

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»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань 2023

Работа выполнена в лаборатории магнитно-резонансных методов исследования вещества Физико-технического института ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта» и на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: **Куприянова Галина Сергеевна**,  
доктор физико-математических, доцент,  
ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет  
им. И. Канта», профессор ОНК «Институт высоких  
технологий»

Официальные оппоненты: **Давыдов Вадим Владимирович**,  
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ  
ВО «Санкт-Петербургский государственный университет  
телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»,  
г. Санкт-Петербург, профессор кафедры фотоники и  
линий связи

**Мурзакаев Владислав Марксович**,  
кандидат технических наук,  
Татарский научно-исследовательский и проектный  
институт нефти ПАО «Татнефть» имени В.Д. Шашина,  
г. Бугульма, начальник отдела геофизических  
исследований скважин и технологий в открытом стволе

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физики металлов имени  
М.Н. Михеева» Уральского отделения Российской  
академии наук, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится 22 декабря 2023 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ауд. Д-224, тел.: (843)519-42-20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного энергетического университета и на официальном сайте КГЭУ <https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/198?idDiss=144>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Калимуллин Рустем Ирекович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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. 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 деструкции материалов на месте эксплуатации без их дополнительного разрушения. Однако существующие стандартные методы морфологического и механического анализа полимеров предполагают либо исследование только поверхности [2] с сохранением самого материала, либо объема изделия [3], 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 [4]. 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. Это, в частности, позволяет получать корреляцию между распределением времен релаксации протонов в полимерах и такими параметрами как плотность сшивки, температура стеклования и т.д. 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 диссертации является** разработка экспериментальных методов и аппаратных решений ЯМР-релаксометрии для анализа полимерных твердотельных материалов.

В соответствии с целью было необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка и создание аппаратного комплекса для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии.
2. Разработка и создание компактной магнитной системы для проведения экспериментов ЯМР-релаксометрии в твердом теле.
3. Разработка новых экспериментальных методов ЯМР-релаксометрии, с целью повышения информативности получаемых результатов.
4. Апробация существующих и разработка новых методов обработки экспериментальных данных для исследования полимеров.
5. 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 исследования** 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  $T_2$ - $T_{2эф}$ .

**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-спиной и эффективной спин-спиновой релаксации  $T_2-T_{2эф}$  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 рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 патенте на изобретение и в 4 материалах/тезисах докладов международных конференций.

**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  $T_2-T_{2эф}$  были выполнены в НИЛ магнитно-резонансных методов исследования вещества Физико-технического института Балтийского федерального университета им. И. Канта.

На кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии и 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. Проведены 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  $T_2$ - $T_{2эф}$  для ЯМР-релаксометрии твердого тела.

Непосредственно автором были проведены все экспериментальные измерения, выполненные методами ЯМР, а также обработка полученных данных методами обратного преобразования Лапласа. Проведены 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  $T_2$ - $T_{2эф}$ .

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

#### **Соответствие диссертации научной 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 печатного текста, содержит 33 рисунка и 3 таблицы.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена общая характеристика работы. Описываются актуальность темы и степень ее разработанности, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации и публикациях, личном вкладе автора, соответствии научной специальности.

**В первой главе** представлен обзор литературы по современным методам анализа полимеров, а также исследованиям полимеров методами слабопольной ЯМР-релаксометрии. Отмечено, что традиционные методы ЯМР релаксометрии в широком спектре исследований полимеров недостаточно информативны, и возникает необходимость в применении новых подходов. В подавляющем числе 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  $T_{2\text{эф}}$  релаксации в твердых телах.

Также представлена краткая история развития ЯМР-релаксометров и литературный обзор по современным портативным магнитным системам на основе сборок Хальбаха.

**Во второй главе** представлен разработанный универсальный аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц. Блок-схема комплекса представлена на рисунке 1.

