

УДК 537.9:543.429.23

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-5-16

В.М. Бузник<sup>1,2</sup>, О.В. Фалалеев<sup>3,4</sup>**ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ДЛЯ ЗАДАЧ АВИАЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Проведен анализ применимости методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к изучению строения материалов и изделий, используемых в авиакосмической технике. Рассмотрены принципиальные возможности различных методик, включая магниторезонансную томографию, и представлены конкретные примеры использования ЯМР при изучении авиационных материалов, выделены группы авиационных материалов, перспективных для исследования.*

**Ключевые слова:** ядерный магнитный резонанс, ЯМР-томография, композиционные материалы, авиационные материалы, диагностика и контроль качества.

*Analysis of applicability of nuclear magnetic resonance (NMR) for study of structure of materials and products used in aerospace engineering was carried out. Basic possibilities of different techniques were considered, including magnetic resonance imaging and specific examples of NMR usage when studying of aircraft materials were presented. Groups of aircraft materials, perspective for investigation were chosen.*

**Keywords:** nuclear magnetic resonance, NMR-imaging, composite materials, aircraft materials, diagnostics and quality control.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский Томский государственный университет [National Research Tomsk State University] E-mail: rector@tsu.ru

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук [Kirensky Institute of Physics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: dir@iph.krasn.ru

<sup>4</sup>Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук [Krasnoyarsk Scientific Centre Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: anov@ksc.krasn.ru

**Введение**

Из набора физических методов ядерный магнитный резонанс (ЯМР) выделяется широтой и эффективностью применения при изучении микроскопического строения веществ. Это подтверждается тем, что за его открытие и разработку получено пять Нобелевских премий: две – по физике (1944 г., 1952 г.); две – по химии (1991 г., 2002 г.); одна – по медицине (2003 г.). Уникальность ЯМР объясняется высокой чувствительностью резонирующего ядра к слабым внутри- и межатомным взаимодействиям, недоступной другим методам. Метод позволяет изучать электронное (химическую связь) и топологическое строение (стереохимию молекул, расположение атомов в кристаллической решетке и аморфных твердых телах), динамические свойства атомов и молекул – иными словами, всю совокупность физико-химических явлений, определяющих свойства веществ. Следует отметить, что ЯМР применим для изучения веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях. Развитие магниторезонансной томографии (МРТ) предоставило возможность изучать не только атомные, молекулярные, нано- и микроразмерные системы, но и макроскопические объекты, включая конструкционные изделия.

Поскольку метод связан с изучением атомного ядра, то область его применения определяется числом ядер, на которых наблюдается резонанс. Количество таких химических элементов равно 80, а число изотопов еще больше, так как резонанс может наблюдаться на нескольких изотопах одного элемента (<sup>1</sup>H и <sup>2</sup>H; <sup>6</sup>Li и <sup>7</sup>Li; <sup>10</sup>B и <sup>11</sup>B и других). На рис. 1 сделана попытка визуализировать возможности ЯМР с помощью схемы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева в сопоставлении с другими ядерными методами: нейтронно-активационным анализом (НАА), ядерным гамма-резонансом (ЯГР), методом возмущенных угловых корреляций (ВУК) и ядерным квадрупольным резонансом (Q) [1]. Очевидно превосходство ЯМР над другими методами по числу используемых элементов. Цвет клеток характеризует удобство наблюдения ЯМР: зеленым обозначены элементы наиболее удобные; желтым – более сложные, но принципиально возможные элементы; красным – элементы, на которых ЯМР



исходят переходы с поглощением энергии, что и составляет сущность ЯМР [4]. Резонансная частота связана с эффективным магнитным полем на ядре соотношением:

$$\omega = \gamma(B_0 + \delta B_0 + B_p + Q + D + d + N),$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, характеризующее магнитный момент ядра; оно индивидуально, а потому резонансная частота – «паспорт» ядра, с помощью которого можно определять его наличие и количество в образце.

Окружение атомного ядра (электроны и соседние ядра) наводит дополнительные магнитные поля, что сказывается на резонансной частоте. Второе слагаемое в формуле, связанное с электронным окружением резонирующего ядра, – химический сдвиг, величина которого варьируется в диапазоне  $(10^{-4} - 10^{-6})B_0$ . Поскольку электронное окружение атома индивидуально в разных химических и структурных позициях, то химический сдвиг – «паспорт» молекулярной группы и локальной структурной позиции резонирующего ядра.

Следующее слагаемое связано с магнитными полями, наведенными на резонирующем ядре неспаренными электронными спинами собственных электронов атома и соседних атомов, включая «коллективизированные» электроны. По парамагнитному сдвигу можно получать информацию об электронном и магнитном строении молекул и твердых тел. Величина этого слагаемого в случае, когда резонирующий атом имеет собственную неспаренную электронную оболочку, может в значительной степени превосходить значение  $B_0$ , в этом случае резонанс наблюдается и без внешнего магнитного поля. В случае неспаренности электронов соседних атомов оно имеет значение  $(10^{-3} - 10^{-4})B_0$ .

Четвертое слагаемое характерно для ядер со спином квантовым числом  $I \geq 1$ , с несферической симметрией, обладающих квадрупольным электрическим моментом. Взаимодействие последнего с наводимым на ядре градиентом электрического поля (ГЭП) не только меняет резонансную частоту, но и приводит к уширению и расщеплению ядерных подуровней, что сказывается на мультиплетности ЯМР-спектра и ширине спектральной линии. ГЭП определяется внутри- и межмолекулярными взаимодействиями и является информативным источником для исследования микроскопического строения твердых тел.

Следующее слагаемое описывает магнитные поля, наведенные ядерными магнитными диполями соседних атомов (прямое диполь-дипольное взаимодействие). Как и квадрупольное слагаемое, оно не зависит от  $B_0$ . Главная особенность взаимодействия состоит в том, что оно уширяет спектральные линии. В отсутствие подвижности ядер величина взаимодействия весьма значительна ( $\gamma D$  составляет  $10^3 - 10^4$  Гц). Диполь-дипольное взаимодействие позволяет изучать топологическое строение твердых тел (взаимное расположение ядер атомов).

Шестое слагаемое отображает косвенное взаимодействие магнитных диполей ядер соседних атомов через ковалентные электроны, это слагаемое наиболее незначительное ( $\gamma D < 10$  Гц), так как наблюдается только в спектрах жидкостей с высоким разрешением.

