УДК 537.9:543.429.23

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-17-29

Е.В. Морозов^{1,2}, И.В. Коптюг³, В.М. Бузник^{4,5}

ЯМР-ТОМОГРАФИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИАГНОСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Представлен анализ применения метода ЯМР-томографии в области исследования и контроля композиционных материалов. Даны общие представления о методе, необходимые материаловедам для понимания его исследовательского потенциала. Показаны его возможности применительно к композиционным материалам и продемонстрированы примеры эффективного применения.

Ключевые слова: ЯМР-томография, композиционные материалы, массоперенос, диагностика и контроль качества.

Analysis of NMR-imaging method application in the field of investigation and control of composite materials is presented. Basic principles of the method, necessary for materials specialists to understand its research potential are given. Its availabilities in application to composite materials are shown and examples of its efficient usage are demonstrated.

Keywords: NMR-imaging, composite materials, mass transfer, diagnostics and quality control.

³Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук [International Tomography Center Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: mrt@tomo.nsc.ru

 4 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

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский Томский государственный университет [National Research Tomsk State University] E-mail: rector@tsu.ru

Введение

Многие современные высокотехнологичные материалы являются композитами различного состава и структуры [1–4]. Сложность их строения, сильная зависимость свойств от химического состава, морфология компонентов и технологии получения материалов требуют всестороннего и углубленного изучения, что невозможно без современных научно-исследовательских методов. Среди них следует отметить ЯМР-томографию (магниторезонансная томография – МРТ). Несмотря на то что метод получил широкое применение в диагностической медицине, хорошо зарекомендовал себя в области химической технологии, при исследовании процессов переноса (транспорта) вещества, химических и фазовых превращений и др. [5–7], его использование в материаловедении находится на начальном этапе. Важной особенностью МРТ является возможность неразрушающего контроля и исследования внутреннего строения объектов, включая оптически непрозрачные, при этом метод позволяет изучать не только материалы, но и изделия из них.

В данном обзоре представлена демонстрация возможностей метода МРТ для изучения, диагностики и контроля композиционных материалов и изделий из них, а также привлечения к нему внимания материаловедов и технологов, работающих в области композиционных материалов. Наряду с рассмотрением примеров, взятых из научной периодической литературы, представлены результаты собственных исследований авторов обзора. В упрощенной форме изложены основы МРТ, необходимые для материаловедов, не знакомых с методом. Обзор представлен в форме обсуждения результатов применения МРТ к различным группам материалов, наиболее часто встречающихся среди композитов: эластомерам, органическим полимерным композитам, органо-неорганическим и неорганическим композитам и изделиям из них.

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук [Institute of Chemistry and Chemical Technologies Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: chem@icct.ru ²Федеральное 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

Метод ЯМР-томографии

В основе метода МРТ лежит явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), достаточно подробно описанное в литературе [8, 9]. Основной принцип метода МРТ прост: если две ампулы с водой, изображенные на рис. 1, поместить в однородное магнитное поле, то в спектре ЯМР будет наблюдаться одиночная линия определенной ширины (см. рис. 1, a) независимо от количества воды в ампулах и их расположения в резонаторе. Однако если магнитное поле неоднородно, т. е. имеется зависимость от пространственных координат, то резонансная частота соответствует месту нахождения ядерного спина в пространстве. Чаще всего используют постоянный градиент магнитного поля, при этом величина поля линейно зависит от координаты [10]:

$$B_z = B_{0z} + \left(\frac{\mathrm{d}B_z}{\mathrm{d}x}\right) x = B_{0z} + G_x x \tag{1}$$

(в данном случае градиент магнитного поля G_x приложен вдоль оси x). При наложении градиента G_x суммарное поле в любой точке образца по-прежнему остается направленным вдоль оси z, а амплитуда поля становится линейной функцией координаты x. Второе слагаемое в формуле (1) обычно значительно меньше первого.

