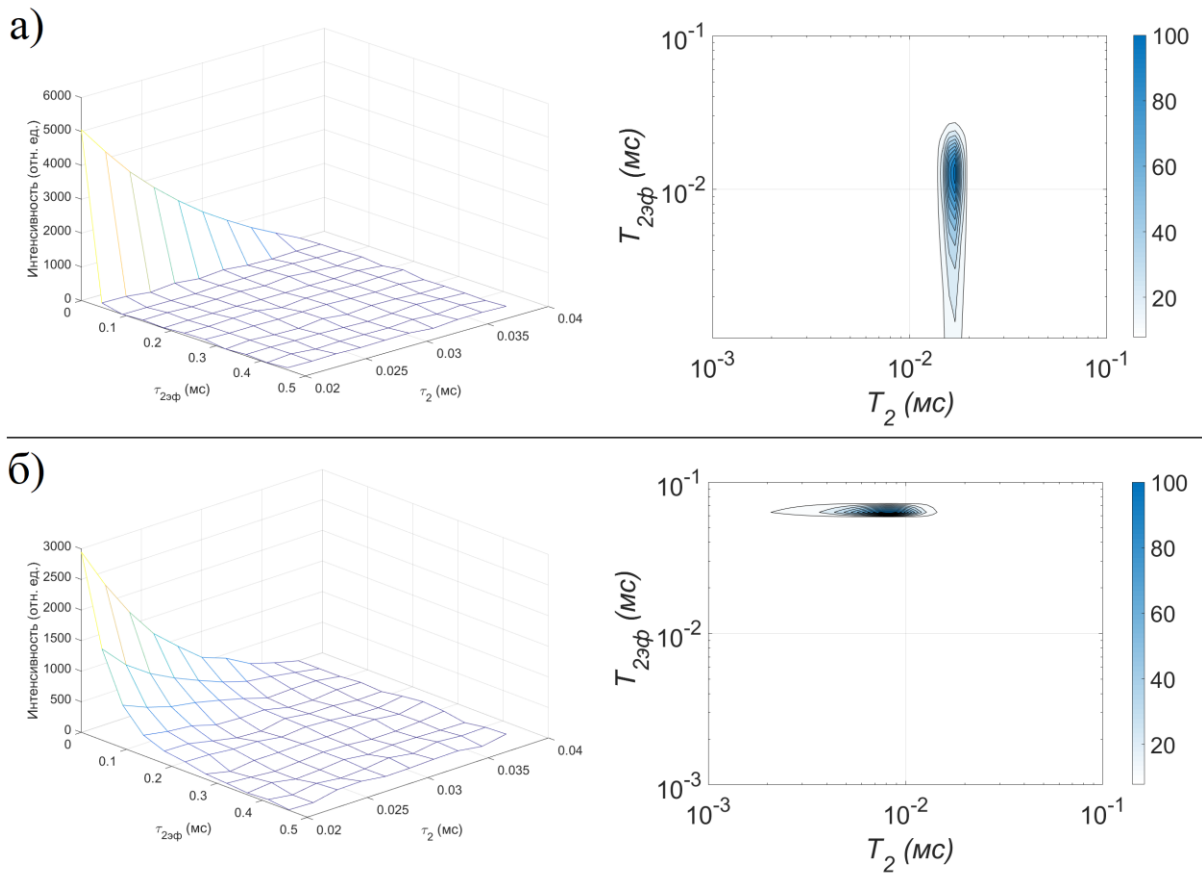


Рисунок 3.10 – Экспериментальные результаты и соответствующие им корреляционные карты  $T_2$ - $T_{2эф}$  для образца ПВХ при параметре  $\tau_{2эф} = 10$  мкс ( $\tilde{\omega}_1 \sim 22$  кГц) для температуры  $30$  °С (а) и нагрева в диапазоне от  $59$  до  $64$  °С (б)



условиях и представленными в статье [214]. Распределения времен релаксации для образца ПВХ при температуре 30 °С составили  $T_2 = 16,6 \pm 1,1$  мкс,  $T_{2\text{эф}} = 12,7 \pm 5,8$  мкс.

На рисунке 3.11 представлены зависимости средних значений и стандартных отклонений (в виде ошибок по оси ординат) для распределений времен релаксации из корреляционных карт  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  в ходе температурного нагрева. Пунктирная линия на рисунке 3.8 отображает теоретический предел определения  $T_{2\text{эф}}$  как  $\frac{1}{4}t_{\text{ц}} = (\tau_{2\text{эф}} + \frac{1}{2}\tau_{\pi/2})$ . Приближение значения  $T_{2\text{эф}}$  к данной границе приводит к ошибкам определения значения и большой дисперсии распределения. Погрешностями по температуре на графиках отображены диапазоны температур, в ходе которых проводилось соответствующие измерения.

Отметим увеличение значения  $T_{2\text{эф}}$  с сопутствующим уменьшением значения  $T_2$  при нагреве образца от 50 до 65 °С. Согласно теории, данное поведение может соответствовать увеличению молекулярных движений с

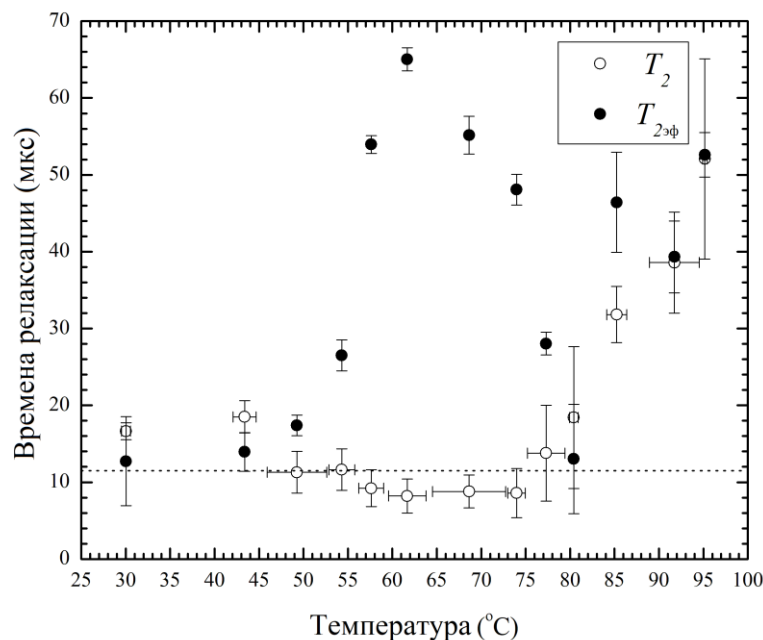


Рисунок 3.11 – Графики зависимости средних значений и стандартных отклонений для распределений времен релаксаций из корреляционных карт  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  в ходе температурного нагрева. Пунктирная линия отображает теоретический предел определения  $T_{2\text{эф}}$ . Погрешностями по температуре на графиках отображены диапазоны температур в ходе которых проводилось соответствующие измерения.

частотами  $\omega_c < \widetilde{\omega}_1$ . Учитывая эндотермический пик в области температур 65-70 °С на результатах ДСК (рисунок 3.8 – красная линия), данный эффект, вероятно, связан с необратимыми изменениями в составе образца.

В качестве дополнительного параметра для анализа при помощи корреляции  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  возможно варьирование  $\widetilde{\omega}_1$  (изменением  $\tau_{2\text{эф}}$  или  $\tau_{\pi/2}$ ) [217]. Но в нашем случае значение  $T_{2\text{эф}}$  слишком близко к теоретическому пределу определения, и последующее увеличение  $\widetilde{\omega}_1$  приведет к увеличению ошибок в распределении времен релаксации.

Отношение  $T_{2\text{эф}}/T_2$  стремится к 1 с увеличением температуры выше 65 °С, коррелируя с уменьшением  $T_1$  (рисунок 3.7). Исходя из чего, мы можем заключить об увеличении частот молекулярных движений  $\omega_c$  в образце. Данный эффект сохраняется до момента прохождения температуры стеклования  $T_{\text{ст}}$ . После чего времена спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации возрастают с ростом температуры, но соотношение  $T_{2\text{эф}}/T_2$  сохраняет свое значение около 1. Данный эффект объясняется переходом образца из полукристаллического состояния в аморфное, что также подтверждается изменениями в корреляциях  $T_1$ - $T_2^*$  и измерениями ДСК.

Таким образом, корреляционная методика  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  позволяет не только оценить температуры фазового перехода стекло-высоковязкий расплав (и обратный процесс) полимеров, но и соотношение  $T_{2\text{эф}}/T_2$  позволяет получить дополнительную информацию о молекулярных движениях с частотами ниже  $\widetilde{\omega}_1$ . А для многих полимеров, например, кристаллическая фаза характеризуется медленными молекулярными движениями ( $\tau_c \geq 10^{-5}$  с) [218,219].

### 3.4. Применение корреляционного метода $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$ для разделения сигналов от многокомпонентной системы твердотельных полимеров

Представленные в данном разделе результаты были выполнены на спектрометре лабораторного исполнения с магнитной системой на основе сборки Хальбаха, рассмотренной в главе 2. Среднее значение магнитного поля составило 587 мТл, а однородность 227 млн.д. для рабочей области цилиндрической формы диаметром 5 мм и высотой 10 мм. Изменения среднего значения магнитного поля в сравнении с результатами, представленными в главе 2, вызваны отсутствием температурной стабилизации у магнитной системы, а также увеличением диаметра исследуемой рабочей области с 4 до 5 мм. Коэффициент температурного дрейфа применяемых постоянных магнитов стандарта N27 составляет 0,12 %/К. Все измерения производились при комнатной температуре.

Демонстрации возможности применения корреляционных методик для разделения сигналов от многокомпонентной системы была предложена на смеси полиэтилена низкой плотности 10803-020 (ПЕ) и поливинилхлорида ПВХ-Е-6602 С (ПВХ), описанного в предыдущем разделе. Оба образца производства КазаньОргСинтез.

Прямые измерения времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации были выполнены методами Насыщения-Восстановления и Твердотельного Эхо, соответственно.

