



УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ИФМ УрО РАН
академик РАН

Н.В. Мушников Н.В. Мушников

«16» *ноября* 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Богайчука Александра Вячеславовича
на тему **«Корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и
эффективной спин-спиновой релаксации и аппаратный комплекс ЯМР-
релаксометрии для анализа твердотельных полимеров»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики
материалов, изделий, веществ и природной среды

В диссертационной работе Богайчука А.В. представлены разработки в области ЯМР-релаксометрии: разработанный аппаратный комплекс для проведения экспериментов, новый экспериментальный метод анализа твердотельных полимеров, а также вариация реализации алгоритма обратного преобразования Лапласа для двумерных корреляционных экспериментов.

Актуальность темы диссертационного исследования

Твердотельные полимеры широко используются в различных областях, таких как химическая промышленность, электроника, медицина и т.д. Для эффективного использования данных материалов необходимо иметь точные и надежные методы их аттестации и анализа. Представленные в диссертационной работе разработки аппаратного комплекса и нового метода оценки времен релаксации вносят существенный вклад в практическую область применения методов ЯМР- релаксометрии для исследования твердотельных полимеров, могут помочь в анализе и улучшении свойств таких материалов, а также оптимизации процессов их производства.

Научная новизна диссертационной работы Богайчука А.В. определяют следующие результаты, описанные в работе:

– представлен новый аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии с цифровым

квадратурным детектированием и возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц;

– представлен новый способ улучшения однородности магнитного поля в сборке Хальбаха из постоянных магнитов за счет учета не идеальности магнитных материалов, без создания систем дополнительной подстройки поля или шиммирующих магнитных полей;

– представлен новый корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в рассматриваемой диссертации результаты и выводы, а также методические подходы, могут быть рекомендованы к использованию в учреждениях и организациях, занимающихся исследованиями твердотельных полимеров (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (Институт химии), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, IFW Dresden), а также разработками оборудования в области ЯМР-релаксометрии (ООО «Резонансные системы»).

Достоверность результатов, представленных в диссертации, и сформулированных на их основе выводов не вызывает сомнений ввиду согласованности с результатами исследований других авторов или стандартизированными методами анализа, а также их одобрением экспертами серьезных научных журналов, принявших к публикации статьи Богайчука А.В. с соавторами.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Богайчука А.В. состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, списка литературы из 221 источника и приложения.

Общий объем работы составляет 143 страницы, включающих 33 рисунка и 3 таблицы. По результатам исследования опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, 4 тезиса докладов международных конференций, а также получен 1 патент на изобретение.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, представлена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен обзор современных достижений в анализе твердотельных полимеров методами слабopольной ЯМР-релаксометрии. Выделены основные проблемы и нерешенные вопросы данной темы, а также определены наиболее значимые и актуальные аспекты для дальнейшего исследования.

Также представлен краткий обзор истории развития ЯМР-релаксометров и современных портативных магнитных систем на основеборок Хальбаха.

Во **второй главе** описано экспериментальное оборудование, разработанное автором для отработки экспериментальных методик на образцах твердотельных полимеров. Подробно описаны комплектация и работа представленного аппаратного комплекса ЯМР-релаксометра модульного исполнения. Приведены две вариации комплектации оборудования с различными магнитными системами: модернизированный сверхпроводящий магнит с возможностью варьирования магнитного поля от 0 до 8,5 Тл и, разработанная автором, компактная магнитная сборка Хальбаха со средним значением поля 0,6 Тл. На последней также была продемонстрирована методика достижения улучшения однородности магнитного поля за счет учета не идеальности магнитных материалов.

В **третьей главе** рассмотрена возможность применения алгоритма обратного преобразования Лапласа для исследования твердотельных полимеров методами слабopольной ЯМР-релаксометрии на примере анализа воздействия разрушающих факторов на образцы.

Был представлен новый корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации T_2 - $T_{2\text{эф}}$. Данный метод был апробирован для анализа температурных переходов в образце

поливинилхлорида при нагреве от 30 до 100 °С. Полученные результаты демонстрируют хорошее согласование с методами T_1 - T_2^* и ДСК, а также дают дополнительную информацию об изменениях частот молекулярных движений.