Если ампулы, изображенные на рис. 1, поместить в магнитное поле, описываемое выражением (1), то, поскольку ампулы разнесены по оси x, они будут находиться в разных магнитных полях. Как следствие, будут наблюдаться сигналы ЯМР на разных частотах (см. рис. 1, δ). Поскольку в пределах ампул магнитное поле неоднородно, то резонансные частоты образцов жидкости с разными координатами x также будут различаться, и каждый сигнал уширится. Видно, что в результате наложения градиента G_x получается интегральная проекция исследуемого образца на направление градиента.

На практике для получения двухмерного изображения (томограммы) образца используется набор из трех ортогональных градиентов магнитного поля, комбинацией которых можно создать любое геометрическое направление, в котором будет проводиться исследование. Локализация радиочастотного возбуждения в строго определенной области пространства внутри объекта достигается использованием селективного радиочастотного импульса в присутствии градиента магнитного поля. Через необходимое время сигнал детектируется приемными радиочастотными катушками и после математической обработки (быстрое Фурье-преобразование) получается изображение, представляющее собой двухмерную карту распределения интенсивности сигнала. Поскольку радиочастотное поле проникает внутрь объекта, то имеется возможность наблюдать внутреннее строение исследуемого образца. В общем случае интенсивность сигнала зависит от многих факторов:

$$I = f(T_1, T_2, \rho, D, ...),$$
(2)

где *T*₁ и *T*₂ – продолжительность соответственно продольной и поперечной релаксации ядерных спинов; ρ – концентрация резонирующих ядер; *D* – коэффициент самодиффузии.

Особенностью метода МРТ является возможность изменять локальную интенсивность принимаемого сигнала в зависимости от различных параметров, характеризующих ЯМР. Изменение вида МРТ-изображений в зависимости от чувствительности к определенному параметру называют контрастированием изображения. Широкое применение метод нашел благодаря тому, что природа контраста получаемого изображения зависит от условий эксперимента и может целенаправленно выбираться в зависимости от стоящих задач. Этот факт легко продемонстрировать на следующем примере. Томограмма образца, представляющего собой фантом из разных сортов резины, позволяет визуализировать наличие только одного фрагмента более плотной резины в том случае, если задан контраст только по концентрации резонирующих ядер (протонов) – рис. 2. По мере увеличения параметра, ведущего к усилению контраста уже не по концентрации протонов, а по их релаксационным свойствам, можно последовательно визуализировать наличие фрагментов с различными динамическими свойствами (разной плотности).

Помимо плотности магнитных ядер и продолжительности релаксации, в качестве основы для получения контраста МРТ-изображения могут быть использованы и другие спектроскопические параметры – например, химический сдвиг, локальное магнитное поле, поляризация спинов и спин-спиновые взаимодействия. Эти параметры чувствительны ко многим физико-химическим свойствам исследуемых объектов (таким как температура, вязкость, механические напряжения и др.) и протекающим в них процессам (химические превращения, упорядочение, распределение наполнителя, взаимодействие с поверхностью, вулканизация, старение материалов и др.). Тем не менее большинство рутинных исследований проводится с использованием контраста по концентрации резонансных ядер и их динамическим свойствам.

Полученные томографические изображения позволяют исследовать материалы и изделия из них с разрешением до 50 мкм (в плоскости томографического среза, при его толщине ~200 мкм). Из боль-



Рис. 1. Схематическое изображение спектра ЯМР для двух ампул с водой, помещенных в магнитное поле *B_z*: *a* – магнитное поле однородно; *б* – амплитуда поля линейно зависит от координаты *x*



сортов резины

. . . .

Рис. 2. Схема фантома, составленного из разных сортов резины, и его томограммы с разной степенью контраста по продолжительности релаксации T₂

шого числа изотопов, на которых возможно наблюдение ЯМР [8], реальные исследования ведутся на протонах, при этом желательно, чтобы их количество в качестве основного компонента материала было значительным.