Ввиду значительной неоднородности используемой магнитной системы, затруднено применение корреляционного метода  $T_1$ - $T_2^*$ :  $T_2^*$  существенно меньше мертвого времени прибора, что не позволяет регистрировать ССИ после  $\frac{\pi}{2}$ -импульса. В качестве альтернативы был использован корреляционный метод, обозначенный как  $(T_1-T_2)_\Pi$  - импульсная последовательность представлена на рисунке 3.12.

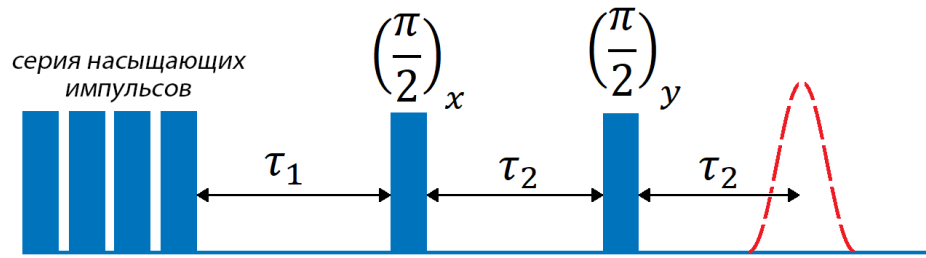


Рисунок 3.12 – Импульсная последовательность корреляционной методики  $(T_1-T_2)_п$ .

Импульсная последовательность  $(T_1-T_2)_п$  представляет собой комбинацию импульсных последовательностей Насыщения-Восстановления и Твердотельного Эхо с задержками  $\tau_1$  и  $\tau_2$  после серии насыщающих импульсов и  $\frac{\pi}{2}$ -импульсов, соответственно. Матрица данных амплитуд эхо  $M(\tau_1, 2\tau_2)$  измерялась последовательным изменением параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .  $(T_1-T_2)_п$  является длительным по времени экспериментом, так как его реализация требует записи амплитуды сигнала для каждого элемента матрицы  $M(\tau_1, 2\tau_2)$  отдельно, а не в качестве векторов данных  $M(\tau_1)$  или  $M(\tau_2)$  при изменении одного параметра, что существенно увеличивает время эксперимента. По этой причине, для предотвращения влияния возможного температурного дрейфа магнита, эксперимент  $(T_1-T_2)_п$  производился с меньшим числом накоплений, что ухудшило отношение сигнал/шум в полученных данных.

Длительность  $\pi/2$ -импульсов составила 3 мкс. Ширина на полувысоте частотной характеристики контура датчика ЯМР составила 0,5 МГц. Мертвое время спектрометра составило 12 мкс. Длительность задержки  $\tau_{2эф}$  для импульсной последовательности  $T_2-T_{2эф}$  составила 120 мкс ( $\tilde{\omega}_1 \sim 2$  кГц). Серия насыщающих импульсов состоит из 5 импульсов длительностью 3 мкс, разделенных между собой задержкой в 150 мкс.

Применение одномерного обратного преобразования Лапласа к экспериментальным данным измерения времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации для образцов ПВХ и ПЕ по отдельности дает унимодальные распределения со следующими средними значениями и

стандартными отклонениями:  $T_{1\text{ПВХ}} = 632 \pm 77$  мс,  $T_{1\text{ПЕ}} = 148 \pm 5$  мс,  $T_{2\text{ПВХ}} = 38,8 \pm 7.7$  мкс,  $T_{2\text{ПЕ}} = 176,8 \pm 8.6$  мкс.

Унимодальное распределение времен  $T_2$  для образца ПВХ обсуждалось ранее. В случае с полиэтиленом низкой плотности моды в распределении времен спин-спиновой релаксации от аморфной и кристаллической фаз имеют близкие значения. В работе [220] при частоте ларморовской прецессии протонов 40 МГц времена релаксации  $T_2$  для полиэтилена низкой плотности при комнатной температуре составили порядка 10 и 20 мкс для кристаллической и аморфной фаз, соответственно. Кроме того, данные значения времен спин-спиновой релаксации для кристаллической фазы были получены из аппроксимации спада сигнала гауссовой формой спада, а аморфной – экспоненциальной. Таким образом, разделение мод в распределении  $T_2$  от различных фаз в образце ПЕ затруднено по ряду причин: близкое значение средних значений мод и наличие шумов в сигнале (раздел 3.1), увеличение дисперсии разложения для кристаллической фазы за счет использования экспоненциальной функции вместо гауссовой [200].

Отметим изменения времен релаксации поливинилхлорида в сравнении со значения в магнитном поле 680 мТл, приведенными в разделе 3.3:  $T_1 = 325 \pm 54,0$  мс,  $T_2 = 16,6 \pm 1,1$  мкс. Увеличение времени релаксации  $T_2$  с уменьшением внешнего стационарного магнитного поля  $B_0$  согласуется с теорией, описанной в разделе 1.2. А увеличение времени  $T_1$  обуславливается отдалением частоты ларморовской прецессии протонов с 29 до 25 МГц от области пересечения уровней энергии с квадрупольными частотами хлора в диапазоне частот от 20 до 40 МГц [221].

На рисунке 3.13 показаны корреляционные карты  $(T_1 - T_2)_\text{п}$  и  $T_2 - T_{2\text{эф}}$  для смеси образцов ПВХ и ПЕ. На обоих корреляционных картах выделяется бимодальное распределение. Основываясь на одномерных разложениях для отдельных образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности, данные моды могут быть отнесены к ПВХ ( $T_1 \sim 600$  мс,  $T_2 \sim 40$  мкс) и ПЕ

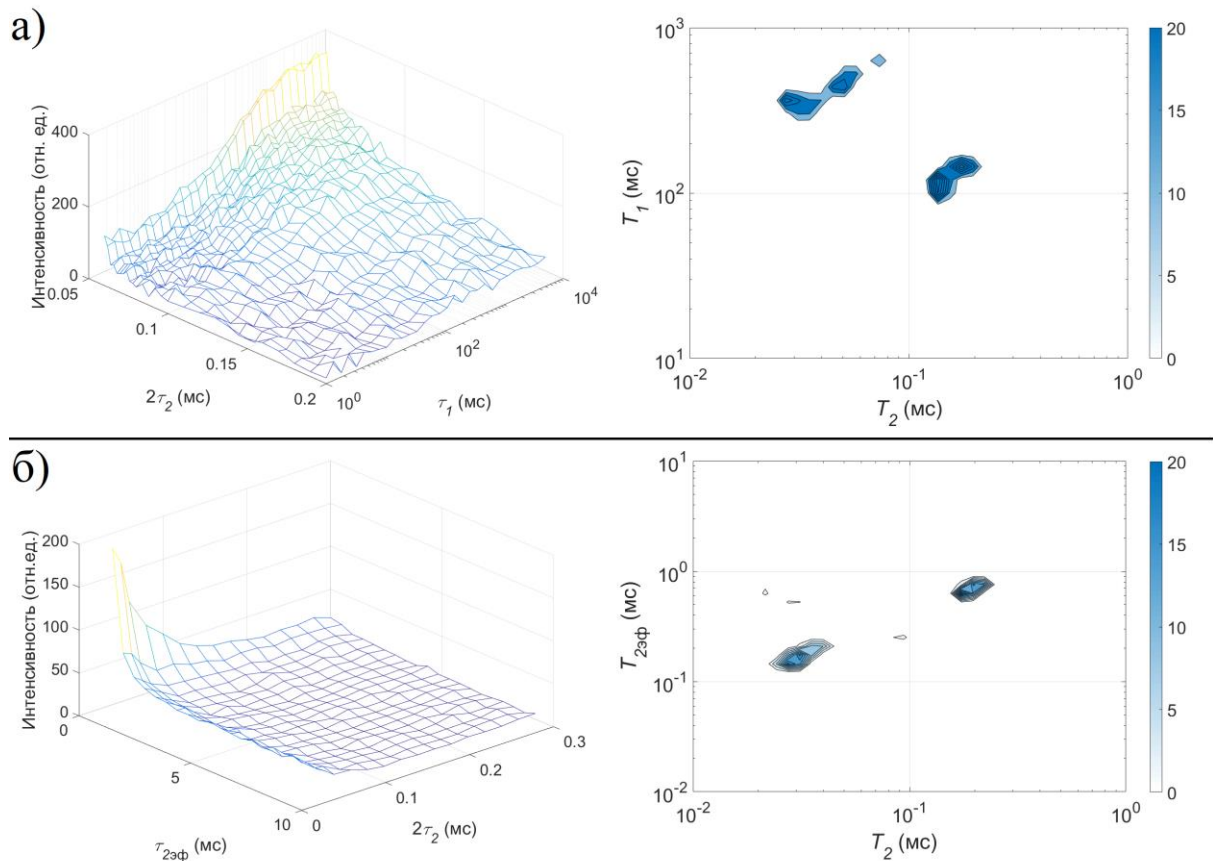


Рисунок 3.13 – Экспериментальные данные и корреляционные карты  $(T_1-T_2)_п$  (а) и  $T_2-T_{2эф}$ (б) для смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

$(T_1 \sim 130$  мс,  $T_2 \sim 150$  мкс) на рисунке 3.13(а) и к ПВХ ( $T_{2эф} \sim 170$  мкс,  $T_2 \sim 40$  мкс) и ПЕ ( $T_{2эф} \sim 630$  мкс,  $T_2 \sim 200$  мкс) на рисунке 3.13(б). Таким образом, корреляционная методика  $T_2-T_{2эф}$  может быть применена для разделения сигналов многокомпонентной системы.

### 3.5. Выводы по главе 3

1. На экспериментальных данных для деструкции твердотельных полимеров была продемонстрирована работоспособность кода для обратного преобразования Лапласа на основе программы RILT для программной среды MatLab.

2. Разработан и реализован корреляционный метод  $T_2-T_{2эф}$  для твердых тел. Произведено сравнение данного метода с методом  $T_1-T_2^*$  на примере образца поливинилхлорида.