Для отработки новых методов ЯМР возникает необходимость в магнитной системе с достаточно высоким уровнем однородности магнитного поля, а также с возможностью контроля дополнительных параметров экспериментов, таких как, например, температура образца или величина внешнего магнитного поля. В результате был реализован вариант ЯМР спектрометра с использованием сверхпроводящего магнита (NbTi) с широким теплым отверстием диаметром 9 см, в который установлен криостат optCRYO105 фирмы RTI Ltd. (Черноголовка, Россия). Сам магнит был взят от ЯМР-спектрометра Bruker MSL 400 с магнитным полем 9,39 Тл, создаваемым током 60 А в основном соленоиде. Для возможности регулировки магнитного поля без дополнительного увеличения теплопритоков в гелиевый резервуар с соленоидом магнита была предложена оригинальная шлюзовая конструкция на основе коммерческого токовода от ЯМР-спектрометра Bruker MSL 400 и

многозарядного 18-контактного разъема FGG.2K.318 (LEMO). Во избежание возможности перегрева коннектора FGG.2K.318 было введено ограничение тока до 55 А, что соответствует полю 8,5 Тл в рабочей области магнита.

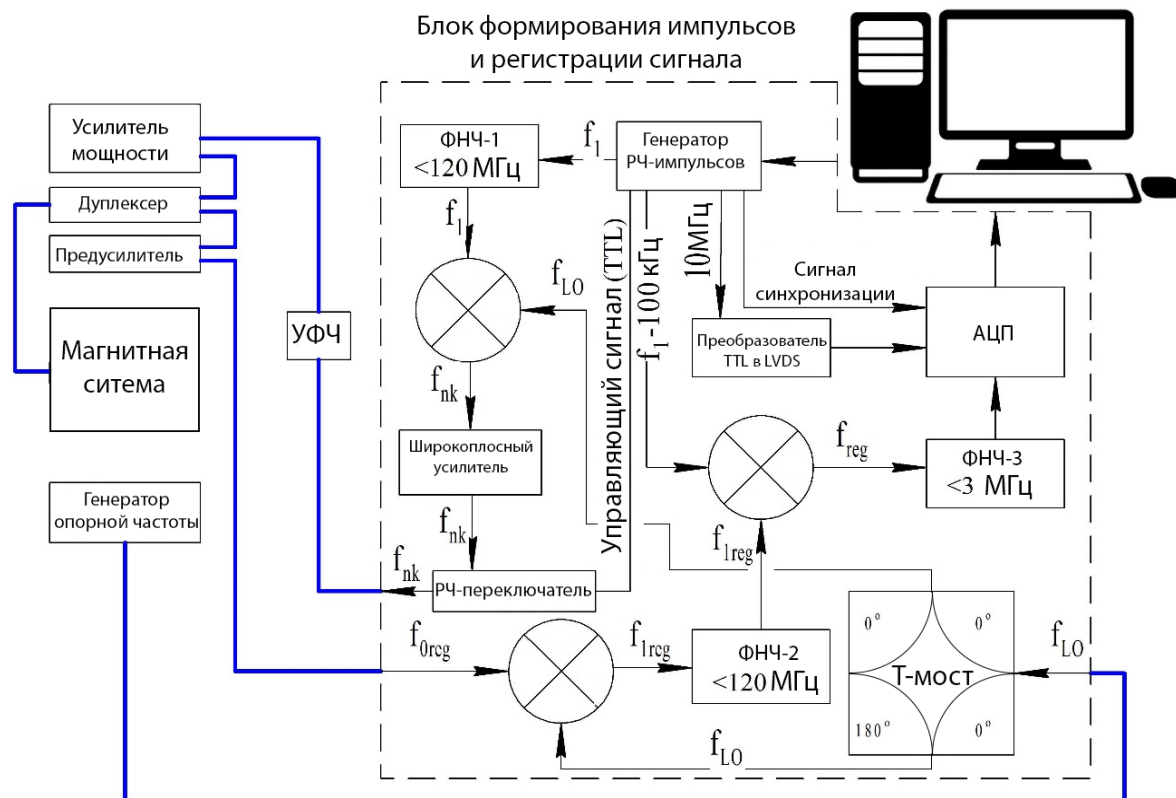


Рисунок 1 – Блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра: ФНЧ – фильтр нижних частот; УФЧ – узкополосный фильтр частот

Однородность магнитного поля в модернизированном сверхпроводящем магните была экспериментально оценена по  $^1\text{H}$  ЯМР-сигналу от образца воды в стеклянной ячейке сферической формы внутренним диаметром 5 мм. Параметр однородности  $\Delta B$  оценивался как отношение ширины частотного спектра сигнала на его полувысоте к его средней частоте.  $\Delta B$  составил  $7 \cdot 10^{-6}$  с выведенным полем из шиммирующих катушек, и  $5 \cdot 10^{-7}$  с шиммированием с помощью градиентов первого порядка ( $X, Y, Z$ ).