Рассмотрим МРТ-исследования для конкретных материалов.

Магниторезонансная томография эластомеров

Активное использование эластомерных композитных изделий в различных отраслях делает актуальным их МРТ-исследование, тем более что оно не сопровождается серьезными техническими сложностями из-за наличия большого количества протонов в их составе. Поскольку томографические изображения чувствительны к слабым изменениям в структуре полимерной матрицы, влиянию наполнителя, то метод может быть использован для изучения морфологии и строения эластомерных композитов. Он позволяет визуализировать области с разной плотностью сшивания полимерной матрицы внутри изделия из резины за счет разницы продолжительности релаксации T_2 плотно и рыхло скомпанованных участков (рис. 3) – более яркий сигнал соответствует большей продолжительности релаксации и, как следствие, меньшей плотности сшивания матрицы [11, 12]. Можно построить карту плотности сшивки АВИАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ



Рис. 3. Томограммы образцов в виде пластинок из резины с разной плотностью сшивки:

a – белый цвет на левом изображении и красный цвет на правом соответствуют меньшей плотности; δ – слева направо плотность образцов уменьшается [11, 12]



Рис. 4. Томограммы образцов из различных сортов резины:

а – поперечные сечения резинового бруска и трубок; *б* – поперечное сечение трубки после длительной эксплуатации с профилем интенсивности сигнала перпендикулярно изображению [13, 14]



Рис. 5. МРТ поперечного сечения цилиндрического образца композита «полиуретан+фторкаучук» по протонам (*a*) и ядру 19 F (δ)



Рис. 6. МРТ композитного образца из двух сортов стирол-бутадиеновой резины с углеродным наполнителем: *a* – схема динамической нагрузки (вверху) и схема образца, состоящего из двух цилиндров из твердой и мягкой резины (внизу); *б* – томограммы поперечных сечений в процессе динамической нагрузки (слева – до нагрузки, справа – в процессе нагрузки) [15] матрицы изделия, что важно при выявлении влияния эксплуатации на строение композита и установлении оптимальных режимов использования изделия.

Помимо полимерной матрицы, в формировании свойств композита значительную роль играет наполнитель, который можно исследовать методом МРТ. При этом можно анализировать не только неорганические наполнители, но и органические (иной тип полимера). Например, томограммы образцов (брусок и трубка из различных сортов резины) позволяют выявить области и участки с явно неоднородной текстурой в виде вкраплений частиц другой плотности (рис. 4, a – видна разная цветность различных полимеров) [13, 14]. Такая возможность позволяет проводить диагностику и контроль качества изделий из композиционных эластомеров при их производстве и эксплуатации.

Другой вариант МРТ-исследований эластомеров – изучение проникновения жидкости в резиновую трубку при ее длительной эксплуатации. Томограмма демонстрирует наличие жидкости внутри изделия после эксплуатации (см. рис. 4, б – область яркого сигнала). Проникновение жидкости в изделие происходит через разрушения на внутренней поверхности трубки, что видно на изображении [14]. С помощью приведенной диаграммы можно определить не только зоны проникновения жидкости в изделие, но и ее количество. Подобным образом может быть исследовано проникновение авиационного топлива или агрессивных жидких реагентов в топливопроводах из эластомерного материала.

Полезны МРТ-исследования смесевых эластомерных композитов из разных полимерных компонентов, получаемых разными технологическими приемами, для регулирования их однородности. Такие композиты зачастую имеют не только неоднородное распределение компонентов, но и скрытые дефекты, что также может быть отслежено с помощью МРТ. Например, томографические изображения цилиндрического образца композита, представляющего собой смесь полиуретана и фторкаучука, реализованные по ядрам изотопов ¹Н и ¹⁹F, визуализируют распределение протонсодержащего компонента преимущественно вдоль оси цилиндра, а фторсодержащего – вдоль его стенок (рис. 5).