3. Произведен анализ температурных переходов в образце промышленного поливинилхлорида с использованием корреляционных методов  $T_2-T_{2эф}$  и  $T_1-T_2^*$ . Полученные результаты согласуются с данными, полученными дифференцирующей сканирующей калориметрией.

4. Получено разделение сигналов от многокомпонентной системы с использованием корреляционного метода  $T_2-T_{2эф}$  на примере смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленной в работе целью являлась: разработка экспериментальных методов и аппаратных решений ЯМР-релаксометрии для анализа полимерных твердотельных материалов.

В соответствии с целью было необходимо решить следующие задачи:

- Разработка и создание аппаратного комплекса для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии.
- Разработка и создание компактной магнитной системы для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии в твердом теле.
- Разработка новых экспериментальных методов ЯМР-релаксометрии, с целью повышения информативности получаемых результатов.
- Апробация существующих и разработка новых методов обработки экспериментальных данных для исследования полимеров.
- Апробация разработанных методов на образцах твердотельных полимеров.

Это позволило достичь следующих результатов:

1. Разработан и реализован универсальный аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц и цифровым квадратурным детектированием сигнала.

2. Была разработана и реализована комплектация ЯМР спектрометра на основе сверхпроводящего магнита с возможностью варьирования магнитного поля от 0 до 8,5 Тл, а также температурным контролем от 1,65 до 300 К.

3. Разработана и реализована конструкция магнитной сборки Хальбаха низкой стоимости на основе 8 постоянных магнитов в виде параллелепипедов с квадратным сечением с удовлетворительными



теоретическими показателями для применения в твердотельной ЯМР-релаксометрии в пределах рабочей области: среднее значение магнитного поля  $B_{0,ideal} = 657,9$  мТл, ширина распределения магнитного поля на полувысоте от его максимума  $\Delta B_{ideal} = 39$  млн.д..

4. Разработана и апробирована методика экспериментальной подборки конфигурации постоянных магнитов с учетом неидеальности материалов с целью достижения наилучшей возможной однородности магнитного поля внутри сборки Хальбаха. Представленный подход позволил добиться экспериментально коэффициента размерности/поля  $R_{h,exp} = 3,32$  Тл/кг (в рабочей области объемом  $0,125$  см<sup>3</sup> значения магнитного поля:  $B_{0,exp} = 598$  мТл,  $\Delta B_{exp} = 227$  млн.д.) даже без дополнительной системы шимминга или компенсации неоднородности магнитных полей.

5. Применен код программы RILT для программной среды Matlab для анализа деструкции полимеров на примере анализа воздействия озона и ультрафиолета на образцы каучука и латекса, а также механического воздействия на образцы резины.

6. Разработан код обратного преобразования Лапласа для обработки данных двумерных корреляционных экспериментов ЯМР-релаксометрии на основе программы RILT.

7. Разработан экспериментальный метод корреляционной оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2$ - $T_{2эф}$ .

8. Произведен анализ температурных переходов в образце промышленного поливинилхлорида с использованием корреляционных методов  $T_2$ - $T_{2эф}$  и  $T_1$ - $T_2^*$ . Полученные результаты согласуются с данными, полученными дифференцирующей сканирующей калориметрией.

9. Получено разделение сигналов от многокомпонентной системы с использованием корреляционного метода  $T_2$ - $T_{2эф}$  на примере смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

Представленные в работе математические моделирования магнитных полей в магнитных системах, собранных из постоянных магнитов, а также теоретические оценки влияния производственных дефектов постоянных магнитов на однородность магнитного поля внутри магнитной сборки Хальбаха могут получить дальнейшее развитие с целью повышения точности проектирования подобных систем.

Разработанный аппаратный комплекс, магнитная сборка Хальбаха, а также методика подбора конфигурации магнитов с учетом неидеальности материалов с целью достижения наилучшей возможной однородности магнитного поля внутри сборки Хальбаха могут быть востребованы для развития новых или уже существующих технологий и наукоёмких производств, например, таких как производство малогабаритных ЯМР-релаксометров.

Разработанный экспериментальный метод корреляционной оценки времен спин-спиной и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2-T_{2\text{эф}}$  может быть использован для получения дополнительной информации об исследуемых образцах методами ЯМР-релаксометрии твердого тела. Данный корреляционный метод может быть применен для широкого ряда твердотельных образцов с временами корреляции  $\tau_c$  порядка микросекунд и более.

В заключение, автор хотел бы поблагодарить научного руководителя - доктора физико-математических наук, профессора БФУ им. И.Канта Куприянову Галину Сергеевну и кандидата физико-математических наук, с.н.с. К(П)ФУ Кузьмина Вячеслава Владимировича – за руководство и поддержку, оказанную при выполнении работы, Клочкова Александра Владимировича – за обсуждение полученных результатов и поддержку во время написания диссертационной работы. За помощь в проведении экспериментов и интересное обсуждение полученных результатов автор выражает благодарность Мершиеву Ивану Георгиевичу и Сафиуллину Каюму

Рафаиловичу, за вдохновение и направление развития тематики диссертации – Синявскому Николаю Яковлевичу и Рамееву Булату Зуфаровичу, за плодотворные обсуждения диссертации – Тагирову Мурату Салиховичу и Скирде Владимиру Дмитриевичу. А также автор выражает большую благодарность всему коллективу кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии К(П)ФУ и коллективу НИЛ магнитно-резонансных методов исследования вещества БФУ им. И.Канта.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. Kuzmin, V.V. The home-built high-field multifunctional pulsed NMR spectrometer / V.V. Kuzmin, A.V. Bogaychuk, I.K. Nekrasov, K.R. Safiullin, M.H. Salakhov, E.M. Alakshin, A.V. Klochkov, M.S. Tagirov // Magnetic Resonance in Solids. – 2019. – V.21. – 19104.

A2. Bogaychuk, A.V. Accounting for material imperfections in the design and optimization of low cost Halbach magnets / A.V. Bogaychuk, V.V. Kuzmin // Review of Scientific Instruments – 2020. – V.91(10) – 103904.

A3. Bogaychuk, A. Investigation of Polymer Degradation Using NMR Relaxometry with Inverse Laplace Transformation/ A. Bogaychuk, N. Sinyavsky, G. Kupriyanova // Applied Magnetic Resonance – 2016. – V.47. – P.1409-1417.

A4. Bogaychuk, A.V. Special Features of the Transverse Relaxation Time Distributions of NMR-Protons for Different Measurement Methods / A.V. Bogaychuk, I.G. Mershiev, N.Y. Sinyavsky, G.S. Kupriyanova, // Russian Physics Journal – 2018. – V.61. – P.801-803.

A5. Способ оценки времени спин-спиновой релаксации в твердом теле: пат. RU 2680725 Рос. Федерация: МПК G 01 N 24/00 / Богайчук А.В., Мершиев И.Г.; патентообладатель Калининград, БФУ им. И. Канта - № 2018104777; заявл. 07.02.2018; опубл. 26.02.2019 Бюл. № 6

A6. Bogaychuk, A.V.  $T_2 \times T_{2\text{eff}}$  Low-Field NMR-Relaxometry for Solids / A. V. Bogaychuk, T. H. Farkhutdinov // Book of Abstracts, International conference Modern Development of Magnetic Resonance 2021, Kazan, Nov. 1 - 5, 2021. - Kazan, 2020. - P. 167.

A7. Bogaychuk, A. The new pulse sequence for Time Domain NMR for diamagnetic solids / A. Bogaychuk, T. Farkhutdinov // Book of Proceedings, 19th International School-Conference Magnetic Resonance and Its Applications, Kazan, Mar. 28 - Apr. 1, 2022 - Saint Petersburg, 2022. - P. 60.

А8. Богайчук А.В. Методика  $T_{2\text{эф}}-T_2$  для анализа твердотельных диамагнетиков // Сборник избранных тезисов, Итоговая научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава института физики и химического института имени А.М. Бутлерова казанского федерального университета, Казань, Янв. 23 – Фев. 03, 2023. Казань, 2023. – с.43.

А9. Bogaychuk, A. Accounting Material Imperfections in the Design of Halbach Magnets A. Bogaychuk, V. Kuzmin// Book of Abstracts, International conference Modern Development of Magnetic Resonance 2020, Kazan, Sept. 20 - Oct. 2, 2020. - Kazan, 2020. - P. 50.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Bicerano, J. Prediction of Polymer Properties / J. Bicerano - Boca Raton: CRC Press, 2002 – 784 p.
2. Andradý, A.L. Applications and societal benefits of plastics / A.L. Andradý, M.A. Neal // Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. The Royal Society. - 2009. - V.364 - P. 1977–1984.
3. New Techniques of Optical Microscopy and Microspectroscopy / ed. Cherry R.J. - Macmillan Education, 1991. – 256 p.
4. Optical microscopy : emerging methods and applications / ed. B. Hermsn - San Diego: Academic Press, 2016. – 462 p.
5. Hasan, O.A. Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers / O.A. Hasan, M.C. Boyce // Polymer. - 1993. - V.34 - №24. - P. 5085–5092.
6. Chapman, D.V. Optical super-resolution microscopy in polymer science / D.V. Chapman, H. Du, W. Yun Lee, U.B. Wiesner // Prog. Polym. Sci., 2020. - V.111. - 101312.
7. Pethrick P.A., Viney C. X-ray diffraction from crystalline polymers / P.A. Pethrick, C. Viney // Experimental Methods in Polymer Characterisation - Sussex: John Wiley & Sons, 2003.
8. Besghini, D. Time Domain NMR in Polymer Science: From the Laboratory to the Industry / D. Besghini, M. Mauri, R. Simonutti // Appl. Sci. - 2019.- V.9. - №9. - P. 1801.
9. Engelsen, S.B. Quantitative Analysis of Time Domain NMR Relaxation Data / S.B. Engelsen, F.W.J. van den Berg // Modern Magnetic Resonance. - 2017. - P.1–19.
10. Küchel J. NMR probing of the polymer structure in UV curable acrylate coatings: Master thesis / Jan Küchel. – Eindhoven, 2006. – 61 p.
11. Litvinov, V.M. Analysis of Network Structure of UV-Cured Acrylates by  $^1\text{H}$  NMR Relaxation,  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy, and Dynamic Mechanical