Последнее слагаемое (сдвиг Найта) отображает магнитное взаимодействие ядер с «коллективизированными» электронами зоны проводимости, оно важно в случае металлов и полупроводников. Следует отметить, что электроны зоны проводимости являются хорошими поглотителями электромагнитного излучения, что проявляется в скин-эффекте, не позволяющем радиочастотному полю проникнуть в глубь образца. Этот фактор затрудняет проведение ЯМР-исследований в массивных металлических образцах.

Наведенные на ядрах внутренние поля имеют изотропные и анизотропные составляющие. Первые приводят к сдвигам резонансной частоты как подвижных, так и «жестких» атомов в твердых телах (моно-, поликристаллах). Вторые – в случае «жестких» атомов – уширяют спектр в поликристаллических образцах, который можно описать функцией формы резонансной линии –  $g(\omega)$ . В жидких образцах диффузионное и ориентационное движение молекул, атомов усредняют анизотропные взаимодействия, обеспечивая наблюдение узкого сигнала ЯМР при сохранении изотропных компонент. По этой причине спектр жидкостей представлен хорошо разрешенными линиями. Очевидно, что спектроскопия широких линий более информативна, однако извлечение информации сопряжено с трудностями, не всегда разрешимыми.

По мере нагрева твердотельного образца подвижность атомов и молекул возрастает, и, когда частота движения ( $\nu$ ) становится соизмеримой с шириной спектральной линии ( $\sim 10$  кГц), начинает проявляться сужение линии  $g(\omega)$ . Характер сужения зависит от типа движения (колебательное, ориентационное, диффузионное), при этом можно получать не только качественную, но и количественную информацию. Количественную информацию о подвижности можно получить, исследуя время релаксации ядерной намагниченности, для чего существуют специальные методы, использующие импульсное воздействие на магнитные ядра (ЯМР-релаксация, ЯМР-диффузометрия) [4].

Таким образом, метод ЯМР позволяет решать ряд задач:

– *аналитическую* – определение наличия и концентрации резонансных изотопов в образце; определение их количества в конкретных молекулярных структурах;

- химическую – идентификация молекулярных групп, включающих резонансные ядра; определение распределения электронных и спиновых плотностей в веществе;
- структурную – определение кристаллического и молекулярного строения упорядоченных и аморфных материалов; локальное окружение резонансных атомов в твердых телах;
- динамическую – разделение подвижных и неподвижных молекул и выявление их соотношения; определение типа движения; количественная оценка параметров движения; выявление макроразмерных маршрутов миграции атомов в твердом теле.

Разработаны различные методики регистрации ЯМР: с непрерывным и импульсным возбуждением для измерения продолжительности релаксации ядерной намагниченности; резонанс в градиентном магнитном поле, с одновременным облучением на частотах нескольких резонансных ядер; многомерная ( $nD$ ) ЯМР-спектроскопия. Общая схема методов приведена на рис. 2. По вертикали методики разделены по агрегатному состоянию исследуемого вещества, некоторые из них применимы одновременно для жидкости и для твердого тела. По горизонтали – разделены на методы, использующие однородные и градиентные магнитные поля.

Применение ЯМР достигает наибольшей результативности и активности в случае высокого разрешения в жидкостях (ЯМР ВР). Для обеспечения высокого разрешения в твердых телах (ЯМР ВР ТТ) разработаны методики, устраняющие диполь-дипольное уширение. В них усреднение дипольных магнитных полей обеспечивается не пространственным движением резонирующих ядер, а переориентацией магнитных моментов с помощью радиочастотных импульсов (спиновое «взбалтывание») [3] и/или вращением образца под «магическим углом». Спектроскопия низкого разрешения (ЯМР НР) позволяет получать информацию о топологическом строении твердых тел через функцию формы резонансной линии –  $g(\omega)$ . Однозначно связать ее с координатами атомов в твердом теле не удастся, однако установлено, что дисперсия функции формы линии ( $M_2$  – второй момент) выражается через координаты ядер строгим аналитическим соотношением. Можно теоретически рассчитать  $M_2$  и сопоставить его с наблюдаемым экспериментальным значением, и таким образом получать информацию о топологическом строении твердых тел.

Для повышения разрешающей способности разработаны многомерные методики ( $nD$  ЯМР), преимущественно используемые для жидкостей в химических и биологических целях. Они сложны и пока не получили широкого применения для твердотельных материалов, но проведенные исследования в двухмерном варианте ( $2D$  ЯМР) [5] демонстрируют их эффективность и для твердых тел.

Методики ЯМР полезны при изучении твердых тел с высокой подвижностью атомов (ионов) и молекул. Особый интерес представляют твердые электролиты (суперионики): используя данные ЯМР удастся связать их структурные и динамические свойства, выявить пути и механизмы диффузии ионов в кристаллической решетке [6].

Отмеченные ранее методы используют однородное внешнее поле, что необходимо для повышения разрешающей способности. Но если создать специальный градиент внешнего магнитного поля ( $B_0 + \text{grad}B(r)$ ), связанного с координатами резонансной зоны, то появляются дополнительные возможности применения ЯМР. Особое место среди градиентных методик занимает магниторезонансная томо-