Большое значение имеет поведение композитных изделий при механическом воздействии на них в процессе эксплуатации – и в этом случае MPT-исследования также полезны. В работе [15] исследовалось локальное распределение температуры внутри композитных образцов (первый представлял собой цилиндр только из однородного по составу полимера, второй состоял из двух соосных цилиндров из различных сортов резины), подвергнутых динамическим нагрузкам – сдвигу перпендикулярно оси при различных частотах (рис. 6, *a*). Возможность визуализации изменения локальных температур основана на том, что температура определяет подвижность молекулярных групп эластомеров, соответственно, и продолжительность релаксации (см. выражение (2)), – это скажется на интенсивности фиксируемого сигнала. В первом случае обнаружено формирование асимметричного распределения температуры в образце, представляющем собой цилиндр из однородного по химическому составу полимера при динамической нагрузке (см. рис. 6, δ – две более яркие области на томограмме сверху справа) [15]. В композитном образце, представлявшем собой два соосных цилиндра из разных сортов резины, обнаружено большее нагревание областей мягкой резины (см. рис. 6, δ – внешний цилиндр, томограмма снизу справа).

Магниторезонансная томография

органических полимерных композиционных материалов

Другим типом ПКМ являются композиты с термопластами и реактопластами в качестве матричных компонент, но полимеры могут быть и с волокнистыми наполнителями – тканой или нетканой структуры. По тем же причинам, что и в эластомерных композитах (наличие большого количества удобных резонирующих ядер (протонов) с хорошей продолжительностью релаксации), для этих материалов характерно хорошее качество томографических изображений. Большое количество работ посвящено МРТ-исследованию процессов переноса (транспорта) жидкости (органические растворители, авиационное топливо и др.) в изделиях из ПКМ [7]. Визуализация проникновения жидкости в образец позволяет изучить динамику фронта пропитки и его характер (размытый или резкий) – рис. 7 (a – пример резкого фронта; δ – пример размытого фронта, более яркие области соответствуют большему содержанию проникшего растворителя). Наполнение растворителем можно описать количественно с помощью соответствующих профилей диаграмм, которые представлены под изображениями. На основании кинетических зависимостей могут быть рассчитаны коэффициенты диффузии, определен механизм переноса жидкости (транспорт – фиковский, транспорт типа II или смешанный тип).

Поскольку переход полимера из стеклообразного (жесткого) состояния в эластичное под действием растворителя сопровождается изменением подвижности молекулярных групп, то МРТ позволяет исследовать этот переход [16, 17]. Это еще одно направление применения МРТ-исследований полимерных материалов, включая эластомеры и ПКМ.

Исследования ПКМ оказались применимыми для изучения процессов набухания. Так, в работе [18] продемонстрировано равномерное набухание образца из полидиметилсилоксана в сверхкритическом CO₂. На рис. 8, *а* видно, как образец меняет размеры при сохранении внешней геометрической



Рис. 7. МРТ процессов пропитывания в течение 90 мин органических полимерных материалов: *а* – пропитка стержня из гидроксипропилметилцеллюлозы водой при pH=2 (томограммы поперечного сечения в динамике и их профиль); *б* – пропитка стержня из полиметилметакрилата метанолом (томограмма поперечного сечения с профилем) [16, 17]



Рис. 8. МРТ процессов набухания полидиметилсилоксана в сверхкритическом CO₂ (*a* – томограммы) и поли-N-изопропилакриламида в воде (*б* – томограммы и профили; красным цветом в центре обозначена сухая область) [18, 19] при продолжительности 9 (—), 18 (—), 28 (—), 35 (—), 44 (—), 53 (—), 61 (—), 70 (—), 79 (—) и 88 мин (—)



Рис. 9. МРТ иономера фторполимера марки «Nafion»:

a – томографические изображения в плоскости мембраны (слева) и перпендикулярно ей (справа), демонстрирующие распределение воды; *б* – томограммы мембраны с контрастом по продолжительности релаксации, демонстрирующие наличие дефектов (темные участки, выделенные контуром и увеличенные) [20]

формы. В то же время набухание образца из поли-N-изопропилакриламида в воде протекает по мере переноса (транспорта) жидкости в глубину материала (см. рис. 8, δ) [19].