Демонстрация возможности применения корреляционных методик для разделения сигналов от многокомпонентной системы была произведена на смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена в магнитной системе Хальбаха. В виду неоднородности используемой магнитной системы затруднено применение корреляционной методики T_1 - T_2^* , в то время как метод T_2 - $T_{2\phi}$ позволяет разделить сигналы от данных образцов.

В **заключении** перечислены основные результаты выполненных исследований и сделаны выводы, которые свидетельствуют о решении поставленных в работе задач.

Оценивая диссертационную работу Богайчука А.В. в целом, можно констатировать, что ее результаты по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствуют современному мировому научному уровню и заслуживают высокой оценки. Тем не менее, к тексту диссертации можно высказать несколько замечаний. Ниже они перечислены:

1. Одним из итогов диссертационной работы является: Разработка и создание компактной магнитной системы для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии в твердом теле. Хотелось бы увидеть хоть одну (несколько) фотографию созданного аппаратного комплекса в диссертационной работе.
2. В диссертационной работе представлены подробные блок-схемы ЯМР-спектрометра. Однако не приведены схемы датчиков ЯМР. Желательно при описании импульсных последовательностей и ширины применяемых импульсов указывать мощность радиочастотного передатчика.
3. В литературном обзоре на страницах 30 (рисунок 1.2), страница 32 (рисунок 1.3) описаны преимущества применения ЯМР-последовательностей не варьирования длительности импульсов, а увеличение мощности радиочастотного передатчика. Применялся ли данный подход в реализуемом ЯМР спектрометре? И если да, то как осуществлялось переключение мощности радиочастотного передатчика и не возникало ли разрядов (пробоев) в резонансной катушке?

4. В главе 3.3.1, в которой представлен корреляционный метод T_1 - T_2^* , проводились измерения на ядрах протонов ^1H в магнитном поле со средним значением 680 мТ на частоте $f_0 \approx 29,15$ МГц в материалах поливинилхлорида. Утверждается, что мертвое время составляло 9 мкс. Что подразумевается под мертвым временем?
5. Не приведена схема эксперимента по измерению распределений времен эффективной спин-спиновой релаксации при растяжении резины (каучука) в спектрометре ЯМР (глава 3.2).
6. В тексте работы встречается много сокращений, аббревиатур, математических терминов и условных обозначений, которые зачастую усложняют чтение и понимание материала. В структуре диссертационной работы желательно иметь список использованных сокращений и терминов.

Высказанные замечания не затрагивают основных положений, защищаемых автором, и не снижают ценности полученных результатов. Диссертация представляет собой законченное исследование, результаты которого могут быть полезны специалистам, занимающимся исследованием твердотельных полимеров или разработками оборудования для ЯМР-релаксометрии. Научные положения, основные результаты и выводы, изложенные в работе, аргументированы и достоверны. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

В диссертации содержится решение задачи, имеющей значение для развития практики применения методов ЯМР-релаксометрии при исследованиях полимеров, и может помочь в анализе и улучшении свойств полимерных материалов, а также оптимизации процессов их производства.

Таким образом, диссертационная работа Богайчука Александра Вячеславовича на тему «Корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации и аппаратный комплекс ЯМР релаксометрии для анализа твердотельных полимеров» по объему выполненного исследования, его актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор, Богайчук Александр Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности

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

Диссертационная работа обсуждена на объединенном семинаре лаборатории кинетических явлений, лаборатории диффузии и лаборатории прикладного магнетизма ИФМ УрО РАН 13 ноября 2023 г. Положительный отзыв на диссертационную работу Богайчука Александра Вячеславовича «Корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации и аппаратный комплекс ЯМР релаксометрии для анализа твердотельных полимеров» одобрен Ученым советом ИФМ УрО РАН «15» ноября 2023 года (протокол № 19).

Ведущий научный сотрудник,
зав. лабораторией диффузии,
кандидат физико-математических наук

В.В. Оглобличев

Главный научный сотрудник,
зав. лабораторией кинетических явлений,
доктор физико-математических наук

К.Н. Михалев

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
Тел.: (343) 378-35-93; e-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

Я, Оглобличев Василий Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

В.В. Оглобличев

Я, Михалев Константин Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

К.Н. Михалев

Подписи Оглобличева В.В. и Михалева К.Н. заверяю
ученый секретарь ИФМ УрО РАН
кандидат физ.-мат. наук



И.Ю. Арапова