- Experiments / V.M. Litvinov, A.A. Dias // *Macromolecules*. - 2001. - V.34 - №12. - P. 4051–4060.
12. Bergstrom J.S. *Mechanics of Solid Polymers: Theory and Computational Modeling* / J.S. Bergstrom - William Andrew, 2015. – 509 p.
  13. *Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight (Gardner Impact)*. West Conshohocken, PA, 2004 – URL: <https://www.astm.org/d5420-21.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  14. *Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2001. – URL: <https://www.astm.org/d2990-17.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  15. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2004. – URL: <https://www.astm.org/d0256-10r18.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  16. *Standard Test Method for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. West Conshohocken, PA, 2016. – URL: <https://www.astm.org/d2765-16.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  17. *Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression*. West Conshohocken, PA, 2018. – URL: <https://www.astm.org/d0575-91r18.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  18. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension*. West Conshohocken, PA, 2002. – URL: <https://www.astm.org/standards/d412> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  19. *Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Films by the Free-Falling Dart Method*. West Conshohocken, PA, 2004. – URL: <https://www.astm.org/d1709-22.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  20. *Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2004. – URL: <https://www.astm.org/d6110-18.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)

21. Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression. ASTM International, 2001. – URL: <https://file.yzimgs.com/395203/2013090611090838.pdf> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
22. Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics. ASTM International. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/332567222\\_Standard\\_Test\\_Methods\\_for\\_Tensile\\_Compressive\\_and\\_Flexural\\_Creep\\_and\\_Creep-Rupture\\_of\\_Plastics\\_1](https://www.researchgate.net/publication/332567222_Standard_Test_Methods_for_Tensile_Compressive_and_Flexural_Creep_and_Creep-Rupture_of_Plastics_1) (дата обращения - 29.05.2023 г.)
23. Plastics Determination of Charpy Impact Properties - Part 1: Non-Instrumented Impact Test. West Conshohocken, PA, 2000. – URL: <https://www.iso.org/standard/44852.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
24. Plastics Determination of Izod Impact Strength. West Conshohocken, PA, 2000. – URL: [http://www.hengyudg.com/Attachment/month\\_1403/201403100919127725.pdf](http://www.hengyudg.com/Attachment/month_1403/201403100919127725.pdf) (дата обращения - 29.05.2023 г.)
25. Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. West Conshohocken, PA, 2012. – URL: <https://img42.gkzhan.com/5/20090803/633848956736505000.PDF> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
26. Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor. West Conshohocken, PA, 2001. – URL: <https://www.tianxing.com.cn/uploadfile/202101/8e0a10288b.pdf> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
27. Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness. West Conshohocken, PA, 2004. – URL: <https://www.plantech.com/wp-content/uploads/2017/05/ASTM-D2240-Durometer-Hardness.pdf> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
28. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties:



- Determination and Report of Procedures. West Conshohocken, PA, 2001. – URL: <https://www.iso.org/standard/74986.html> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
29. Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, PA, 2003. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/332980488\\_Standard\\_Test\\_Method\\_for\\_Rockwell\\_Hardness\\_of\\_Plastics\\_and\\_Electrical\\_Insulating\\_Materials](https://www.researchgate.net/publication/332980488_Standard_Test_Method_for_Rockwell_Hardness_of_Plastics_and_Electrical_Insulating_Materials) (дата обращения - 29.05.2023 г.)
  30. Boyce, M.C. Deformation of thermoplastic vulcanizates / M.C. Boyce, K. Kear, S. Socrate, K. Shaw // J. Mech. Phys. Solids. - 2001. - V.49. - №5. - P.1073–1098.
  31. Bergstrom, J. Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers / J. Bergstrom // J. Mech. Phys. Solids. - 1998. - V.46. - №5. - P.931–954.
  32. Menard, K.P. Dynamic Mechanical Analysis / K.P. Menard, N. Menard - CRC Press, 2020. – 280 p.
  33. Chen, W. Split Hopkinson (Kolsky) Bar/ W. Chen, B. Song – NY: Springer, 2011. – 388 p.
  34. Ferry, J.D. Viscoelastic Properties / J.D. Ferry - John Wiley & Sons, 1980. – 672 p.
  35. Zoller, P. Standard pressure – volume - temperature data for polymers / P. Zoller, D.J. Walsh - Lancaster: Technomic Publ. co., 1995. – 412 p.
  36. Webb, J. MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy / J. Webb, J.H. Holgate // Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). - 2003. - P.3922–3928.
  37. Michler, G.H. Electron Microscopy of Polymers / G.H. Michler - Berlin: Springer, 2008. – 493 p.
  38. Armstrong, M.R. Practical considerations for high spatial and temporal resolution dynamic transmission electron microscopy / M.R. Armstrong,

- K. Boyden, N.D. Browning et al. // *Ultramicroscopy*. - 2007. – V.107. - №4–5. - P. 356–367.
39. Krivanek, O.L. Improving the STEM Spatial Resolution Limit / O.L. Krivanek, A.L. Bleloch, N. Dellby et al. // *Microsc. Microanal.* - 2018. - V.24 - P. 18–19.
40. Ortiz, C. Entropic Elasticity of Single Polymer Chains of Poly(methacrylic acid) Measured by Atomic Force Microscopy / C. Ortiz, G. Hadziioannou // *Macromolecules*. -1999. - V.32 - №3. - P. 780–787.
41. Bemis, J.E. Single Polymer Chain Elongation by Atomic Force Microscopy / J.E. Bemis, B.B. Akhremitchev, G.C. Walker // *Langmuir*. - 1999. - V.15. - №8. - P. 2799–2805.
42. Jalili, N. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences / N. Jalili, K. Laxminarayana // *Mechatronics*. - 2004. - V. 14 - № 8. - P. 907–945.
43. Jackson, P. Magnetic resonance imaging studies of the polymerisation of methylmethacrylate / P. Jackson, N.J. Clayden, N.J. Walton et al. // *Polym. Int.* - 1991. - V.24. - №3. - P. 139–143.
44. Jezzard, P. Nuclear magnetic resonance imaging of polymers and polymer composites / P. Jezzard, C.J. Wiggins, T.A. Carpenter et al. // *Adv. Mater.* - 1992. - V.4. - №2. - P. 82–90.
45. Lloyd P.F. Sample Preparation of Soft Matter Materials for EDS Analysis in both SEM and TEM / P.F. Lloyd // *Microsc. Microanal.* - 2013. - V.19 - P. 2010–2011.
46. Pujals, S. Super-resolution microscopy as a powerful tool to study complex synthetic materials / S. Pujals, N. Feiner-Gracia, P. Delcanale et al. // *Nat. Rev. Chem.* - 2019. - V.3. - №2. - P. 68–84.
47. Nowogrodzki, A. The world’s strongest MRI machines are pushing human imaging to new limits/ A. Nowogrodzki // *Nature*. - 2018. - V.563 - №7729. - P. 24–26.

48. Берштейн, В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.М. Берштейн, В.А. Егоров // Ленинград: Химия, 1990. - 256 с.
49. Richards R.W. Scattering methods in polymer science / R.W. Richards // NY: Ellis Horwood, 1995. – 225 p.
50. Zhai, L. pH-Gated Porosity Transitions of Polyelectrolyte Multilayers in Confined Geometries and Their Application as Tunable Bragg Reflectors / L. Zhai, A.J. Nolte, R.E. Cohen et al. // *Macromolecules*. - 2004. - V.37 - №16. - P. 6113–6123.
51. Ratner, B.D. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 3rd Edition/ B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen et al. // Academic Press, 2012. – 1573 p.
52. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. Пособие. 2-е изд., перераб. / Под ред. В.И. Чижики – СПб: С.-Петербур. ун-та, 2009. – 700 с.
53. Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound // *Phys. Rev.* - 1948. V.73 - №7. - P. 679–712.
54. Абрагам, А. Ядерный магнетизм. / А. Абрагам. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скроцкого. — М.: Изд. иностр. лит., 1963. — 551 с.
55. Wangsness, R.K. The Dynamical Theory of Nuclear Induction / R.K. Wangsness, F. Bloch // *Phys. Rev.* - 1953. - V.89 - №4. - P. 728–739.
56. Bloch, F. Dynamical Theory of Nuclear Induction. II / F. Bloch // *Phys. Rev.* - 1956. – V.102. - P. 104–135.
57. Bloch, F. Generalized Theory of Relaxation / F. Bloch // *Phys. Rev.* - 1957. - V.105 - №4. - P.1206–1222.
58. Redfield A.G. The Theory of Relaxation Processes / A.G. Redfield // *Advances in Magnetic Resonance*. - 1965. - P. 1–32.
59. Леше, А. Ядерная индукция. / А. Леше. пер. с немец. под ред.