Для адаптации экспериментальных методов, полученных в ходе данной работы, к компактным слабопольным 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, было дополнительно наложено условие относительно низкой стоимости к разрабатываемой системе.

Чертеж поперечного среза предлагаемой сборки Хальбаха представлен на рисунке 2, а. Положения 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.



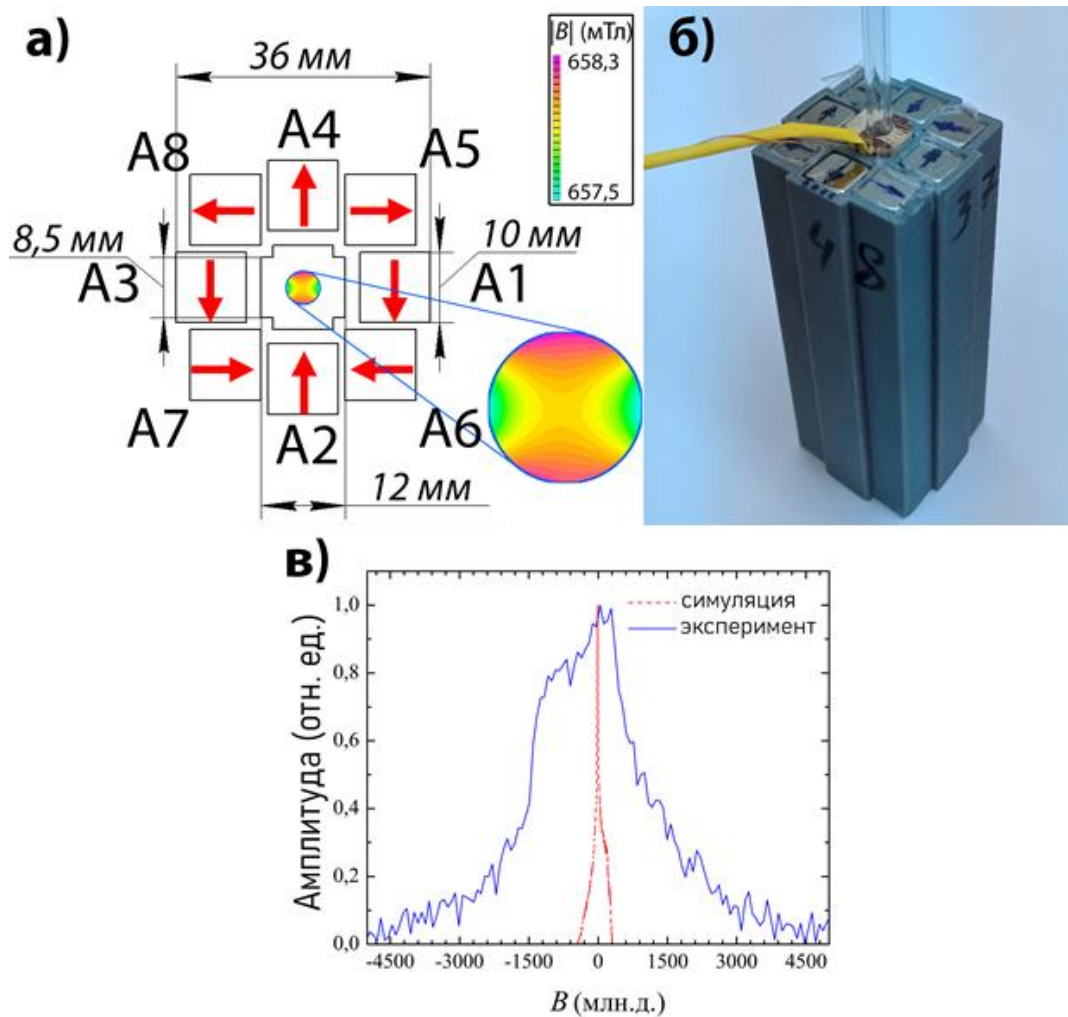


Рисунок 2 – 8-элементная сборка Халбаха: *а* – чертеж и расчетная карта магнитного поля в рабочей области образца; *б* – фотография собранного магнита; *в* – расчетное (идеальные бесконечные магниты) и экспериментально полученное распределение магнитного поля в первичной конфигурации M1M2M3M4M5M6M7M8

Для упрощения расчетов карты магнитного поля были проведено моделирование для двумерной системы. Карты постоянного магнитного поля были получены с использованием программного обеспечения FEMM 4.2.

