

УДК 537.9:543.429.23

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-37-43

*Е.В. Морозов^{1,2}, Н.Ф. Гладышев³, В.М. Бузник^{4,5}, Т.В. Гладышева⁶***МАГНИТОРЕЗОНАНСНОЕ ТОМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ВОДОЙ И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ**

Представлены результаты ЯМР томографических исследований (метод ядерной магниторезонансной томографии) взаимодействия коммерческого композиционного поглотителя на основе микрочастиц гидроксида кальция и полиэтилена с водой и углекислым газом. Визуализировано распределение подвижных молекул воды внутри образца, что позволило выявить макроскопические пути проникновения воды и CO₂ в толщину образца. Обнаружена двухстадийность процесса поглощения углекислого газа и определено влияние морфологии поверхности на сорбционную активность композиционного материала. Продемонстрирована возможность применения метода МРТ к исследованию данных объектов и его эффективность для получения информации по практическому применению материалов.

Ключевые слова: ЯМР-томография, поглотители CO₂, композиты.

The results of NMR-Imaging study (method of nuclear magnetic-resonance imaging) of interaction of commercial composite absorber consisted of calcium hydroxide microparticles and polyethylene with water and carbon dioxide are presented in this article. A distribution of mobile water molecules inside samples was visualized that allowed to reveal macroscopic paths of water and CO₂ penetration into a depth of sample. Two-stage process of CO₂ absorption was observed and an influence of surface morphology on sorption activity of composite material was detected. Applicability of NMR Imaging method for study of these objects and its efficiency for achievement of information on practical application of materials was demonstrated.

Keywords: NMR Imaging, CO₂ absorbers, composite materials.

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

² 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

³ОАО Корпорация Росхимзащита [Roshimzaschita Ltd] E-mail: mail@roshimzaschita.ru

⁴Федеральное 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

⁶Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Тамбовский государственный технический университет [Tambov State Technical University] E-mail: nach umu@nnn.tstu.ru

Введение

Получение материалов, способных поглощать углекислый газ, важно для ряда применений [1], в частности для поддержки условий жизнедеятельности в герметичных обитаемых объектах авиационного, космического и подводного назначения. В связи с этим разработка новых эффективных поглотителей, имеющих высокие эксплуатационные и конструкционные свойства, является важной задачей современного материаловедения [2]. Во многих случаях поглотителем углекислого газа является Ca(OH)₂, однако в чистом виде он не подходит для создания удобных устройств. По этой причине разрабатываются композиционные материалы на основе полимерной матрицы с наполнителем из гидроксида кальция. Механизм поглощения CO₂ в таких материалах носит сложный характер и требует участия воды, а потому необходимо углубленное изучение всех тонкостей строения композитов с привлечением различных физических методов.

Эффективным для исследования микроскопического строения таких композитов и процессов сорбции в них воды и углекислого газа является метод ядерной магнито-резонансной томографии по ядрам ¹H (протонам). Магниторезонансная томография (МРТ) позволяет проводить исследования не только материалов, но и изделий из них, что дает возможность выявить оптимальные конструкции по-

глошающих устройств. Метод получил развитие в диагностической медицине, в области химической технологии, при исследовании процессов переноса (транспорта) вещества, химических и фазовых превращений и др. [3–5]. Его достоинствами являются возможность неразрушающего контроля и исследование внутреннего макроскопического строения изделий.

В данной работе представлены результаты МРТ-исследования процессов поглощения углекислого газа композиционным органо-неорганическим поглотителем.

Экспериментальная часть

Описание образцов и методика эксперимента

Для исследования использовался поглотитель фирмы Extendaир, Micropore Inc. (США) следующего состава: 10–15% полиэтилена, 80–85% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, по 5% NaOH и KOH , 5–7% влаги [6]. Образцы имели форму пластины толщиной 1,5 мм, имевшей на всей поверхности продольные полосы шириной 1 мм, выступающие над поверхностью на 0,8 мм (рис. 1). Из большой пластины вырезали прямоугольные пластинки размером $22 \times 24 \text{ мм}^2$.

Согласно работе [7] оптимальное содержание воды в поглотителях с гидроксидом кальция должно составлять 18–20% (по массе). Поэтому предварительно образцы насыщали водой (активировались) – их помещали в насыщенную водяным паром атмосферу на определенное время (рис. 2, а). После активации образцы помещали в атмосферу CO_2 (рис. 2, б). Регистрацию МРТ-изображений (томограмм) производили как в сухом состоянии образцов, так и в процессе их активации и взаимодействия с углекислым газом.