- П.М. Бородина. - М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 684 с.
60. Kubo, R. A General Theory of Magnetic Resonance Absorption / R. Kubo, K. Tomita // J. Phys. Soc. - 1954. - V.9. - №6. - P. 888–919.
61. Look, D.C. Nuclear Magnetic Dipole-Dipole Relaxation Along the Static and Rotating Magnetic Fields: Application to Gypsum / D.C. Look, I.J. Lowe // J. Chem. Phys. - 1966. - V.44. - №8. - P. 2995–3000.
62. Douglass, D.C. Nuclear Magnetic Relaxation of n-Alkanes in the Rotating Frame / D.C. Douglass, G.P. Jones // J. Chem. Phys. - 1966. - V.45 - №3. - P.956–963.
63. Levitt, M.H. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. 2nd edition / M.H. Levitt - Wiley, 2008. – 752 p.
64. Эндрю, Э. Ядерный магнитный резонанс. / Э. Эндрю пер. с англ. Н. М. Померанцева и Е. Н. Скубур, под ред. В. Н. Лазукина - М.: Изд. иностр. лит., 1957. – 299 с.
65. Markley, J.L. Spin-Lattice Relaxation Measurements in Slowly Relaxing Complex Spectra / J.L. Markley, W.J. Horsley, M.P. Klein // J. Chem. Phys. - 1971. - V.55. - №7. - P.3604–3605.
66. Carr, H.Y. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments / H.Y. Carr, E.M. Purcell // Phys. Rev. - 1954. - V.94. - №3. - P.630–638.
67. Mithu, V.S. Selective inversion of  $^1\text{H}$  resonances in solid-state nuclear magnetic resonance: Use of double-DANTE pulse sequence / V.S. Mithu, K.O. Tan, P.K. Madhu // J. Magn. Reson. - 2013. - V.237. - P.11–16.
68. Schmidt-Rohr, K. Multidimensional Solid-State NMR and Polymers / K. Schmidt-Rohr, H. Wolfgang - Academic Press., 2012. – 496 p.
69. McBrierty, V.J. Recent advances in the NMR of solid polymers / V.J. McBrierty, D.C. Douglass // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. - 1981. - V.16 - №1. - P.295–366.
70. Jones, G.P. Spin-Lattice Relaxation in the Rotating Frame: Weak-Collision

- Case/ G.P. Jones // *Phys. Rev.* - 1966. - V.148 - P.332–335.
71. Monteiro, M. Inorganic-organic hybrids based on poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) and silica oxide and characterization by relaxometry applying low-field NMR / M. Monteiro, R. Neto, I. Santos // *Mater. Res.* - 2012. - V.15. - №6. - P.825–832.
72. Hahn E.L. Spin Echoes / E.L. Hahn // *Phys. Today.* - 1950. - V.3 - №12. - P. 21.
73. Meiboom, S. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times / S. Meiboom, D. Gill // *Rev. Sci. Instrum.* - 1958. - V.29 - №8. - P.688–691.
74. Song ,Y.-Q. Categories of Coherence Pathways for the CPMG Sequence / Y.-Q. Song // *J. Magn. Reson.* - 2002. - V.157 - P.82–91.
75. Eidmann, G. The NMR MOUSE, a Mobile Universal Surface Explorer / G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümler et al. // *J. Magn. Reson. Ser. A.* - 1996. Vol. 122, № 1. P. 104–109.
76. Mitchell, J. Measurement of the true transverse nuclear magnetic resonance relaxation in the presence of field gradients / J. Mitchell, T.C. Chandrasekera, L.F. Gladden // *J. Chem. Phys.* - 2013. - V.139, - №7. - P. 74205.
77. Powles, J.G. Double-pulse nuclear-resonance transients in solids / J.G. Powles, P. Mansfield // *Phys. Lett.* - 1962. - V.2 - P.58–59.
78. Ostroff, E.D. Multiple Spin Echoes and Spin Locking in Solids / E.D. Ostroff, J.S. Waugh // *Phys. Rev. Lett.* - 1966. - V.16. - № 24. - P.1097–1098.
79. Mansfield, P. NMR Spin Dynamics in Solids. I. Artificial Line Narrowing and Zeeman Spin-Spin Relaxation in the Rotating Frame / P. Mansfield, D. Ware // *Phys. Rev.* - 1968. - V.168 - №2. - P.318–334.
80. Yamanobe, T. Practical NMR Analysis of Morphology and Structure of Polymers / T. Yamanobe, H. Uehara, M. Kakiage // *Annual Reports on NMR Spectroscopy.* 2010. – V.70 - P.203–239.
81. Schäler, K. Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion

- NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast / K. Schäler, M. Roos, P. Micke et al. // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* - 2015. - V.72. - P.50–63.
82. Aster, R.C. *Parameter Estimation and Inverse Problems* / R.C. Aster, B. Borchers, C.H. Thurber - Elsevier, 2018. – 404 p.
83. Belton, P.S. *Advances in magnetic resonance in food science* / P.S. Belton, B.P. Hills, G.A. Webb - Woodhead Publishing, 1999. – 304 p.
84. Gerbanowski, A. *Multivariate regression applied to time domain nuclear magnetic resonance signals: determination of moisture in meat products* / A. Gerbanowski, D.N. Rutledge, M.H. Feinberg // *Sci Aliment.* - 1997. - V.17. - № 3. - P.309–323.
85. Haiduc, A.M. *Multivariate modelling of the microstructural quality of food emulsions based on NMR* / A.M. Haiduc, J.P.M. van Duynhoven, P. Heussen et al. // *Food Res. Int.* - 2007. - V.40 - №4. - P.425–434.
86. Prange, M. *Quantifying uncertainty in NMR spectra using Monte Carlo inversion* / M. Prange, Y.-Q. Song // *J. Magn. Reson.* - 2009. - V.196 - P. 54–60.
87. Menon, R.S. *Multiexponential proton relaxation in model cellular systems* / R.S. Menon, M.S. Rusinko, P.S. Allen // *Magn. Reson. Med.* - 1991. - V.20 - №2. - P.196–213.
88. Whittall, K.P. *Quantitative interpretation of NMR relaxation data* / K.P. Whittall, A.L. MacKay // *J. Magn. Reson.* - 1989. - V.84 - №1. - P.134–152.
89. Lade E.D. *Maximum entropy method in nuclear magnetic resonance spectroscopy* / E.D. Lade, J. Skilling, J. Staunton et al. // *J. Magn. Reson.* - 1985. - V.62 - №3. - P.437–452.
90. Tellier, C. *Evolution of water proton nuclear magnetic relaxation during milk coagulation and syneresis: Structural implications* / C. Tellier, F. Mariette, J.P. Guillement et al. // *J. Agric. Food Chem.* - 1993. - V.41 - №12. - P.2259–2266.

91. Signal Treatment and Signal Analysis in NMR / ed. D.N. Rutledge - Elsevier Science, 1996. – 547 p.
92. Borgia, G.C. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data / G.C. Borgia, R.J.S. Brown, P. Fantazzini // J. Magn. Reson. - 2000. - V.147 - №2. - P.273–285.
93. Borgia, G.C. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data / G.C. Borgia, R.J.S. Brown, P. Fantazzini // J. Magn. Reson. - 1998. - V.132 - №1. - P.65–77.
94. Provencher, S.W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations / S.W. Provencher // Comput. Phys. Commun. - 1982. - V.27 - №3. - P.229–242.
95. Morris, K.F. Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy / K.F. Morris, C.S. Johnson // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V.114. - №8. - P.3139–3141.
96. Stilbs, P. Global Least-Squares Analysis of Large, Correlated Spectral Data Sets: Application to Component-Resolved FT-PGSE NMR Spectroscopy / P. Stilbs, K. Paulsen, P.C. Griffiths // J. Phys. Chem. - 1996. - V.100 - №20. - P.8180–8189.
97. Peemoeller, H. Two-dimensional nmr time evolution correlation spectroscopy in wet lysozyme / H. Peemoeller, R.K. Shenoy, M.M. Pintar // J. Magn. Reson. - 1981. - V.45 - №2. - P.193–204.
98. Monteilhet, L. Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T2-T2 nuclear magnetic resonance relaxometry / L. Monteilhet, J.P. Korb, J. Mitchell et al. // Phys. Rev. E. - 2006. - V.74 - № 6. - 061404
99. Bakhmutov, V.I. NMR Spectroscopy in Liquids and Solids / Bakhmutov V.I. - Boca Raton: CRC Press – 360 p.
100. Purcell, E.M. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid

- / E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound // *Phys. Rev.* - 1946. - V.69 - №1–2. - P.37–38.
101. Bloch F., Hansen W.W., Packard M. Nuclear Induction / F. Bloch, W.W. Hansen // *Phys. Rev.* - 1946. - V.69 - № 3–4. - P.127.
102. Bloch F. Nuclear Induction / F. Bloch // *Phys. Rev.* - 1946. - V.70 - №7–8. - P.460–474.
103. Proctor W.G., Yu F.C. The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound / W.G. Proctor, F.C. Yu // *Phys. Rev.* - 1950. - V.77 - №5. - P.717.
104. Arnold, J.T. Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds / J.T. Arnold, S.S. Dharmatti, M.E. Packard // *J. Chem. Phys.* - 1951. - V.19. - №4. - P.507.
105. Gutowsky, H.S. Apparatus for Nuclear Magnetic Resonance / H.S. Gutowsky, L.H. Meyer, R.E. McClure // *Rev. Sci. Instrum.* - 1953. - V.24 - №8. - P.644–652.
106. Meyer, L.H. Electron Distribution in Molecules. III. The Proton Magnetic Spectra of Simple Organic Groups / L.H. Meyer, A. Saika, H.S. Gutowsky // *J. Am. Chem. Soc.* - 1953. - V.75. - №18. - P.4567–4573.
107. Becker, E.D. Development of NMR: from the early beginnings to the early 1990s / E.D. Becker, C.L. Fisk, C.L. Khetrapal // *Encyclopedia of Magnetic Resonance* - Hoboken: Wiley & Sons, 2007.
108. Anklin, C. Spotlight on nuclear magnetic resonance: a timeless technique / C. Anklin // *Spectrosc. Eur.* - 2018. - V.30 - №4. - P.17–20.
109. Hahn, E.L. An Accurate Nuclear Magnetic Resonance Method for Measuring Spin-Lattice Relaxation Times / E.L. Hahn // *Phys. Rev.* - 1949. - V.76 - №1. - P.145–146.
110. Ernst, R.R. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance / R.R. Ernst, W.A. Anderson // *Rev. Sci. Instrum.* - 1966. - V.37 - №1. - P. 93–102.