Расчеты постоянных магнитных полей, их распределения и анализ проводился в программной среде MatLab с использованием пакета OctaveFEMM.

Для составления магнитной сборки были выбраны магнитные стержни  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  квадратного сечения с размерами  $10 \times 10 \times 100 \text{ мм}^3$ , стандарта N27, как дешевые и легкодоступные формы постоянных магнитов. Форма для магнитных блоков 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  $40 \times 40 \times 102 \text{ мм}^3$  (рисунок 2, б). Суммарный вес сборки Хальбаха составил 0,6 кг.

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, представленном ранее.

Результаты симуляция данной конфигурации с идеальными магнитными стержнями бесконечной длины в области диаметром 4 мм представлены на рисунке 2, в пунктирной красной линией и дают следующие значения:  $B_{0,ideal}=658$  мТл,  $\Delta B_{ideal}=39$  млн.д. Экспериментальные данные (сплошная линия на рисунке 2, в) для случайно выбранной конфигурации магнитных стержней M1M2M3M4M5M6M7M8 показывают распределение поля со средним значением  $B_{0,exp}=590$  мТл и полушириной  $\Delta B_{exp}=2374$  млн.д.

Для экспериментальной оценки коэрцитивности каждого магнитного блока 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. На основе большого количества данных, полученных в многократно повторенных экспериментах, 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 было и 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, а: 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 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.

В результате были составлены уравнения и получены соотношения наведенных магнитных полей от магнитных блоков  $B_{Mi}$  по отношению к промоделированным наведенным магнитным полям от идеальных магнитных блоков бесконечной длины  $B_{N27}$ .

Средние значения магнитных полей промоделированных конфигураций при значениях коэрцитивности магнитных стержней согласно системе полученных уравнений приведены в третьем столбце таблицы 1. Как видно из таблицы, различия между экспериментальными данными ( $B_{0,exp}$ ) и результатами моделирования ( $B_{0,fit}$ ) не превышают 0,5%.

Далее, с учетом полученных значений коэрцитивностей магнитных блоков, был произведен поиск наилучшей конфигурации 8-элементной системы по средствам моделирования без учета угловых дефектов намагниченностей. Однородность магнитного поля в моделировании оценивалась по параметру стандартного отклонения в распределении магнитных полей  $\delta_{B,sim}$ .

Таблица 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

Были промоделированы все возможные перестановки блоков в конфигурации. Полученное распределение однородности магнитных полей (при пренебрежении угловыми отклонениями)  $\delta_{B,sim,0}$  приведено на рисунке 3.

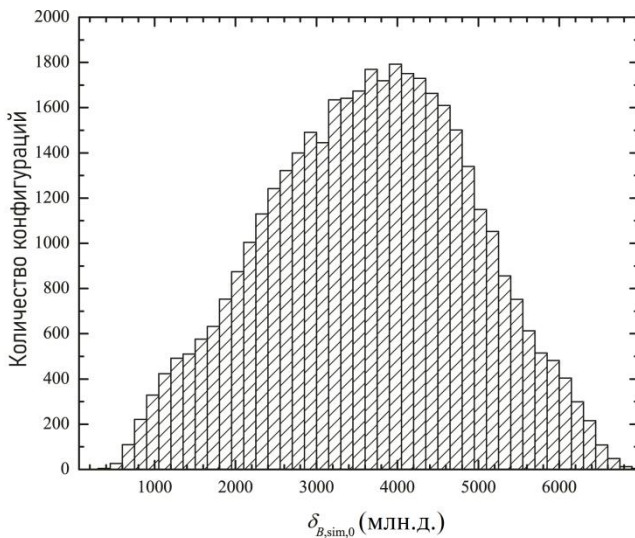


Рисунок 3 – Распределение однородности магнитного поля ( $\delta_{B,sim,0}$ ) для 8-элементной сборки Хальбаха, состоящей из магнитных стержней бесконечной длины, со значениями наведенных магнитных полей от стержней согласно системе полученных уравнений и при пренебрежении угловыми отклонениями намагниченности для данных стержней