Оборудование

Все томографические измерения выполнены с помощью ЯМР микротомографа Bruker AVANCE DPX 200 в следующей комплектации: экранированный вертикальный сверхпроводящий магнит с «теплым» отверстием $\varnothing 89 \text{ мм}$ и величиной магнитного поля 4,7 Тл; томографический датчик PH MINI 0.75

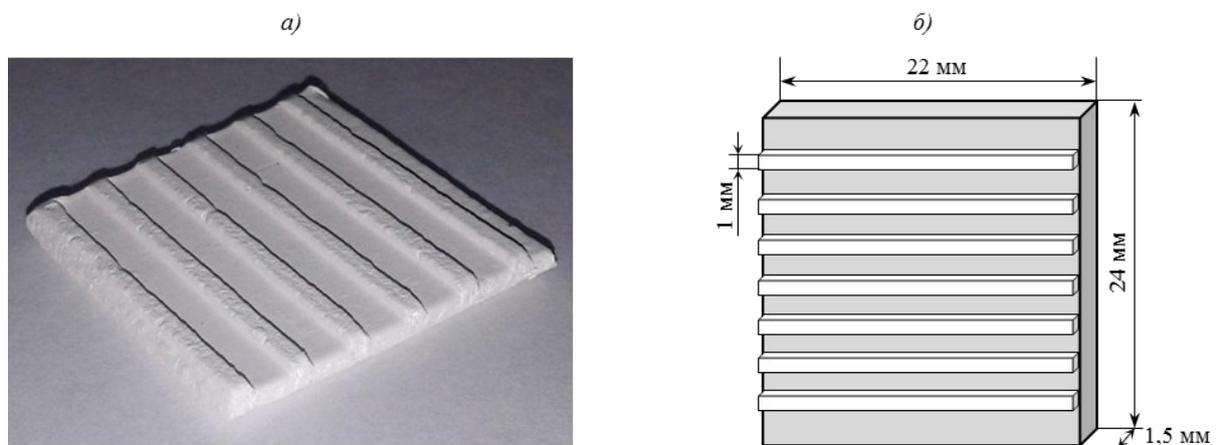


Рис. 1. Внешний вид образца поглотителя (а) и его схема (б)

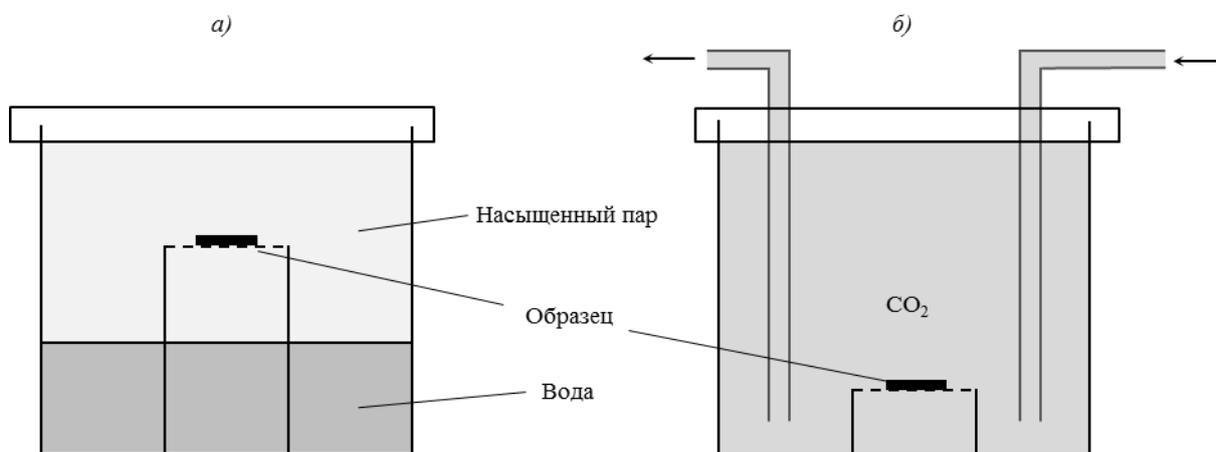


Рис. 2. Схема активации образцов парами воды (а) и при взаимодействии с углекислым газом (б)