111. Aue, W.P. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance / W.P. Aue, E. Bartholdi, R.R. Ernst // *J. Chem. Phys.* - 1976. - V.64 - №5. - P. 2229–2246.
112. Blümich, B. Introduction to compact NMR: A review of methods / B. Blümich // *Trends Anal. Chem.* - 2016. - V.83. - P.2–11.
113. Blümich, B. Mobile and Compact NMR / B. Blümich // *Modern Magnetic Resonance.* - 2018. - P.927–958.
114. Hill, H.D.W. Spectrometers: a general overview / H.D.W. Hill, G.A. Gray // *eMagRes.* - John Wiley & Sons, 2011.
115. Mitchell, J. Low-field permanent magnets for industrial process and quality control / J. Mitchell, L.F. Gladden, T.C. Chandrasekera et al. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* - 2014. - V.76. - P.1–60.
116. Blümmler, P. CHAPTER 5. Hardware Developments: Halbach Magnet Arrays / P. Blümmler, F. Casanova // *Mobile NMR and MRI.* - Royal Society of Chemistry, 2015. - P.133–157.
117. Paciok, E. CHAPTER 11. Outlook: Quo Vadis, NMR / E. Paciok, B. Blümich // *Mobile NMR and MRI.* - Royal Society of Chemistry, 2015. - P. 310–330.
118. Blümich B., Rehorn C., Zia W. Magnets for Small-Scale and Portable NMR / B. Blümich, C. Rehorn, W. Zia // *Micro and Nano Scale NMR: Technologies and Systems.* - John Wiley & Sons, 2018. - P.1–20.
119. Blümich, B. Compact NMR. / B. Blümich, S. Haber-Pohlmeier, W. Zia // *De Gruyter Textbook .* - De Gruyter, 2014. - 267
120. Blumich, B. Miniature and Tabletop Nuclear Magnetic Resonance Spectrometers / B. Blumich // *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation.* - John Wiley & Sons, 2016. – P.1-31
121. Blümich, B. Desktop NMR and Its Applications From Materials Science To Organic Chemistry / B. Blümich, K. Singh // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2017. - V. 57 - №24. - P. 6996–7010.

122. Sun, N. Handheld NMR Systems and Their Applications for Biomolecular Sensing / N. Sun, D. Ham // Point-of-Care Diagnostics on a Chip. - Heidelberg: Springer, 2012. - P.177–196.
123. Sun, N. CHAPTER 6. Hardware Developments: Handheld NMR Systems for Biomolecular Sensing / N. Sun, D. Ham // Mobile NMR and MRI. - Royal Society of Chemistry, 2015. - P.158–182.
124. Ha, D. Scalable NMR spectroscopy with semiconductor chips / D. Ha, J. Paulsen, N. Sun et. al. // Proc. Natl. Acad. Sci. - 2014. - V.111 - №33. - P.11955–11960.
125. Voda, M.A. CHAPTER 3. Bench-top NMR - Food: Solid Fat Content Determination and Emulsion Droplet Sizing / M.A. Voda, J. van Duynhoven // Mobile NMR and MRI. - Royal Society of Chemistry, 2015. - P.86–109.
126. Tollner, E.W. Nuclear Magnetic Resonance for Moisture Analysis of Meals and Soils / E.W. Tollner, W. L. Rollwitz // Trans. ASAE. - 1991. - Vol.31 - №5. - P.1608–1615.
127. Greer, M. Automated classification of food products using 2D low-field NMR / M. Greer, C. Chen, S. Mandal // J. Magn. Reson. - 2018. - V.294. - P.44–58.
128. Valori A., McDonald P.J., Scrivener K.L. The morphology of C-S-H: Lessons from  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance relaxometry / A. Valori, P.J. McDonald, K.L. Scrivener // Cem. Concr. Res. - 2013. – V.49. - P.65–81.
129. Fleury, M. Diffusion of water in industrial cement and concrete / M. Fleury, G. Berthe, T. Chevalier // Magn. Reson. Imaging. - 2019. - V.56. - P.32–36.
130. Saalwachter K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials / K. Saalwachter // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. - 2007. - V.51. - №1. - P.1–35.
131. Trutschel, M.-L. Time-domain NMR observation of entangled polymer dynamics: focus on all tubemodel regimes, chain center, and matrix effects /

- M.-L. Trutschel, A. Mordvinkin, F. Furtado et. al. // *Macromolecules*. - 2018. - V.51. - P.4108–4117.
132. Adams, A. Non-destructive analysis of polymers and polymer-based materials by compact NMR / A. Adams // *Magn. Reson. Imag.* - 2019. - V.56. - P.119–125.
133. Rodin, V. V. *Magnetic Resonance in Studying Natural and Synthetic Materials* / V.V. Rodin - Bentham Science Publishers, 2018.
134. Saalwächter, K. Microstructure and dynamics of elastomers as studied by advanced low-resolution NMR methods / K. Saalwächter // *Rubber Chem. Technol.* - 2012. - V.85 - №3. - P.350–386.
135. Gizatullin, B. On the influence of wetting behaviour on relaxation of adsorbed liquids - A combined NMR, EPR and DNP study of aged rocks / B. Gizatullin, I. Shikhov, C. Arns et. al. // *Magn. Reson. Imaging*. - 2019. - V.56. - P.63–69.
136. Wang, J. NMR characterizing mixed wettability under intermediate-wet condition / J. Wang, L. Xiao, G. Liao et. al. // *Magn. Reson. Imaging*. - 2019. - V.56. - P.156–160.
137. Liang, C. Two-dimensional nuclear magnetic resonance method for wettability determination of tight sand / C. Liang, L. Xiao, C. Zhou et. al. // *Magn. Reson. Imag.* - 2019. - V.56. - P.144–150.
138. *Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and Logging Applications*. 1st Edition / ed. K.-J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. LaTorraca - Amsterdam: Pergamon, 2002. – 312 p.
139. Freed, D.E. Dependence on chain length of NMR relaxation times in mixtures of alkanes / D.E. Freed // *J. Chem. Phys.* - 2007. - V.126. - №17. - 174502.
140. Donaldson, M. Chemical analysis using low-field magnetic resonance / M. Donaldson, D. Freed, S. Mandal et al. // *Trends Anal. Chem.* - 2016. - V.83. - P.84–93.
141. Ratzsch, K.-F. Low-field rheo-NMR: A novel combination of NMR relaxometry with high end shear rheology / K.-F. Ratzsch, C. Friedrich,

- M. Wilhelm // *J. Rheol.* - 2017. - V.61. - №5. - P.905-917.
142. Fridjonsson, E.O. Earth's field NMR flow meter: Preliminary quantitative measurements / E.O. Fridjonsson, P.L. Stanwix, M.L. Johns // *J. Magn. Reson.* - 2014. - V.245. - P.110–115.
143. Davydov, V. V Peculiarity of the Nuclear Magnetic Resonance Method Application for the Liquid Medium Flow Parameters Control / Davydov V.V., Dudkin V. I., Vysoczkiy M. G. et al. // *Appl. Magn. Reson.* - 2018. - V.49. - №7. - P.665–678.
144. Cistola, D.P. Compact NMR relaxometry of human blood and blood components / D.P. Cistola, M.D. Robinson // *Trends Anal. Chem.* - 2016. - V.83. - P.53–64.
145. Robinson, M.D. Water  $T_2$  as an early, global and practical biomarker for metabolic syndrome: an observational cross sectional study / M.D. Robinson, I. Mishra, S. Deodhar et al. // *J. Transl. Med.* - 2017. - V.15. - 258.
146. Luo, Z.-X. New frontiers in in vitro medical diagnostics by low field  $T_2$  magnetic resonance relaxometry / Z.-X. Luo, L. Fox, M. Cummings et al. // *Trends. Anal. Chem.* - 2016. - V.83. - P.94-102.
147. Min, C. Diagnostic Magnetic Resonance Technology / C. Min, H. Shao, D. Issadore et al. // *Point-of-Care Diagnostics on a Chip.* - Heidelberg: Springer, 2012. - P.197–222.
148. Müller, K.-H. New permanent magnets / K.-H. Müller, G. Krabbes, J. Fink et al. // *J. Magn. Mater.* - 2001. V.226–230. - P.1370–1376.
149. Halbach, K. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material / K. Halbach // *Nucl. Instruments Methods.* - 1980. - V.169 - №1. - P.1–10.
150. Raich, H. Design and construction of a dipolar Halbach array with a homogeneous field from identical bar magnets: NMR Mandhalas / H. Raich, P. Blümler // *Concepts Magn. Reson. Part B* - 2004. - V.23B. - №1. - P.16–25.

151. Soltner, H. Dipolar Halbach magnet stacks made from identically shaped permanent magnets for magnetic resonance / H. Soltner, P. Blümmler // *Concepts Magn. Reson. Part A.* - 2010. - V.36A. - №4. - P.211–222.
152. Turek K., Liszkowski P. Magnetic field homogeneity perturbations in finite Halbach dipole magnets / K. Turek, P. Liszkowski // *J. Magn. Reson.* - 2014. - V.238. - P.52–62.
153. Hills, B.P. A low-field, low-cost Halbach magnet array for open-access NMR / B.P. Hills, K.M. Wright, D.G. Gillies // *J. Magn. Reson.* - 2005. - V.175. - №2. - P.336–339.
154. Moresi, G. Miniature permanent magnet for table-top NMR / G. Moresi, R. Magin // *Concepts Magn. Reson.* - 2003. - V.19B. - №1. - P.35–43.
155. Parker, A.J. Shimming Halbach magnets utilizing genetic algorithms to profit from material imperfections / A.J. Parker, W. Zia, C.W.G. Rehorn et al. // *J. Magn. Reson.* - 2016. - V.265. - P.83–89.
156. Überrück, T. Variable magnet arrays to passively shim compact permanent-yoke magnets / T. Überrück, B. Blümich // *J. Magn. Reson.* - 2019. - V.298. - P.77–84.
157. Yu, P. A low-cost home-built NMR using Halbach magnet / P. Yu, Y. Xu, Z. Wu et al. // *J. Magn. Reson.* - 2018. - V.294. - P.162–168.
158. Armstrong, B.D. Portable X-band system for solution state dynamic nuclear polarization / B.D. Armstrong, M.D. Lingwood, E.R. McCarney et al. // *J. Magn. Reson.* - 2008. - V.191. - №2. - P.273–281.
159. Manz, B. A simple, small and low cost permanent magnet design to produce homogeneous magnetic fields / B. Manz, M. Benecke, F. Volke // *J. Magn. Reson.* - 2008. - V.192, - №1. - P.131–138.
160. Danieli, E. Small Magnets for Portable NMR Spectrometers / E. Danieli, J. Perlo, B. Blümich et al. // *Angew. Chemie Int.* - 2010. - V.49. - №24. - P.4133–4135.
161. Hugon, C. Design of arbitrarily homogeneous permanent magnet systems for