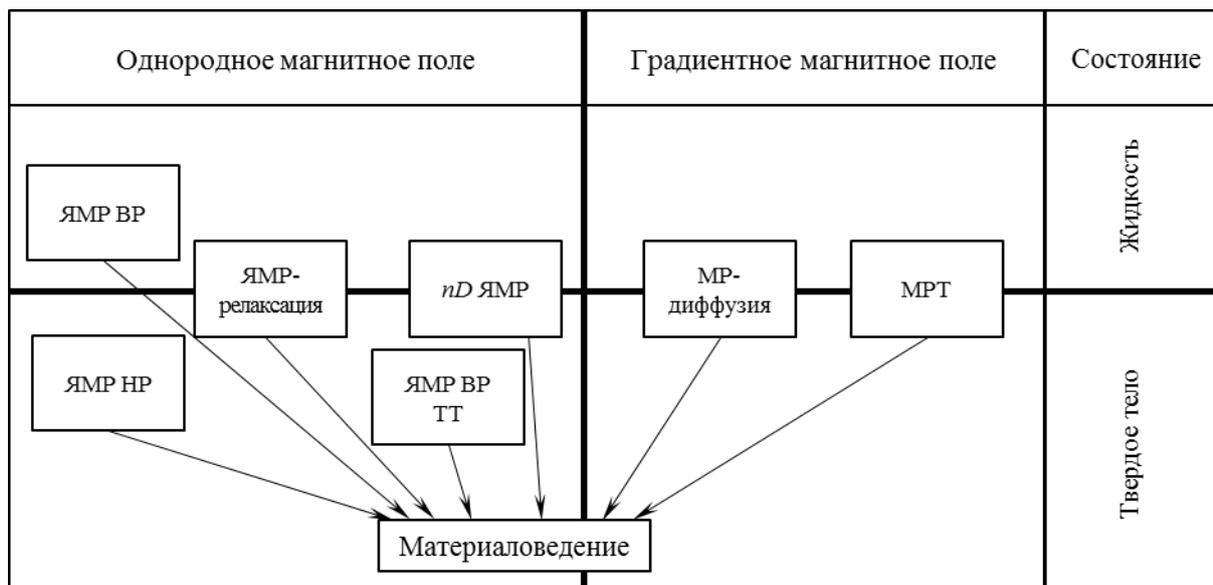


Рис. 2. Схема ЯМР-методик, их применение к объектам исследования, включая материаловедческие

графия (МРТ). В этом случае удастся локализовать позицию резонирующего ядра в пространстве образца, визуализируя внутреннее изображение исследуемого объекта по резонансному ядру [7]. Метод нашел колоссальное применение в медицинской диагностике, он обеспечил возможность изучения тонких биомедицинских явлений, например диффузию крови внутри живых биологических объектов (МР-диффузия). Методика МРТ начинает внедряться в исследования материалов [8]. Она позволяет изучать не только массивные материалы, но и изделия из них, выявляя особенности их внутреннего макроскопического строения, влияние внешних факторов на строение изделий, включая проникновение внешних реагентов в материалы и изделия.

Оценить использование методик для изучения веществ можно из библиометрических данных. Согласно базе Scopus (2009 г.) из 261057 статей по теме ЯМР лишь 31287 (12%) касались исследований твердых тел, в 11154 (4%) использовался ЯМР ВР ТТ. Релаксационные исследования (ЯМР-релаксация) отражены в 14576 статьях (6%), а применение методик ЯМР импульсных градиентов магнитного поля – в 1833 (0,7%). Очевиден незначительный объем ЯМР-исследований твердотельных веществ.

### Возможности ядерного магнитного резонанса для изучения авиационных материалов

В подавляющем большинстве материалы являются твердыми телами, что осложняет применение ЯМР из-за низкого разрешения спектров и трудностей интерпретации экспериментальных данных. В то же время информация, получаемая методами ЯМР, может быть полезной для изучения материалов сложного строения, что крайне необходимо для создания новых материалов и конструкций, выявления областей их применения, условий и возможностей эксплуатации.

В авиационном строении используется большое количество разнообразных материалов [9], которые можно классифицировать по разным признакам (химическому составу, характеру применения, функциональным свойствам, особенностям топологического строения и пр.). В данном случае необходимо провести градацию с точки зрения применимости ЯМР-исследований.

Наиболее перспективно применение материалов, в которых основными элементами являются изотопы, удобные для наблюдения, к ним относятся ядра, имеющие большой магнитный момент и высокое естественное содержание изотопа (см. рис. 1) – прежде всего, это  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ . Ряд важных для авиационных материалов изотопов, например  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ , имеет малую естественную концентрацию (1,1 и 0,04% соответственно), что осложняет проведение их исследований.

Расширение применения ЯМР реализуется в техническом совершенствовании методик – в повышении чувствительности и разрешающей способности, накоплении регистрируемых спектров для улучшения соотношения сигнал/шум и разработке новых технологических, аппаратурных и методологических усовершенствований. Другой подход заключается в обогащении материала резонансным изотопом (например,  $^{17}\text{O}$  в оксидной керамике), что повышает его концентрацию, делая исследования доступными.

Для ЯМР-исследований перспективными являются углеводородные, фторидные и кремнийсодержащие полимеры. Резонирующие ядра входят в состав полимеров в качестве основных элементов, хотя малое естественное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  требует дополнительного накопления спектров. В авиации применяются различные полимерные материалы: гомополимеры, сополимеры, полимерные композиционные материалы (ПКМ) с применением высокомолекулярных соединений в качестве матриц и наполнителей, эластомеры, клеевые материалы, герметики, полимерсодержащие покрытия. Метод позволяет изучать в них: молекулярное строение (химический состав и стереохимию полимерных макромолекул), особенности супрамолекулярного строения (взаимное расположение и компоновку макромолекул); исследовать вращательную и трансляционную динамику макромолекул и их фрагментов. Также возможно наблюдение изменений структурных и динамических параметров полимеров при технологической обработке, эксплуатации и воздействии внешней среды.

Перспективными представляются ЯМР-исследования проникновения сторонних жидкостей (вода, углеводородное топливо) в полимерные материалы, что крайне важно, поскольку от абсорбции зависит возможность эксплуатации изделий. Метод дает возможность следить за тем, каким образом внешние жидкости проникают в материал, как они удаляются при сушке, каким образом жидкость влияет на строение материала. Получаемая информация важна не только для понимания взаимодействия материала с внешними реагентами, но и для обработки технологических процессов и выявления условий эксплуатации материалов. Перспективными для удобства наблюдения  $^{19}\text{F}$  с помощью ЯМР являются фторполимеры, находящие применение в авиакосмической технике [10]. Самостоятельный класс исследований полимерных материалов представляет ЯМР-изучение жидких продуктов растворов полимерных материалов, что дополнительно раскрывает природу их строения.

Особый интерес представляет МРТ-метод, позволяющий неразрушающим способом изучать не только материалы, но и изделия, диагностировать их внутреннее макроскопическое строение, выявлять макроскопические особенности проникновения в изделие жидких реагентов. Возможно применение метода и при изучении затвердения герметиков, клеев, полимерных покрытий, поскольку он чувствите-

лен к подвижности молекул, входящих в состав материала. С другой стороны, метод полезен при изучении термического воздействия на полимеры и композиты, включая их плавление, деструкцию и потерю компонентов.