Применение МРТ для исследования морфологии и внутренней текстуры ПКМ можно продемонстрировать на примере протонпроводящих мембран в топливных элементах на основе фторполимера марки «Nafion». Материал имеет пористую структуру, что обеспечивает протонную проводимость. Исследование позволило выявить текстуру поглотившего воду слоя (неравномерное распределение воды из-за пористости материала – рис. 9, *a*), а также дефектные участки (области с малой продолжительностью релаксации – темные области на изображении, см. рис. 9, *б*) [20].

Магниторезонансная томография органо-неорганических композитов

Органо-неорганические композиты представляют собой класс материалов различной текстуры и строения, сочетающих неорганические наполнители, которые имеют различные формы (порошки, волокна, ткани, пленки) и химический состав, с органическим связующим. Отметим такие распространенные композиты, как стеклопластики и углепластики. Поскольку компоненты этих композитов чаще всего имеют малоподвижные резонирующие ядра, то применение МРТ к их исследованию ограничено. Этого можно избежать, если повышать подвижность молекул нагревом исследуемого образца. Другой вариант – изучение композитов при введении в них жидкости (вода, органические соединения), у которой молекулы достаточно подвижны. В связи с этим метод МРТ был успешно применен для изучения процессов переноса (транспорта) жидкостей в изделия при различных внешних воздействиях этой жид-



Рис. 10. МРТ проникновения морской воды в слоистый полиэфирный стеклопластик при температуре 40°С и продолжительности выдержки 1000 (*a*) и 6000 ч (б), а также визуализация водонасыщения образцов органопластика (*b*) [21, 22]



Рис. 11. Визуализация дефектов (*a*) композита ПММА в процессе его пропитывания золем SiO₂ и профили интенсивности сигнала (δ) в процессе пропитывания этого же композита в течение 4 (\diamond), 11 (\Box), 22 (Δ) и 39 мин (O) для визуализации динамики фронта пропитки [23]

кости на изделия. Например, в работе [21] исследовалась устойчивость изделий из слоистых стеклопластиков (применяемых в судостроении) к морской воде. Показано влияние температуры и продолжительности выдержки на глубину и скорость проникновения воды в глубь изделий, а также выявлены пути ее преимущественной миграции (между слоями композита) (рис. 10, *a*). Визуализация воды, проникшей в образец, позволяет проводить диагностику и контроль качества изделия в условиях, моделирующих эксплуатационные. Так, с помощью МРТ обнаружено наличие водоупорных областей в изделии из органопластика при его насыщении паром и пропитке водой (рис. 10, *в*), а также влияние морфологии кромки изделия, полученной разными способами, на его сорбционные свойства [22].

МРТ-исследование коллоидных кристаллов полиметилметакрилата (ПММА) в процессе их пропитывания золем SiO₂ (при приготовлении композиционных материалов оптического назначения) позволило выявить наличие скрытых дефектов (микротрещин) на ранних стадиях технологического процесса (рис. 11), а также изучить закономерности массопереноса, что дало возможность рассчитать некоторые свойства материалов – коэффициент проницаемости, фрактальную размерность и извилистость порового пространства [23].

Магниторезонансная томография неорганических композитов

Неорганические композиционные материалы малодоступны для МРТ-исследований, поскольку их компоненты содержат малоподвижные резонирующие ядра. Однако если в процессе их приготовления существует этап, когда присутствует жидкость (вода, органические растворители и др.) или целью исследования является изучение проникновения (транспорта) жидкости в материал изделия, то МРТ оказывается эффективным методом.