- NMR and MRI: Theory and experimental developments of a simple portable magnet / C. Hugon, F. D'Amico, G. Aubert et al. // *J. Magn. Reson.* - 2010. - V.205. - №1. - P.75–85.
162. Danieli, E. Mobile sensor for high resolution {NMR} spectroscopy and imaging / E. Danieli, J. Mauler, J. Perlo et al. // *J. Magn. Reson.* - 2009. - V.198. - №1. - P.80–87.
163. Windt, C.W. A portable Halbach magnet that can be opened and closed without force: The NMR-CUFF / C.W. Windt, H. Soltner, D. van Dusschoten et al. // *J. Magn. Reson.* - 2011. - V.208. - №1. - P.27–33.
164. Sun, N. Palm NMR and 1-Chip NMR / N. Sun, T.-J. Yoon, H. Lee et al. // *IEEE J. Solid-State Circuits.* - 2011. - V.46. - №1. - P.342–352.
165. Liu, X. Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber / X. Liu, J. Zhao, R. Yang et al. // *Polym. Degrad. Stab.* - 2018. - V.151. - P.136–143.
166. Sun, N. Morphology of high-density polyethylene pipes stored under hydrostatic pressure at elevated temperature / N. Sun, M. Wenzel, A. Adams // *Polymer.* - 2014. - V.55. - №16. - P.3792–3800.
167. Mauri, M. Morphological reorganization and mechanical enhancement in multilayered polyethylene/polypropylene films by layer multiplication or mild annealing / M. Mauri, M. Ponting, V. Causin et al. // *J. Polym. Sci. Part B* - 2017. - V.56. - №6. - P.520–531.
168. Zhang, J. Understanding thermal aging of non-stabilized and stabilized polyamide 12 using  $^1\text{H}$  solid-state NMR / J. Zhang, A. Adams // *Polym. Degrad. Stab.* - 2016. - V.134. - P.169–178.
169. Teymouri, Y. Impact of Exposure Conditions on the Morphology of Polyethylene by Compact NMR / Y. Teymouri, A. Adams, B. Blümich // *Macromol. Symp.* - 2018. - V.378. - №1. - P.1600156.
170. Ojeda, T. Degradability of linear polyolefins under natural weathering / T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck et al. // *Polym. Degrad. Stab.* - 2011. - V.96. - №4. - P.703–707.

171. Silva, L.M.A. NMR investigation of commercial carbon black filled vulcanized natural rubber exposed to petrodiesel/biodiesel mixtures / L.M.A. Silva, F.D. Andrade, E.G.A. Filho et al. // *Fuel*. - 2016. - V.186. - P.50–57.
172. Mansilla M.A. Effect of entanglements in the microstructure of cured NR/SBR blends prepared by solution and mixing in a two-roll mill / M.A. Mansilla, J.L. Valentín, M.A. Lopez-Manchado et al. // *Eur. Polym. J.* - 2016. - V.81. - P.365–375.
173. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я. Рабек пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 480 с.
174. Harley, S.J. Multi-Method Characterization of Compression Set in Fluorosilicone O-Rings / S.J. Harley, B.P. Mayer, E.A. Glascoe et al. // *Silicon*. - 2014. - V.11. - №5. - P.2225–2231.
175. Mauri, M. Time domain nuclear magnetic resonance: a key complementary technique for the forensic differentiation of foam traces / M. Mauri, M.K. Dibbanti, M. Calzavara et al. // *Anal. Methods*. - 2013. - V.5. - №17. - P. 4336-4344.
176. Nestle, N. Towards quantification of butadiene content in styrene-butadiene block copolymers and their blends with general purpose polystyrene (GPPS) and the relation between mechanical properties and NMR relaxation times / N. Nestle, W. Heckmann, H. Steininger et al. // *Anal. Chim. Acta*. - 2007. - V.604. - №1. - P.54–61.
177. Contreras, M.M. TD-NMR analysis of structural evolution in {PVDF} induced by stress relaxation / M.M. Contreras, C.R. Nascimento, R.P.C. Neto et al. // *Polym. Test*. - 2018. - V.68. - P.153–159.
178. Aou, K. Two-domain morphology in viscoelastic polyurethane foams / K. Aou, S. Ge, D.M. Mowery et al. // *Polymer* - 2015. - V.56. - P.37–45.
179. Campise, F. Contribution of Entanglements to Polymer Network Elasticity / F. Campise, D.C. Agudelo, R.H. Acosta et al. // *Macromolecules*. - 2017. - V.50. - №7. - P.2964–2972.

180. Patel, J.P. Characterization of the crosslinking reaction in high performance adhesives / J.P. Patel, Z.G. Xiang, S.L. Hsu et al. // *Int. J. Adhes.* - 2017. - V.78. - P.256–262.
181. Patel, J.P. An analysis of the role of reactive plasticizers in the crosslinking reactions of a rigid resin / J.P. Patel, C.X. Zhao, S. Deshmukh et al. // *Polymer.* - 2016. - V.107. - P.12–18.
182. Patel, J.P. An analysis of the role of nonreactive plasticizers in the crosslinking reactions of a rigid resin / J.P. Patel, S. Deshmukh, C.X. Zhao et al. // *J. Polym. Sci. Part B.* - 2016. - V.55. - №2. - P.206–213.
183. Rodrigues, E.J.R. <sup>1</sup>H time domain NMR real time monitoring of polyacrylamide hydrogels synthesis / E.J.R. Rodrigues, P.J.O. Sebastião, M.I.B. Tavares // *Polym. Test.* - 2017. - V.60. - P.396–404.
184. Weis, Y. NMR measurement of magnetic field inhomogeneity / Y. Weis, I. Frollo, L. Budinsk // *Meas. Tech.* - 1991. - V.34. - №6. - P.610–613.
185. Meeker., D. Finite Element Method Magnetics. User's Manual. 2019. URL: <https://www.femm.info/wiki/Files/files.xml?action=download&file=manual.pdf> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
186. Meeker., D. Finite Element Method Magnetics. OctaveFEMM. 2010. URL: <https://www.femm.info/Archives/doc/octavefemm.pdf> (дата обращения - 29.05.2023 г.)
187. Caciagli, A. Exact expression for the magnetic field of a finite cylinder with arbitrary uniform magnetization / A. Caciagli, R.J. Baars, A.P. Philipse et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2018. - V.456. - P.423–432.
188. Danieli, E. Highly Stable and Finely Tuned Magnetic Fields Generated by Permanent Magnet Assemblies / E. Danieli, J. Perlo, B. Blümich et al. // *Phys. Rev. Lett.* - 2013. - V.110. - №18.
189. McDowell, A.F. Adjustable passive shims for dipole NMR magnets // *J. Magn. Reson.* - 2018. - V.296. - P.143–151.
190. Terada, Y. Magnetic field shimming of a permanent magnet using a



- combination of pieces of permanent magnets and a single-channel shim coil for skeletal age assessment of children / Y. Terada, S. Kono, K. Ishizawa et al. // *J. Magn. Reson.* - 2013. - V.230. - P.125–133.
191. Hibino, Y. Simple and low-cost tabletop NMR system for chemical-shift-resolution spectra measurements / Y. Hibino, K. Sugahara, Y. Muro et al. // *J. Magn. Reson.* - 2018. - V.294. - P.128–132.
192. Hugon, C. Design, fabrication and evaluation of a low-cost homogeneous portable permanent magnet for NMR and MRI / C. Hugon, P.M. Aguiar, G. Aubert et al. // *Comptes Rendus Chim.* - 2010. - V.13. - №4. - P.388–393.
193. Howitt, R.E. Using Moment Constraints in GME Estimation / R.E. Howitt, S. Msangi // *Natural Resource Management and Policy.* / editord S. Msangi, D. MacEwan – Springer, 2019. - P. 129–144.
194. Elleaume, P. Computing 3D magnetic fields from insertion devices / P. Elleaume, O. Chubar, J. Chavanne // *Proceedings of the 1997 Particle Accelerator Conference.* - IEEE, 1997.
195. Marino, I.-G. MATLAB Central File Exchange. 2021. URL: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6523-rilt/content/rilt.m>. (дата обращения – 29.05.2023 г.)
196. Song, Y.-Q.  $T_1$ - $T_2$  Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion / Y.-Q. Song, L. Venkataramanan, M.D. Hürlimann et al. // *J. Magn. Reson.* - 2002. - V.154. - №2. - P.261–268.
197. Lagarias, J.C. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions / J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright et al. // *SIAM J. Optim. Society for Industrial.* - 1998. - V.9. - №1. - P.112–147.
198. Litvinov, V.M. The effect of storage of poly(propylene) pipes under hydrostatic pressure and elevated temperatures on the morphology, molecular mobility and failure behaviour / V.M. Litvinov, M. Soliman // *Polymer* - 2005. - V.46. - №9. - P.3077–3089.
199. Hedesiu C. Effect of Temperature and Annealing on the Phase Composition,

- Molecular Mobility, and the Thickness of Domains in Isotactic Polypropylene Studied by Proton Solid-State NMR, SAXS, and DSC / C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger et al. // *Macromolecules*. - 2007. - V.40. - №11. - P.3977–3989.
200. Choi, H. Inverse Laplace transformation analysis of stretched exponential relaxation / H. Choi, I. Vinograd, C. Chaffey et al. // *J. Magn. Reson.* - 2021. - V.331. - 107050.
201. McSweeney, G.P. Ozonolysis of natural rubber / G.P. McSweeney // *J. Polym. Sci. Part A-1* - 1968. - V.6. - №9. - P.2678–2680.
202. Egorova G., Ozonolysis in the Chemistry of Unsaturated Polymers/ G.G. Egorova, V.S. Shagov // *Synthesis and Chemical Transformation of Polymers*. - Izd. LGU, Leningrad, 1986.
203. Hackathorn, M.J. The Determination of “Head-Head” and “Tail-Tail” Structures in Poly(Isoprene)S / M.J. Hackathorn, M.J. Brock // *Rubber Chem. Technol.* - 1972. - V.45. - №5. - P.1295–1302.
204. Hackathorn, M.J. Alternating structures in copolymers as elucidated by microozonolysis / M.J. Hackathorn, M.J. Brock // *J. Polym. Sci.* - 1975. - V.13. - №4. - P.945–954.
205. Мюррей, Р. Озонирование/ Р. Мюррей, П. Стори // В сб.: *Химические реакции полимеров*. - М.: Мир, 1967. - с.121-165.
206. Cataldo F. The action of ozone on polymers having unconjugated and cross- or linearly conjugated unsaturation: chemistry and technological aspects / F. Cataldo // *Polym. Degrad. Stab.* - 2001. - V.73. - №3. - P.511–520.
207. Andrady, A.L. Wavelength sensitivity in polymer photodegradation // *Polymer Analysis Polymer Physics. Advances in Polymer Science*, vol 128 - Berlin, Heidelberg: Springer, 1997. - P. 47–94.
208. Чернов В.М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярные движения в эластомерах и лиотропных жидких кристаллах : автореф. дис ... доктора физико-математических наук / В.М. Чернов – Челябинск: Челяб.

roc. УН-Т, 2009. - 26 с..