Важную группу авиационных материалов представляют жаропрочные металлы, легкие сплавы и интерметаллиды, используемые для получения различных конструкций. В электропроводящих материалах ЯМР осложнен скин-эффектом в массивных металлических образцах и, как следствие, применять ЯМР для этой группы материалов невозможно, хотя в их составе присутствуют ядра атомов, удобные для возникновения резонанса. В этом случае проводят эксперименты на образцах небольших размеров – менее глубины скин-слоя (~10 мкм). Для этого массивные образцы измельчают или синтезируют из нано- и микроразмерных металлических частиц, которые входят в качестве составных компонентов в диэлектрические материалы. Этот способ имеет ограничения, поскольку информация, полученная о микрообъектах, не всегда отображает свойства массивных образцов, так как возникают изменения в строении материалов при получении порошков.

Другим классом авиационных материалов, для которого возможно применение ЯМР, является диэлектрическая керамика (боридная, оксидная, нитридная и другие). Метод позволяет получить важную информацию о наличии резонансных ядер в исследуемых образцах, их концентрации, расположении атомов в определенных структурных позициях в зависимости от режима производства материалов, а также выявить воздействие на материалы внешних факторов.

Поскольку параметры ЯМР-спектров определяются ближним порядком, то метод применим для кристаллических и аморфных твердых тел [11], этим он отличается в лучшую сторону от дифрактометрии – неэффективной в неупорядоченных материалах. Метод ЯМР полезен для исследования тонких особенностей трансформации топологии при изготовлении волокон из массивных оксидных стекол [5]. Эффективно его применение при изучении твердотельных систем с макро-, микро- и нанопористостью как полимерной, так и неорганической природы. Такие материалы необходимы для получения композитов, градиентных материалов, находящихся все большее применение в авиации. Можно изучать не только топологическое и химическое строение этих материалов, но и поведение в них абсорбированных жидких и газообразных веществ. Развитие МРТ-технологий позволило изучать не только материалы (например, стекло), но и изделия из них, выявляя особенности их внутреннего макроскопического строения, влияние внешних факторов на строение изделий, включая проникновение внешних реагентов в материалы и изделия.

Вышеизложенные рассуждения носят общий характер и демонстрируют принципиальные возможности применения ЯМР, однако как для материаловедов, так и для радиоспектроскопистов будет полезно рассмотрение конкретных примеров изучения авиационных материалов.

#### **Исследования полимерных композиционных материалов методом ядерного магнитного резонанса**

Перспективность исследования полимеров следует не только из удобства наблюдения резонанса на протонах, но и потому, что полимеры относятся к «мягким» объектам, свойства и строение которых во многом определяются слабым межмолекулярным взаимодействием, к которому ЯМР чувствителен.

Одна из проблем применения изделий из ПКМ состоит в негативном воздействии воды, контакт с которой приводит к ухудшению эксплуатационных показателей конструкций, поэтому необходимо изучать особенности взаимодействия ПКМ с водой, что может обеспечить ЯМР. В работе [12] изучали пластины композитов из органопластиков и углепластиков с использованием следующих методик: ЯМР широких линий; с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП); МРТ.

Протонные спектры МР сухого (не обработанного влагой) образца из органопластика представляют собой комбинацию широкой и узкой линий (пятое слагаемое в формуле), которые относятся к сигналам молекул связующего и полимерного органического наполнителя (рис. 3, *а*). Различие ширины компонент органопластика обусловлено различной подвижностью фрагментов макромолекул. Обработка образцов водяным паром и водой отражается на спектрах ЯМР изотопа  $^1\text{H}$ , демонстрируя проникновение воды в образец. Узкая компонента спектра увлажненных образцов представляет собой комбинацию линий с разными химическими сдвигами, что соответствует сигналам от протонов воды и полимеров (рис. 3, *б*). Контакт с водой приводит к большему проникновению молекул воды по сравнению с воздействием водяного пара.

Спектр сухого образца из углепластика также состоит из узкой и широкой компонент, но сигнал относится только к матрице связующего, так как углеткань не содержит протонов. Насыщение водой углепластика происходит гораздо медленнее, чем органопластика, – сигнал от молекул воды фиксируется лишь после шестидневного контакта, при этом на кинетике насыщения не сказывается состояние воды (жидкость или пар). Как показали исследования, вода в углепластике более подвижна (менее связанная), чем в органопластике. Наблюдается интересная особенность: в образце из углепластика происходит потеря воды – испарение, что зафиксировано уменьшением интенсивности узкой компоненты

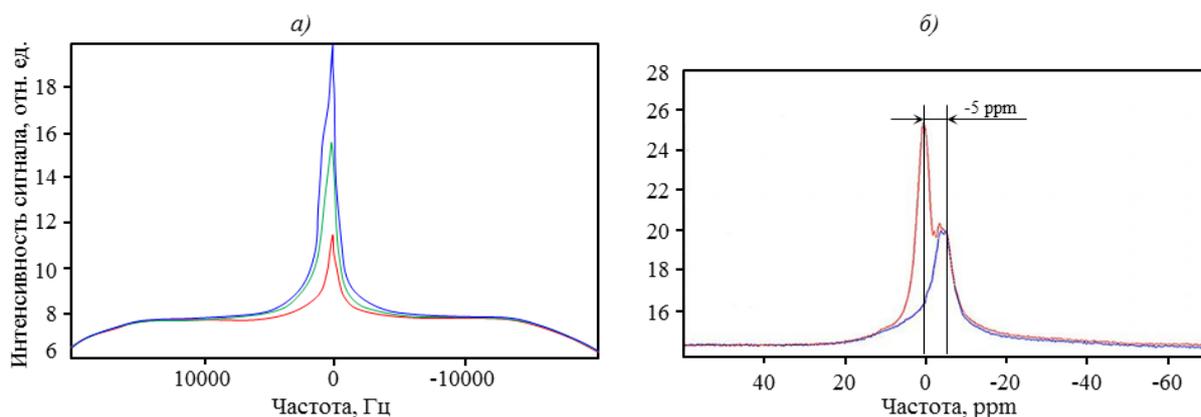


Рис. 3. Протонный спектр (а) образца из органопластика в сухом состоянии (—) и после 2 сут насыщения в парах (—) и воде (—); спектры узкой компоненты (б) сухого (—) и обработанного водой образцов (—)

через 2 ч после нахождения на воздухе. Этот факт демонстрирует возможность применения ЯМР для изучения процессов сушки ПКМ.

Показана возможность получения информации о проникновении воды в композиты с использованием ЯМР ИГМП – количественные данные о коэффициентах самодиффузии различных типов воды (связанной, свободной), долях воды разного типа и размерах зон диффузии молекул воды [12]. В обоих исследованных образцах наблюдается два типа воды с разными коэффициентами самодиффузии, а соотношение их долей отличается на несколько порядков.