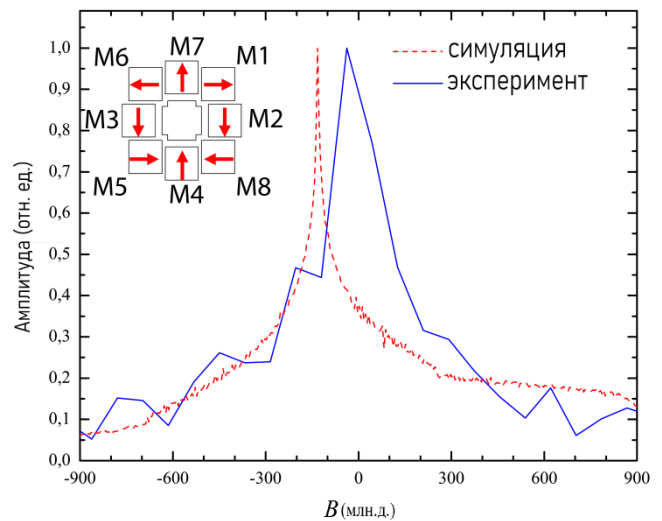


Рисунок 4 – Рассчитанное (без учета угловых отклонений намагниченностей блоков) и экспериментально измеренное распределение магнитного поля в конфигурации сборки Хальбаха с наилучшей однородностью магнитного поля

На основании теоретических оценок было выбрано 10 конфигураций с минимальным параметром  $\delta_{B,\text{sim},0}$ , 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 4. Экспериментально были получены следующие параметры:  $\Delta B_{\text{exp}} = 227$  мЛн.д. и  $B_{0,\text{exp}} = 598$  мТл.

В третьей главе рассмотрена возможность применения обратного преобразования Лапласа на основе программы RILT [5] для исследования твердотельных полимеров методами слабополюной ЯМР-релаксометрии – проанализировано 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.

В диссертационной работе был представлен корреляционный метод  $T_2-T_{2\text{эф}}$ , импульсная последовательность которого представлена на рисунке 5.

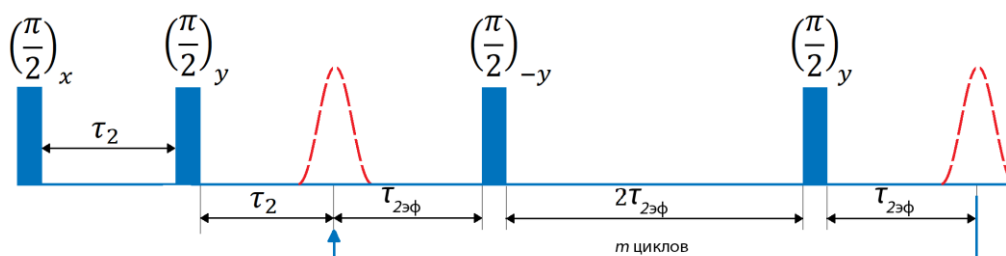


Рисунок 5 – Импульсная последовательность корреляционного метода  $T_2-T_{2\text{эф}}$

С применением корреляционных методов ЯМР, таких как  $T_1-T_2^*$  [6] и  $T_2-T_{2\text{эф}}$ , были проанализированные температурные переходы в образце поливинилхлорида (ПВХ). Эксперименты по нагреву образца осуществлялись в диапазоне от 30 до 100°C, со скоростью нагрева не более 0,3°C/мин. ЯМР эксперименты проводились на ядрах протонов  $^1\text{H}$  в магнитном поле со средним значением 680 мЛТ в рабочей области цилиндрической формы диаметром 5 мм и высотой 10 мм на лабораторном ЯМР-спектрометре, описанном во второй главе.

Все разложения времен релаксаций продемонстрировали унимодальный характер. Релаксационные компоненты от кристаллической и аморфной фаз не могут быть разделены из-за особенностей структуры ПВХ. Для упрощения описания далее распределения времен релаксации будут описываться их средними значениями и стандартными отклонениями. Например, распределения времен релаксаций для образца ПВХ при температуре 30°C составили  $T_1 = 325 \pm 54$  мс,  $T_2^* = 6,2 \pm 0,5$  мкс,  $T_2 = 16,7 \pm 1,1$  мкс,  $T_{2\text{эф}} = 12,7 \pm 5,8$  мкс.