209. Wypych G. PVC Degradation and Stabilization. ChemTec Publishing, 2020.
210. Guerrero S.J., Meader D., Keller A. Structure changes in {PVC} at high temperatures as determined from X-ray diffractometer curves // J. Macromol. Sci. Part B. Informa {UK} Limited, 1981. Vol. 20, № 2. P. 185–198.
211. Chartoff, R.P. Infrared spectral changes with crystallization in poly(vinylchloride): Correlations with X-ray and density data / R.P. Chartoff, T.S.K Lo, E.R. Harrell et al. // J. Macromol. Sci. Part B. - 1981. - V.20. - №3. - P.287–303.
212. Komoroski, R.A. Solid-state deuterium nuclear magnetic resonance of crystallinity in poly(vinyl chloride) / R.A. Komoroski, M.H. Lehr, J.H. Goldstein et al. // Macromolecules. - 1992. - V.25. - №13. - P.3381–3384.
213. Enjilela, R.  $T_1$ - $T_2^*$  relaxation correlation measurements / R. Enjilela, J. Guo, B. MacMillan et al. // J. Magn. Reson. - 2021. - V.326. - 106961.
214. 214. McCall, D.W. Nuclear magnetic relaxation in seven polymers / D.W. McCall, D.R. Falcone // Trans. Faraday Soc. - 1970. - V.66. - P. 262-272
215. Ursu, I. Spin Relaxation in the Presence of Coherent Averaging Pulse Sequences / I. Ursu, F. Balibanu, D.E. Demco et al. // Phys. status solidi. - 1986. - V.136. - №1. - P.309–317.
216. Gründer, W. Eine neue Methode zur Messung von Korrelationszeiten mit Hilfe von NMR-Impulsverfahren / W. Gründer, H. Schmiedel, D. Freude // Ann. Phys. - 1972. - V.482. - №4. - P.409–416.
217. Chernov, V.M. Nuclear magnetic relaxation, correlation time spectrum, and molecular dynamics in a linear polymer / V.M. Chernov, G.S. Krasnopol'skii // J. Exp. Theor. Phys. - 2008. - V.107. - №2. - P.302–312.
218. Schmidt C., Kuhn K.J., Spiess H.W. Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deuteron NMR / C. Schmidt, K.J. Kuhn, H.W. Spiess // ed. W. Wilke Frontiers in Polymer Science. Progress in Colloid & Polymer Science, vol 71 - Steinkopff, 1985. - P. 71–76.

219. Tanaka, H. Study of crystallization process of polymer from melt by a real-time pulsed NMR measurement / H. Tanaka, T. Nishi // J. Chem. Phys. - 1986. - V.85. - №10. - P. 6197–6209.
220. Kamel, I. NMR spin-spin relaxation in solid and molten polyethylene structures / I. Kamel, A. Charlesby // J. Polym. Sci. Polym. Phys. - 1981. - V.19. - №5. - P.803–814.
221. Voigt, G. Kimmich R. Quadrupolar dip in proton relaxation dispersion of poly(vinyl chloride) / G. Voigt // J. Magn. Reson. - 1976. - V.24. - №1. - P.149–154.

## ПРИЛОЖЕНИЕ. КОД ДВУМЕРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ОБРАБОТКИ ДЛЯ $T_1$ - $T_2$

```

% M - матрица экспериментальных данных. Размерность матрицы
length(tau1) X length(tau2)
% tau1 - вектор временных задержек для T1
% tau2 - вектор временных задержек для T2
% F - итоговая матрица подогнанных амплитуд компонент
% s1 - вектор разложения по T1
% s2 - вектор разложения по T2

tic
M=M-min(min(M));
M=100*M./max(max(M)); % Нормирование
DT1=M(:,1); % Вектор экспериментальных данных для разложения по
T1. Выбирается вектор максимальной интенсивности для T1
DT2=M(length(tau1),:); % Вектор экспериментальных данных для
разложения по T2. Выбирается вектор спада сигнала при
максимальной задержке tau1

%%%% Создание сетки разложения %%%%

alpha = 5e-3; % Параметр регуляризации Тихонова.
N1=50; % число точек разложения по T1
N2=50; % число точек разложения по T2
delta1=(5)/N1; % Шаг разложения по T1
delta2=(5)/N2; % Шаг разложения по T2
s1=(10.^(-1+(1:N1)*delta1)); % Интервал разложения по T1
s2=(10.^(-1+(1:N2)*delta2)); % Интервал разложения по T2
[sM1,tM1] = meshgrid(s1,tau1); % Задание размерности сетки
разложения для T1
b=1; % Для Sat-Rec b=1. Для Inv-Rec b=2
K1=abs(1-b*exp(-tM1./sM1)); % Сетка разложения T1
[sM2,tM2] = meshgrid(s2,tau2); % Задание размерности сетки
разложения для T2
K2=exp(-tM2./sM2); % Сетка разложения T2

%%%% Создание близкого начала разложения на основе одномерных
разложений %%%%

D1Iter=10; % Число итераций одномерного разложения
optionsD1 = optimset('MaxFunEvals',1e8,'MaxIter',1e8); % Условия
поиска минимума с приемлемой точностью
[sMD1,tMD1] = meshgrid(s1,tau1);
A1=abs(1 -b*exp(-tMD1./sMD1));
g01(1:N1)=100/N1;
g01 = g01';
oldssdD1=Inf;
for k=1:D1Iter % Цикл грубой оценки разложения по T1

```

```

[g1,msdfitD1]=fminsearch(@RegularizationD1,g01,optionsD1,DT1,A1,
alpha);
    g01=g1;
    ssdD1 = sqrt(msdfitD1/(N1));
    deltassdD1 = oldssdD1-ssdD1;
    oldssdD1 = ssdD1;
    disp(['Разложение по T1: ' int2str(k) '/' int2str(D1Iter)]);
    semilogx(s1,g01);
    drawnow;
    if deltassdD1==0
        break;
    end
end
[sMD2,tMD2] = meshgrid(s2,tau2);
A2=exp(-tMD2./sMD2);
g02(1:N2)=100/N2;
g02 = g02';
oldssdD2=Inf;
for k=1:D1Iter % Цикл грубой оценки разложения по T2
[g2,msdfitD2]=fminsearch(@RegularizationD1,g02,optionsD1,DT2,A2,
alpha);
    g02=g2;
    ssdD2 = sqrt(msdfitD2/(N2));
    deltassdD2 = oldssdD2-ssdD2;
    oldssdD2 = ssdD2;
    disp(['Разложение по T2: ' int2str(k) '/' int2str(D1Iter)]);
    semilogx(s2,g02);
    drawnow;
    if deltassdD2==0
        break;
    end
end
F0=g01*g02'; % Создание приближения как произведения одномерных
решений
for l1=1:1:length(s1)
    for l2=1:1:length(s2)
        if s2(l2)>s1(l1)
            F0(l1,l2)=0; % Соблюдение условия T1>=T2
        end
    end
end
F0=F0*100/sum(sum(F0)); % Нормировка

%%%% Инициализация разложения %%%%

maxsearch = 100; % Число итераций
oldssd = Inf;
contourf(log10(s1),log10(s2),F0); % Отображение начального
приближения
drawnow;

```

```

%%%%% Основной цикл %%%%%
options = optimset('MaxFunEvals',1e8,'MaxIter',1e5); % малое
число итераций для промежуточного отображения графика
for k=1:maxsearch
[F,msdfit]=fminsearch(@RegularizationD2,F0,options,M,K1,K2,alpha
);
    F0=F; % Приближение для следующей итерации
    ssd = sqrt(msdfit/(N1*N2)); % Sample Standard Deviation
    ssdStr = num2str(ssd);
    deltasd = oldssd-ssd; % Разница между "old ssd" и "ssd"
    disp(['Разложение T1xT2: ' int2str(k) '/' int2str(maxsearch)
' | ' ssdStr])
    oldssd = ssd;
    contourf(log10(s1),log10(s2),F0);
    drawnow;
    if deltasd == 0 % ошибка <0.000000001
        disp(['Стабилизация достигнута']);
        break;
    end
end
disp(['Время обработки: ' num2str(toc/60) ' min.']);

function out = RegularizationD1( g,y,A,alpha )
r = diff(diff(g(1:end)));
yfit = A*g;
VAR = sum((y-yfit).^2);
REG = alpha * sum((r).^2);
out= VAR+REG;
end

function out2 = RegularizationD2( F,M,K1,K2,alpha )
VAR=norm(M-K1*F*K2')^2;
REG=alpha*(norm(F)^2);
out2= VAR+REG;
end

```