Другой пример полезного применения метода продемонстрирован в работе [13], в которой проведены исследования ЯМР изотопа  $^{59}\text{Co}$  в полиэтилене и политетрафторэтилене, содержащих наночастицы кобальта, полученные термохимическим разложением кобальтовых прекурсоров. Эти композиты интересны для авиации как магнитные материалы с малой удельной плотностью. Использовалась методика регистрации спинового эха на внутренних магнитных полях, наводимых на ядрах неспаренными внешними электронами атомов кобальта. Установлена зависимость параметров – частоты, ширины, интенсивности – от типа полимерной матрицы и химического состава использованного прекурсора. Обнаруженные параметры резонанса демонстрируют металлическую природу наночастиц и позволяют выявить тип кристаллической структуры. Установлено, что через несколько месяцев в наночастицах происходит изменение кристаллической структуры из гексагональной фазы в кубическую гранецентрированную, что сказывается на магнитных свойствах композитов. Данные важны для определения режимов эксплуатации изделий из этих материалов.

Еще один пример полезного применения ЯМР-исследования полимерных материалов – изучение фторполимеров. Это класс высокомолекулярных соединений с высокой химической и термической стойкостью, прекрасными трибологическими и диэлектрическими свойствами, они перспективны для создания супергидрофобных поверхностей [14] и используются в авиационной технике [10]. Макромолекулы базового фторполимера – политетрафторэтилена (ПТФЭ) – образованы из  $\text{CF}_2$ -звеньев, и спектр ЯМР изотопа  $^{19}\text{F}$  представляется одиночной линией с химическим сдвигом (второе слагаемое в формуле) в области -120 ppm. Термическое разложение ПТФЭ – переход полимера в газообразную фазу с последующей конденсацией – приводит к появлению в переработанном фторполимере дополнительных резонансных линий со сдвигом -80 и -180 ppm. [15]. Квантовохимическими расчетами удалось установить, что линии с малыми значениями сдвигов соответствуют группам  $\text{CF}_3$ - и  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  на концах макромолекулярных цепей, а сигналы с большим сдвигом соответствуют  $\text{CF}$ -фрагментам [16]. Из полученных данных следует, что в продуктах после термического разложения наряду с высокомолекулярными фракциями фторполимера имеются цепи фторпарафинов, состоящие из 20 фрагментов.

Влияние технологической обработки фторполимера на молекулярное строение при получении волокон фторопласта Ф-42 методами электро- и аэродинамического формования обнаружено методом ЯМР. Спектры изотопа  $^{19}\text{F}$ , полученные с помощью ЯМР ВР ТТ для исходного порошка (рис. 4), представлены линиями с химическими сдвигами в области -127 и -114 ppm, остальные компоненты спектра – вращательные спутники (артефакты). Полимер является сополимером политетрафторэтилена  $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$  и поливинилиденфторида  $(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n$ ; соотношение интенсивностей компонент соответствует интенсивностям компонент сополимера.

Как видно (см. рис. 4), спектры исходного порошка и волокон, полученных аэродинамическим способом, идентичны, что указывает на одинаковое строение сополимера. Спектр волокон, полученных

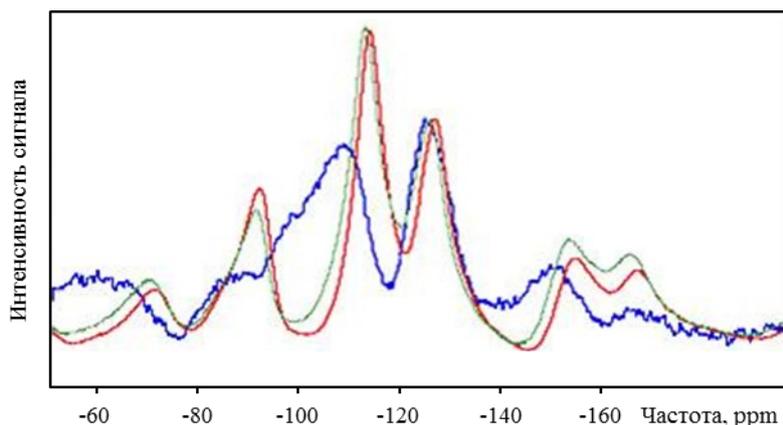


Рис. 4. Спектры (ЯМР ВР ТТ) изотопа  $^{19}\text{F}$  для образцов сополимера фторопласта Ф-42 в виде исходного порошка (—) и волокон, полученных аэродинамическим формованием (—) и электроформованием (—)

электроформованием, существенно трансформируется: меняется соотношение интенсивностей компонент в пользу увеличения сигнала от ТФЭ\*-группировок, увеличивается ширина сигнала ВДФ\*\*-группировок, отображая нарушения упорядочения в этих цепочках и появление химически неэквивалентных позиций атомов фтора.

Примером удачного применения ЯМР является изучение ПТФЭ-композитов, полученных одновременным пиролитическим разложением смеси фторпласта-4 и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [17]. Спектры изотопа  $^{19}\text{F}$  указывают на наличие сигнала от ПТФЭ-линии, соответствующей гексафторсиликату аммония. При определенных технологических приемах синтеза композита, гексафторсиликат аммония превращается в диоксид кремния, что удалось зафиксировать в спектрах ЯМР изотопа  $^{29}\text{Si}$ .

#### Исследования полимерных композитов методом магниторезонансной томографии

Описанные выше исследования воды в ПКМ важны с позиции микроскопии, но не менее важно знание макроскопической локализации воды внутри изделий, что достигается методом МРТ. Возможность получения МРТ-изображения обусловлена не только наличием в исследуемом образце протонов, но и определенной продолжительностью времени релаксации, которая реализуется лишь у подвижных молекул [12].

Сорбированная вода проявляется белым цветом на томограммах органопластика, подвергнутого гигроскопическому воздействию в течение 2 сут (рис. 5). В образце, подвергнутом жидкостной обработке, изображение более четкое, что отображает большее количество воды. Кромки пластины (верхняя и нижняя) имеют большую концентрацию воды из-за рыхлости граней, возникших при распиливании и разломе заготовки. Очевидно, что МРТ композитных изделий позволяет проследить путь проникновения воды и влияние дефектов поверхности на этот процесс. На ряде образцов из органопластика (см. рис. 5, в) даже после 2 сут замачивания наблюдаются темные области, в которые вода не проникает из-за особенностей строения композита в этих областях.