При приготовлении кремнийсодержащих композитов или композитов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА) золь-гель методом с помощью МРТ удается исследовать морфологию и строение гелевых структур и проследить их эволюцию во времени. Это связано с тем, что сетка геля имеет меньшие значения продолжительности релаксации (за счет более связанной воды), и эту сетку легко визуализировать с помощью соответствующего контрастирования (например, агломераты геля SiO₂ (рис. 12, *a*) и тонкая сетка геля УДА – см. рис. 12, δ) [24, 25]. С помощью метода МРТ можно также эффективно визуализировать распределение остаточной воды в порах геля при его высыхании (см. рис. 12, *в*), что дает возможность построить профили для последующих кинетических измерений процесса десорбции.

Значительное число работ в области МРТ неорганических композитов посвящено исследованию процессов цементирования ввиду их большой практической значимости [26, 27]. На томограммах достаточно легко выявить области с разной степенью цементирования, поскольку она значительно влияет на продолжительность релаксации и, соответственно, на контраст (рис. 13) [27]. Это дает возможность изучить кинетические характеристики процесса цементирования композитов в зависимости от состава, способа приготовления и др.

В работе [27] исследовали процессы проникновения воды в изделие из твердого бетона (рис. 14, *a*), а также движение фронта замерзания (см. рис. 14, *б*). Полученная информация не только демонстрирует эффективность МРТ, но и позволяет получать важную диагностическую информацию, необходимую для производства цементов специального назначения и их оптимальной эксплуатации.



Рис. 12. Томограммы поперечного сечения образцов геля SiO₂ (*a*) и ультрадисперсных алмазов (δ) и томограмма образца геля SiO₂ (*в*) в процессе испарения воды из порового пространства [24, 25]



Рис. 13. МРТ цилиндрического образца после цементирования [27]



Рис. 14. МРТ-визуализация процесса проникновения воды в затвердевший композит в течение 4 ч (*a*) и процесса замерзания (б) [27]

Заключение

На основании представленных результатов продемонстрировано, что МРТ является эффективным и информативным методом в решении исследовательских и прикладных задач материаловедческого характера. С его помощью может быть изучено внутреннее макроскопическое строение композиционных материалов и изделий из них, а также исследованы процессы, происходящие в них при эксплуатации и внешнем воздействии среды.

МРТ позволяет определить объемное распределение наполнителей в композитах, в первую очередь – в полимерных, удается визуализировать форму внутренних пор и иных дефектов размером >50 мкм. Имеется возможность проследить – как внешнее воздействие (температурное, механическое) сказывается на строении композитных изделий.

Метод полезен при изучении полимерных композитов, получаемых смешением полимеров, включая эластомеры, поскольку может дать карту распределения компонентов, что важно для понимания их строения и отработки технологии производства изделий.

Наиболее эффективно и информативно применение МРТ для изучения взаимодействия полимерных композитов с внешними органическими жидкостями и водой. Удается визуализировать фронт проникновения воды в твердый композит, определить макроскопические пути переноса (транспорта) жидкости в образец и выявить места ее локализации в изделиях, при этом имеется возможность количественной оценки транспортных процессов, включая выявление характера диффузии. Будучи чувствительным к подвижности молекул жидкости, МРТ дает возможность изучать ее состояние (пар, жидкость, твердое тело), выявлять картину испарения (процесс сушки), замерзания (оледенения). В эластомерных изделиях возможно исследовать процессы набухания при их помещении в жидкую среду. Перспективно изучение влияния морфологии и дефектов поверхности, включая искусственные дефекты, на проникновение жидкости в объем изделий, выявление эффективных гидрофобных типов покрытия поверхностей.

Для реактопластов полезно применение MPT-метода при изучении процессов отверждения полимеров.

Авторы надеются, что сведения, приведенные в обзоре, будут полезными для специалистов в области материаловедения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ по проекту 14-29-10178 офи м.