На рисунке 6 представлены зависимости средних значений и стандартных отклонений (в виде ошибок по оси ординат) для распределений времен релаксаций из корреляционных карт  $T_1-T_2^*$  (рисунок 6, а) и  $T_2-T_{2\text{эф}}$  (рисунок 6, б) в ходе температурного нагрева. Погрешностями по температуре на графике отображены диапазоны температур, при которых проводились соответствующие измерения. Пунктирная линия на рисунке 6, б отображает

теоретический предел определения  $T_{2\text{эф}}$  как  $(\tau_{2\text{эф}}+0,5\cdot\tau_{\pi/2})$ . Приближение значения  $T_{2\text{эф}}$  к данной границе приводит к ошибкам определения значения и большой дисперсии распределения.

На рисунке 6, а хорошо виден эффект уменьшения времени  $T_1$ , сопровождающейся увеличением  $T_2^*$  при температурах более 80°C. Данный эффект говорит о значительном увеличении молекулярной подвижности в образце, что указывает на фазовый переход стекло-высоковязкий расплав.

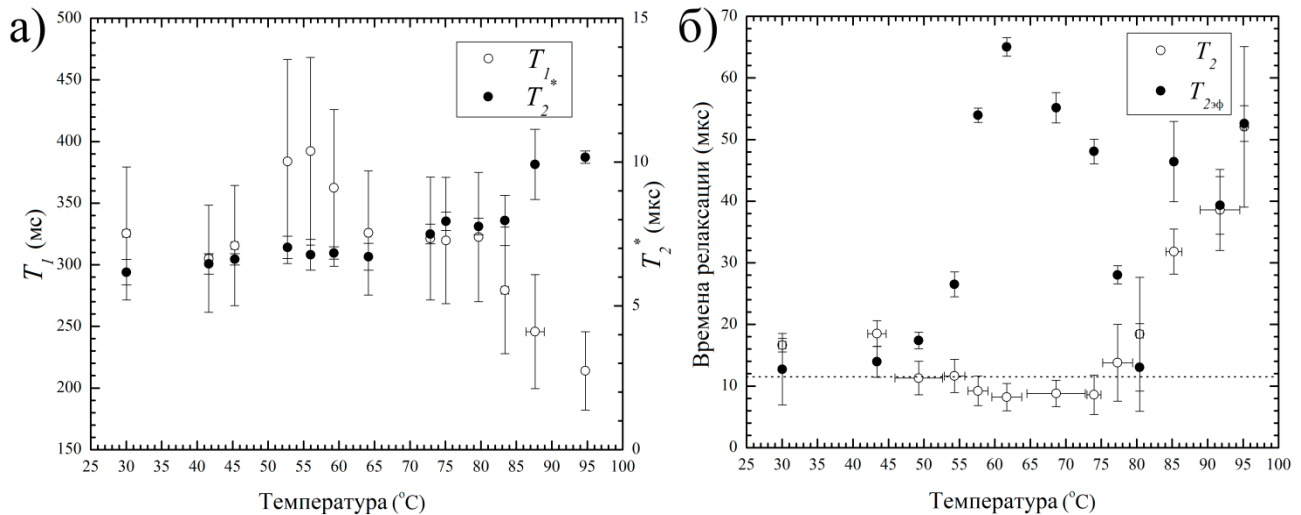


Рисунок 6 – Графики зависимости средних значений и стандартных отклонений (в виде ошибок по оси ординат) для распределений времен релаксаций из корреляционных карт  $T_1$ - $T_2^*$  (а) и  $T_2$ - $T_{2\text{эф}}$  (б) в ходе температурного нагрева.

Пунктирная линия отображает теоретический предел определения  $T_{2\text{эф}}$ .

Погрешностями по температуре на графиках отображены диапазоны температур, при которых проводились соответствующие измерения

Среднее значение и стандартное отклонение  $T_1$  увеличивается с температурой: от  $T_1=325,4\pm 54,0$  мс при 30°C до  $T_1=392,2\pm 76,1$  мс при 56°C. Данный факт может указывать на более плотную организацию цепей, однако стандартные отклонения в распределениях спин-решёточной времен релаксаций слишком велики для однозначных выводов. Параметр  $T_2^*$  в свою очередь оказывается не чувствителен к данным изменениям.

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

ДСК проводилась в диапазоне температур 20-120°C при скорости сканирования 10°C/мин. На рисунке 7 представлены ДСК-термограммы исследуемого образца. Красная кривая соответствует исходному образцу полимера. На ней наблюдается эндотермический пик в области температур 65-70°C 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°C (лиловая линия), данный пик не наблюдается.