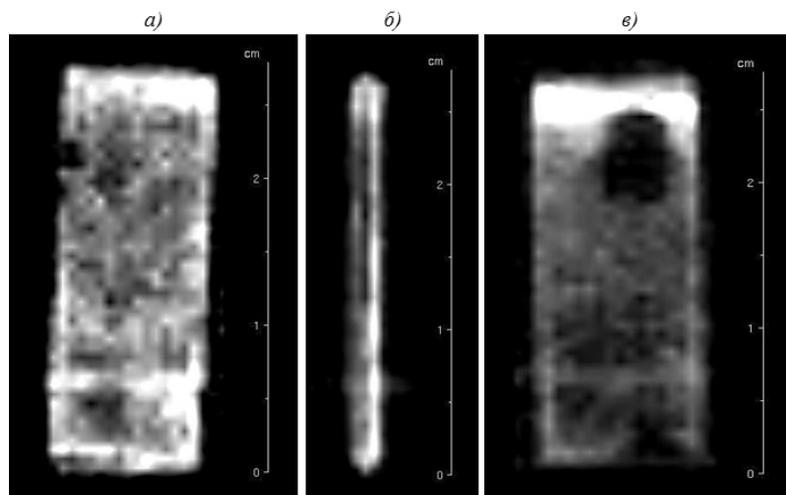


Рис. 5. Томографические изображения образцов из органопластика, находившихся в воде 2 сут [12]

\* Тетрафторэтилен.  
\*\* Винилиденфторид.

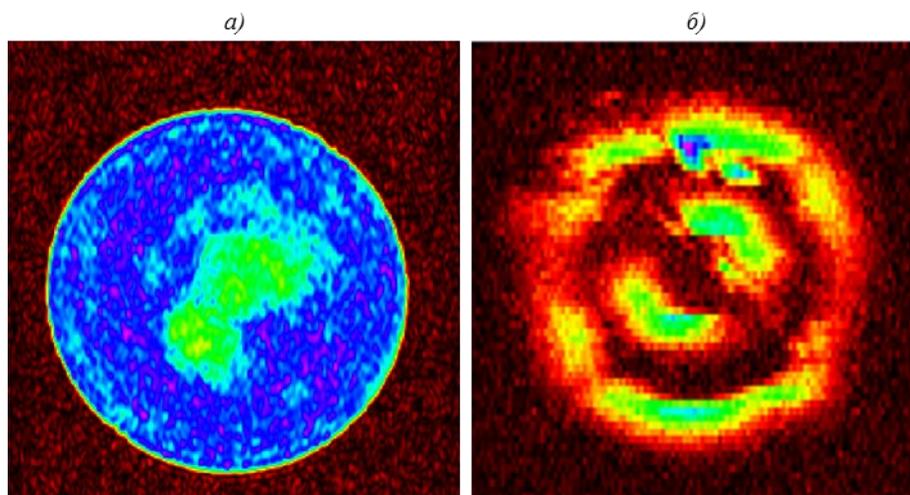


Рис. 6. МРТ-изображения смеси фторкаучука и полиуретана [8] по изотопам  $^1\text{H}$  (а) и  $^{19}\text{F}$  (б)

Метод МРТ эффективен при изучении взаимодействия материалов не только с водой, но и с органическими жидкостями, включая масла и авиационное топливо, что важно для определения эксплуатационных режимов гидравлического и топливного оборудования, эластомерных прокладок и герметиков [8].

Практически МРТ применяется только при резонансе протонов, однако в работе [8] сделана попытка исследований ядер изотопа  $^{19}\text{F}$ . Показана принципиальная возможность изучения полимерных смесей из углеводородов и фторполимеров, которые находят применение в авиационной технике [18]. Построена карта распределения полиуретана и фторкаучука в полимере, полученном смешением компонентов на вальцах (рис. 6). МРТ-изображения, представленные на рис. 6, показывают неравномерное распределение компонент по сечению образцов: содержащие протоны компоненты расположены в центре (см. рис. 6, а), тогда как фторкаучук – на периферии (см. рис. 6, б). Проведенные эксперименты демонстрируют принципиальную возможность применения МРТ-метода для изучения изделий из фторполимеров.

#### Изучение керамических и других неорганических материалов методами ядерного магнитного резонанса

Керамические материалы – это химические вещества, получаемые с помощью специальной термической обработки, однако материаловеды зачастую относят к ним разные неметаллические материалы независимо от способа их получения.

Особый интерес представляют керамические материалы, содержащие удобные резонансные ядра – бориды и силициды с щелочными металлами. Исследования могут быть полезными не только для понимания микроскопического строения материалов, но и позволяют выявить влияние технологических процессов на строение и свойства керамики. В работе [19] методами ЯМР ВР ТТ изучались волокнистые образцы SiBCN-керамики. Все ядра атомов в составе керамики – резонансные, включая протоны, которые, как установлено в работе [20], всегда присутствуют в образцах. Практический интерес к этому типу керамики определяется их устойчивостью при высоких температурах ( $>1500^\circ\text{C}$ ). Материалы могут получаться как в форме массивных образцов, так и в качестве покрытий [21, 22], что достигается использованием различных технологических приемов, которые могут влиять на строение и свойства материалов. Интересный способ получения SiBCN-керамики, основан на полимеризации кремнийорганических полимеров с привитыми атомами азота и бора [23].

На рис. 7 [19, 24] хорошо видно температурное изменение спектров при обработке прекурсоров, которое отображает тот факт, что локальное окружение атомов бора и кремния, определяющее химические сдвиги ЯМР, меняется в процессе термической обработки. Можно проследить не только тенденцию, но и оценить соотношение заполненности разных структурных позиций по интенсивности линий. В совокупности с данными других физических методов ЯМР дает возможность построить модель преобразования кремниевых полимеров в керамический материал в процессе получения керамики. Метод полезен на всех этапах: контроль синтеза исходных соединений и процесса полимеризации (ЯМР жидкости), контроль процессов поперечной сшивки полимеров при повышенной температуре ( $200\text{--}500^\circ\text{C}$ ), образования аморфной керамики в ходе пиролиза ( $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) и частичной ее кристаллизации ( $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ ), что выполняется методом ЯМР ВР ТТ.