ЛИТЕРАТУРА

- Машков Ю.К. и др. Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы: Учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2002. 129 с.
- 2. Костиков В.И. и др. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг. 2003. 560 с.
- 3. Сайфулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия. 1983. 304 с.
- 4. Берлин А. Современные полимерные композиционные материалы //Соросовский образовательный журнал. 1995. №1. С. 57–65.
- 5. Stapf S., Han H.S.I. NMR Imaging in Chemical Engineering. John Wiley & Sons. 2006. P. 560.
- 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. Т. 71(7). С. 673–699.
- Коптюг И.В., Сагдеев Р.З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества //Успехи химии. 2002. Т. 71(10). С. 899–949.
- Бузник В.М., Фалалеев О.В. Применение ядерного магнитного резонанса к авиационному материаловедению //Авиационные материалы и технологии. 2014. №S1. С. 5–16.
- 9. Эрнст Р. и др. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир. 1990. 710 с.
- 10. Callaghan P. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford: Clarendon Press. 1991. P. 1-5.
- 11. Herberg J. L. et al. 3D Mapping of Polymer Crosslink Density with Magnetic Resonance Imaging /In: 26-th CASCC. Aiken. 2005. P. 1–5.
- Kuhn W. et al. Characterization of elastomeric materials by NMR microscopy //J. Solid State NMR. 1996. V. 6. P. 295–308.
- 13. Blümich B. NMR Imaging of Materials. Oxford: Clarendon Press. 2003. 541 p.
- 14. Morozov E.V. On a water penetration testing of rubber tubes with MRI /In: Book of Abstracts International symposium and summer school «Nuclear magnetic resonance in condensed matter». St.Petersburg. 2009. P. 76.
- Hauck D. et al. NMR imaging of technical SBR vulcanizates under dynamic mechanical load //Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 2729–2742.
- Tritt-Goc J. et al. Case II and anomalus diffusion of solvents into hydroxypropylmetyl celluolose //Applied Magnetic Reson. 2005. V. 29. P. 605–615.

- 17. Weisenberger L.A. et al. NMR imaging of solvent diffusion in polymers //Applied Spectroscopy. 1989. V. 43. P. 1117-1126.
- 18. Hill D.J.T. et al. NMR Studies on the Properties of Polymers in Supercritical CO₂. 47 p.
- Chowdhury M. et al. The kinetics of swelling of hydrogel polymers studied using NMR Imaging. Gel Sympo 2003. P. 84–95.
- 20. Zhen Wu et al. NMR microimaging investigation of membrane electrode assembly of fuel cells: morphology and solvent dynamics //MRI. 2009. V. 27. P. 871–878.
- 21. Kotsikos G. et al. Assessment of moisture absorption in marine GRP laminates with aid of nuclear magnetic resonance imaging //Plastics, Rubber and Composites. 2007. V. 36. P. 413–418.
- 22. Авилова И.А., Бузник В.М., Волков В.И. и др. Исследование взаимодействия воды с полимерными композитами методами ядерного магнитного резонанса //Авиационные материалы и технологии. 2014. №S1. С. 30–36.
- Morozov E.V. et. al. NMR Imaging application for study of the polymethylmethacrylate colloidal crystals infiltration in the inverse opals preparation technology //Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. V. 5. №3. P. 275–284.
- 24. Морозов Е.В. и др. Применение ЯМР-томографии для исследования межфазных границ в системах коллоидного кремнезема //Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. №1. С. 60–69.
- Михайленко Л.П., Морозов Е.В., Фалалеев О.В., Мацулев А.Н. О возможности применения метода ЯМР-томографии при исследовании процессов концентрирования и сушки неорганических гидрозолей //Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Химия. 2013. Т. 1. №6. С. 94–103.
- 26. Chiang H.-W. et al. Determining the internal structure of cement-based materials by using MRI techniques //Journal of Marine Science and Technology. 2013. V. 21. P. 695–702.
- Balcom B. et al. Single-point magnetic resonance imaging (MRI) of cement based materials //Materials and structures. 2003. V. 36. P. 166–182.