Однако распределения времени спин-решеточной релаксации демонстрируют унимодальное распределение, что позволяет сделать вывод об

отсутствии вклада в сигнал абсорбированной воды или каких-либо протонсодержащих примесей в порошке ПВХ, что, например, могло бы объяснить эндотермический пик в области температур 65-70°C.

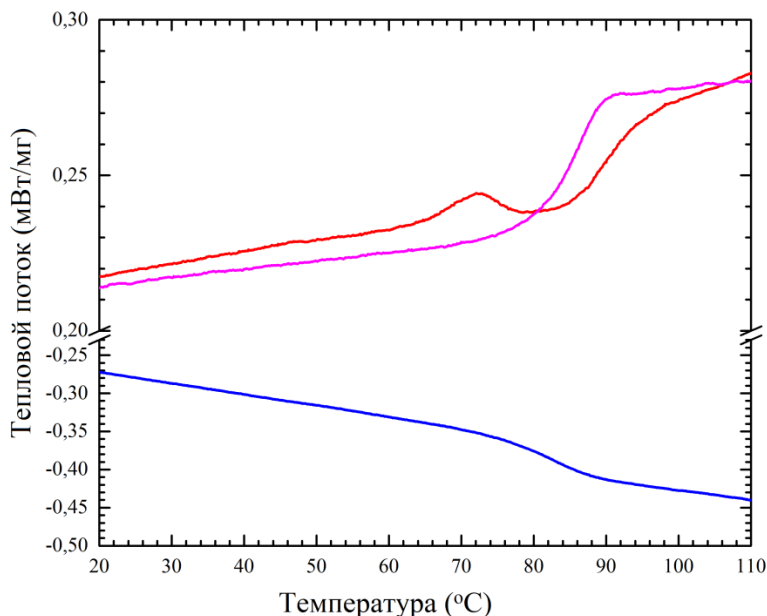


Рисунок 7 – ДСК-термограммы образца поливинилхлорида: нагрев исходного образца (красная линия), охлаждение образца (синяя линия), повторный нагрев образца (лиловая линия)

При температурах выше 85°C наблюдается характерный скачок теплоемкости, который может быть интерпретирован как переход «стекло-высоковязкий расплав». Этот переход обратим, о чем свидетельствует тепловой эффект на термограмме охлаждения образца.

Отметим увеличение значения  $T_{2эф}$  с сопутствующим уменьшением значения  $T_2$  при нагреве образца от 50 до 65°C (рисунок 6, б). Согласно теории, данное поведение может соответствовать увеличению молекулярных движений с частотами меньше  $1/(4\tau_{2эф}+2\tau_{\pi/2})$ . С учетом эндотермического пика в области температур 65-70°C на результатах ДСК, данный эффект, вероятно, связан с необратимыми изменениями в составе образца.

Отношение  $T_{2эф}/T_2$  стремится к 1 с увеличением температуры выше 65°C, коррелируя с уменьшением  $T_1$  (рисунок 6, а). Исходя из этого, можно заключить, что частоты молекулярных движений  $\omega_c$  в образце увеличиваются. Данный эффект сохраняется до момента прохождения температуры стеклования. Далее времена спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксаций возрастают с ростом температуры, но соотношение  $T_{2эф}/T_2$  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.

Демонстрации возможности применения корреляционных методик для разделения сигналов от многокомпонентной системы была предложена на смеси полиэтилена низкой плотности 10803-020 (ПЭ) и поливинилхлорида ПВХ-Е-6602 С (ПВХ). Представленные в данном разделе результаты были



выполнены на спектрометре лабораторного исполнения с магнитной системой на основе сборки Хальбаха, рассмотренной во второй главе. Среднее значение магнитного поля составило 587 мТл, а однородность 227 млн.д. для рабочей области цилиндрической формы диаметром 5 мм и высотой 10 мм.

Ввиду значительной неоднородности используемой магнитной системы затруднено применение корреляционной методики  $T_1-T_2^*$ . В качестве альтернативы была использована корреляционная методика, обозначенная как  $(T_1-T_2)_п$ , импульсная последовательность которой представляет собой комбинацию импульсных последовательностей Насыщения-Восстановления и Твердотельного Эхо с задержками  $\tau_1$  и  $\tau_2$  после серии насыщающих импульсов и  $\pi/2$ -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.