Как показано в работе [5] на примере натрийсиликатных стекол ( $\text{SiO--Na}_2\text{O}$ ), метод ЯМР применим к керамическим материалам с аморфной структурой, более того – по спектрам удается выявить

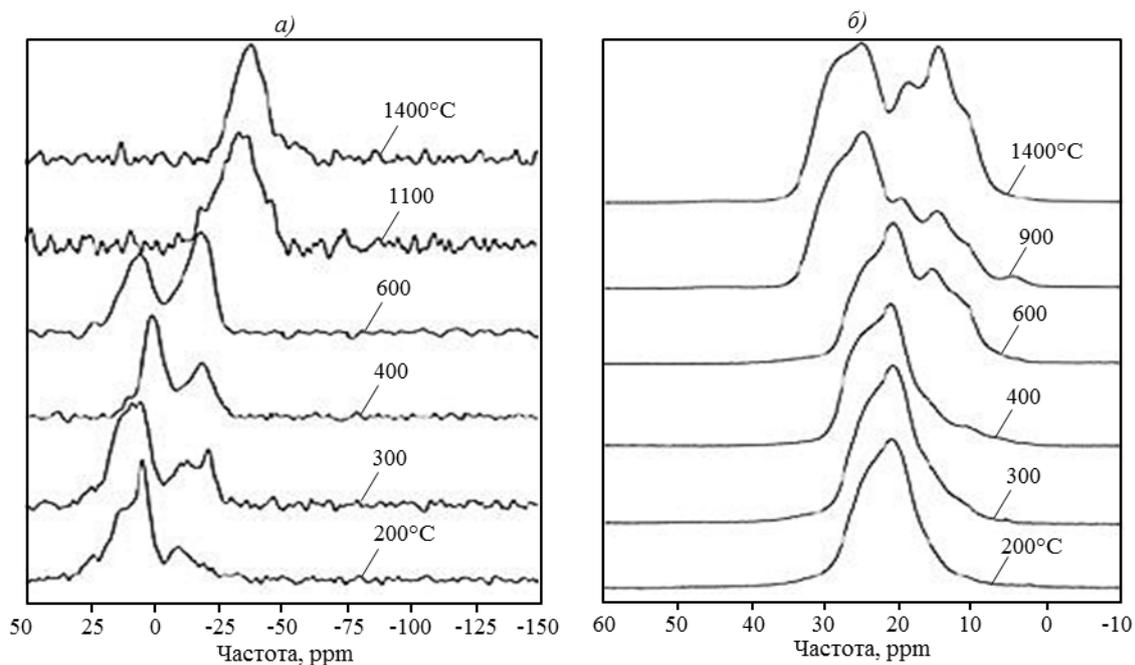


Рис. 7. Спектры (ЯМР ВР ТТ) изотопов  $^{29}\text{Si}$  (а) и  $^{11}\text{B}$  (б) на разных этапах получения SiBCN-керамики [19, 24]

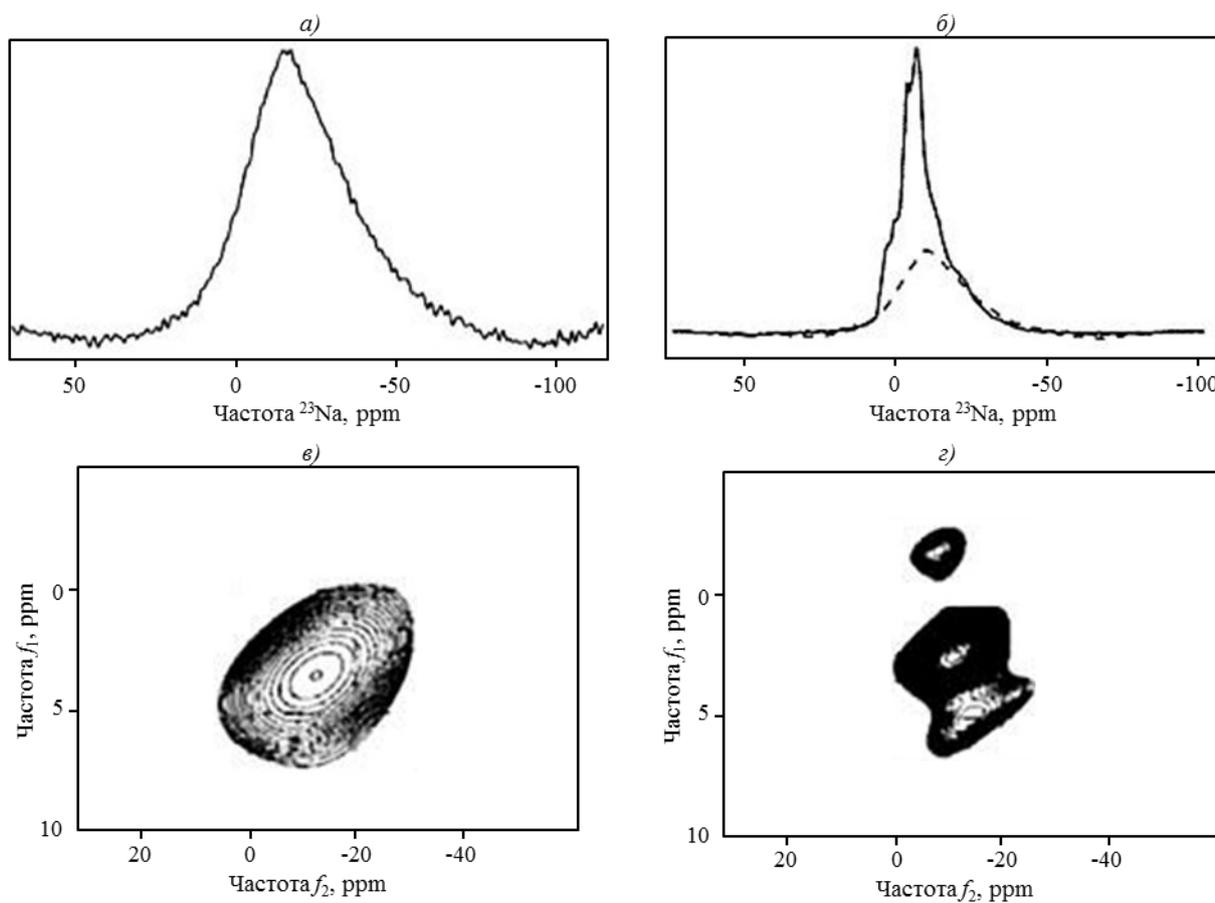


Рис. 8. Зависимость спектров (ЯМР ВР ТТ) изотопа  $^{23}\text{Na}$  (одномерных (а, б) и двухмерных (в, г)) от технологии обработки стекол – массивного стекла (а, в) и волокна (б, г) [5]

влияние технологической обработки образцов на их микроскопическое строение. Также продемонстрировано улучшение разрешения спектров с привлечением двухмерной ЯМР-спектроскопии. На рис. 8, а, б показаны одномерные ЯМР-спектры массивного образца (а) и полученного из него волокна (б). Изменения спектров очевидны: линия волокна не только сужается, но и проявляет тенденцию к расщеплению на компоненты. На рис. 8, в, г показаны двухмерные ЯМР-спектры этих же образцов. Если в массивных образцах стекла химический сдвиг представляется размытой областью (см. рис. 8, а, в), что характерно для аморфных систем, то в волокнах проявляются несколько позиций (минимум три), что можно связать с увеличением упорядочения, сопровождающегося появлением определенных кристаллографических позиций.

### Заключение

Проведенный обзор демонстрирует важность ЯМР для изучения микроскопического строения авиационных материалов при выявлении взаимосвязи строения материала с его свойствами, при определении влияния внешних и эксплуатационных факторов на материалы и изделия, а также воздействие технологических факторов на строение и свойства материалов.

Определен круг материалов, для которых метод эффективен, продемонстрированы конкретные примеры использования ЯМР в изучении авиационных материалов. Наиболее перспективными и эффективными для ЯМР-исследований являются материалы и изделия, полученные из полимеров. Определенный интерес представляют системные исследования полимерных композитов, которые к настоящему времени изучались эпизодически. Пока метод мало применялся для изучения керамических материалов, хотя он может быть очень полезен при выявлении влияния технологических факторов на строение, а следовательно, и на свойства керамических материалов, в том числе и для композиционных систем.

Особое значение имеет организация системных исследований ПКМ методом МРТ – в первую очередь это касается изучения взаимодействия изделий из ПКМ с водой и органическими жидкостями, включая авиационное топливо. Томография позволяет изучать не только материалы, но и изделия, выявлять, как морфология, обработка и дефектность поверхности влияют на проникновение жидкости внутрь детали (последнее позволяет установить, что необходимо делать для предотвращения проникновения).

Большинство современных методик ЯМР сложны для их повседневного использования неспециалистами. Сложность заключается не только в техническом отношении, но и в умении интерпретировать экспериментальные данные. Одна из причин пассивного и эпизодического использования ЯМР в изучении авиационных материалов заключается в ограниченном общении материаловедов и радиоспектроскопистов. Для устранения этой причины требуется системная совместная исследовательская работа. Авторы надеются, что данный обзор будет способствовать налаживанию требуемого сотрудничества.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ по проекту 14-29-10178 офу\_м.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бузник В.М. Ядерно-физические методы исследования неорганических фторидов. Владивосток: Дальнаука. 1996. 888 с.
2. Фримэн Р. Магнитный резонанс в химии и медицине: Пер. с англ. М.: КРАСАНД. 2009. 336 с.
3. Bakhmutov V.I. Solid State NMR in Material Science: Principles and Applications. CRC Press. Taylor @ Francis-Group. 2012. 264 p.
4. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокан А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. М.: Мир. 1990. 710 с.
5. Лапина О.Б., Хабибулин Д.Ф., Папуловский Е.С., Шубин А.А., Гуляева Ю.К. Строение цирконий-силикатных волокон и Pt-катализаторов на основе натрийсиликатных стекол по данным ЯМР спектроскопии твердого тела // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54. №S1. С. 152–167.
6. Мацулев А.Н., Бузник В.М., Лившиц А.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Исследования методом ЯМР строения и ионного транспорта в диамагнитных твердых электролитах  $M1-xRxF2+x$  // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. №12. С. 3554–3559.
7. Коптюг И.В., Сагдеев Р.З. Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости // Успехи химии. 2002. №71(7). С. 673–699.
8. Морозов Е.В., Коптюг И.В., Бузник В.М. ЯМР-томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S1. С. 17–29.
9. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
10. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения авиационных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
11. Бузник В.М. Ядерная спектроскопия стекла // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. №1. С. 3–29.
12. Авилова И.А., Бузник В.М., Волков В.И. и др. Исследования взаимодействия воды с полимерными композициями методом ядерного магнитного резонанса // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S1. С. 30–36.

13. Шмырева А.А., Матвеев В.В., Малкова А.В., Попков О.В., Кузнецова В.Ю., Юрков Г.Ю. ЯМР кобальта-59 кобальтсодержащих нанокompозитов //Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. №2. С. 87–92.
14. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
15. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена //Журнал структурной химии. 2002. Т. 43. №1. С. 69–73.
16. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. Quantum chemistry calculations of branched fluorocarbon systems //Journal of Fluorine Chemistry. 2012. V. 144. P. 17–23.
17. Смирнов М.А., Тарасов В.П., Бузник В.М., Кантаев А.С., Дьяченко А.Н. ЯМР-исследования строения композитов на основе политетрафторэтилена и гексафторсиликата аммония //Журнал структурной химии. 2013. Т. 54. С. 173–177.
18. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 25–29.
19. Aldinger F., Weinmann M., Bill J. Precursor-Derived Si–B–C–N Ceramics //Pure @ Appl. Chem. 1998. V. 70. №2. P. 439–448.
20. Berger F., Muller A., Aldiger F., Muller K. Solid-State NMR Investigation of Si–B–C–N Ceramics Derived from Boron-Modified Poly(allylmethylsilasane) //Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 355–363.
21. Hegemann D., Riedel R., Oehr C. PACVD-Derived Thin Films in the System Si–B–C–N //Chem. Vap. Deposition. 1999. V. 5. №2. P. 61–65.
22. Vishnyakov V.M., Ehasarian A.P., Vishnyakov V.V., Hovsepian P., Colligon J.S. Amorphous Boron Containing Silicon Carbo-Nitrides Created by Ion Sputtering //Surface @ Coating Technology. 2011. V. 206. P. 149–154.
23. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics //J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. P. 1805–1837.
24. Nghiem Q.D., Kim D.P. Polymerization of Borazine with Tetramethyldivinildisilazane as a New Class SiCBN Preceramic Polymer //J. Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. №6. P. 905–910.