Применение одномерного обратного преобразования Лапласа к экспериментальным данным измерения времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксаций для образцов ПВХ и ПЭ по отдельности дает унимодальные распределения со следующими средними значениями и стандартными отклонениями:  $T_{1ПВХ} = 632 \pm 77$  мс,  $T_{1ПЭ} = 148 \pm 5$  мс,  $T_{2ПВХ} = 38.8 \pm 7.7$  мкс,  $T_{2ПЭ} = 176.8 \pm 8.6$  мкс.

На рисунке 8 показаны корреляционные карты  $(T_1-T_2)_п$  и  $T_2-T_{2эф}$  для смеси образцов ПВХ и ПЭ. На обоих корреляционных картах выделяется бимодальное распределение. Основываясь на одномерных разложениях для отдельных образцов, данные моды могут быть отнесены к ПВХ и ПЭ. Таким образом, корреляционная методика  $T_2-T_{2эф}$  может быть применена для разделения сигналов многокомпонентной системы.

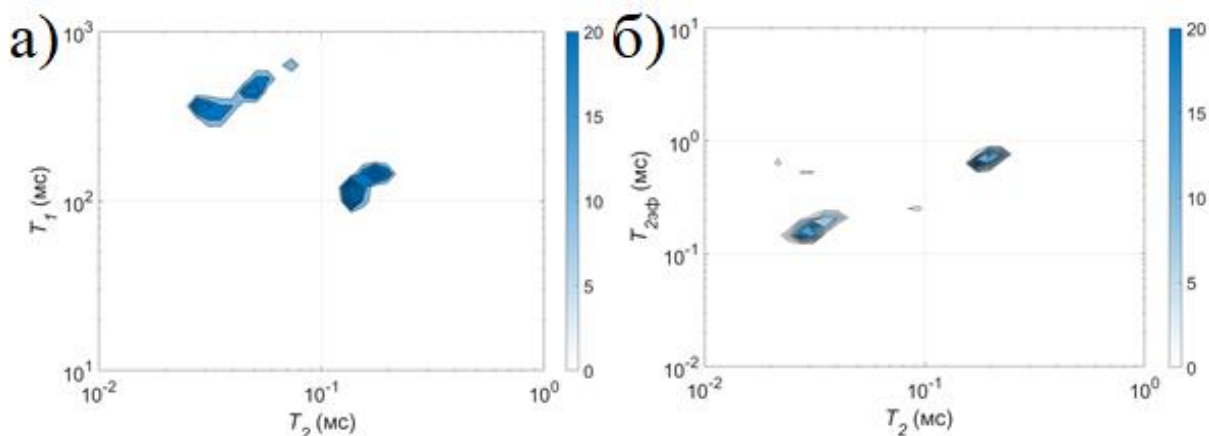


Рисунок 8 – Корреляционные карты  $(T_1-T_2)_п$  (а) и  $T_2-T_{2эф}$ (б) для смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные результаты и выводы

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  $0,125 \text{ см}^3$  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.

### Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

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.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bicerano, J. Prediction of Polymer Properties / J. Bicerano - Boca Raton: CRC Press, 2002. – 784 p.
2. Optical microscopy : emerging methods and applications / ed. B. Hermsn - San Diego: Academic Press, 2016. – 462 p.
3. 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.
4. 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.
5. 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.)
6. Enjilela, R.  $T_1-T_2^*$  relaxation correlation measurements / R. Enjilela, J. Guo, B. MacMillan et al. // J. Magn. Reson. – 2021. – V.326. – 106961.

### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ, ОТРАЖАЮЩИХ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в МБД WoS и SCOPUS и приравненных к научным изданиям, входящих в Перечень ВАК:*

- 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 (Приравнен к K1).
- 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 (Q2).

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 (Приравнен к К1).

A4. Bogaychuk, A.V. Special Features of the Transverse Relaxation Time Distributions of NMR-Protons for Different Measurement Methods / I.G. Mershev, N.Y. Sinyavsky, G.S. Kupriyanova // Russian Physics Journal. – 2018. – V.61. – P. 801-803 (Приравнен к К1).

*Патент:*

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.

*Тезисы конференций:*

A6.  $T_2 \times T_{2\text{eff}}$  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. 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.

A8. 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.

A9. 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.

Подписано в печать 11.10.2023.  
Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 1,13.  
Уч.-изд. л. 1,01. Тираж 100. Заказ № 27/10

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства Казанского Университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37.  
тел. (843) 206-52-14 (доп. 1705), 206-52-14 (доп. 1704)