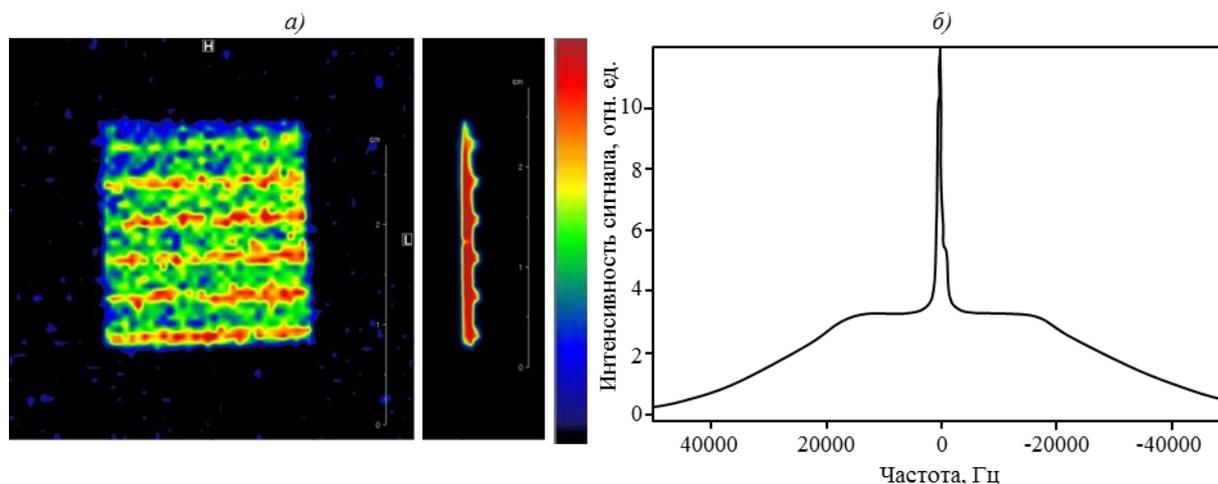


Рис. 3. Томографическое изображение сухого образца (до активации) в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (а) и его протонный ЯМР-спектр (б)

с усилителями GREATE 40; охлаждаемая водой градиентная система с максимальным значением градиента 292 мТл/м; радиочастотная катушка по типу «птичья клетка» с $\varnothing 38$ мм, настроенная на частоту протонного резонанса 200 МГц; программное обеспечение Paravision 4.0.

Для регистрации томографических изображений использовалась методика поточечного построения изображения (SPI), особенностью которой является не регистрация среза внутри объекта (как в большинстве других томографических методик), а получение изображения «на просвет», т. е. каждый пиксель на двумерной томограмме содержит интегральную интенсивность по всей толщине объекта (другими словами, толщина среза в привычном понимании больше толщины образца). Регистрация таких томографических изображений производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 3, а).

Дополнительно производилась регистрация ЯМР-спектров ^1H на этом же датчике в условиях «жидкостной спектроскопии» (с использованием 90 град радиочастотных импульсов для возбуждения спиновой системы). Поскольку образцы представляют собой твердотельные материалы с малыми значениями времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, регистрируемые спектры являются искаженными из-за сравнительно большой длительности возбуждающего радиочастотного импульса. Тем не менее они сохраняют основные структурные особенности и могут быть использованы для качественных оценок интегральных интенсивностей.

Результаты и обсуждение

Регистрация томограмм сухого (неактивированного) образца выявила наличие существенного количества подвижных протонов, равномерно распределенных по всей толщине (см. рис. 3, а – более яркие полосы на изображении слева являются следствием большей толщины образца в местах продольных полос). Спектр сухого образца обнаруживает присутствие широкой компоненты (с шириной линии на полувысоте ~ 65 кГц), соответствующей малоподвижным протонам, и интенсивной узкой компоненты (с шириной $\sim 0,5$ кГц), соответствующей относительно подвижным протонам (см. рис. 3, б).

Присутствие узкой линии является следствием подвижности протонов органической матрицы композита, а также результатом сорбции водяных паров из атмосферы в процессе изготовления, хранения и транспортировки образца. Широкая компонента линии соответствует тем протонам, которые жестко связаны в кристаллической решетке; таковыми являются протоны неорганического наполнителя композита (гидроксида кальция и щелочных металлов). Сигнал от этих протонов не участвует в формировании изображения, поскольку имеет слишком короткое время релаксации (сигнал ЯМР затухает задолго до аппаратного включения детектора). Следовательно, построение томографического изображения происходит исключительно на основе сигнала подвижных протонов с большей продолжительностью релаксации. Соотношение интегральных интенсивностей компонент в спектре (см. рис. 3, б) соответствует доле подвижных протонов $\sim 6\%$.

Исследование взаимодействия образца с водяным паром обнаружило высокую сорбционную активность композита – даже на самых ранних стадиях (первые 5–10 мин) поглощение пара, как могло бы ожидать, не сопровождается накоплением воды на поверхности или в полосках. Происходит активное перераспределение подвижных молекул воды по всей толщине пластинки, поскольку томограммы демонстрируют равномерную и однородную интенсивность сигнала, которая в целом лишь возрастает по

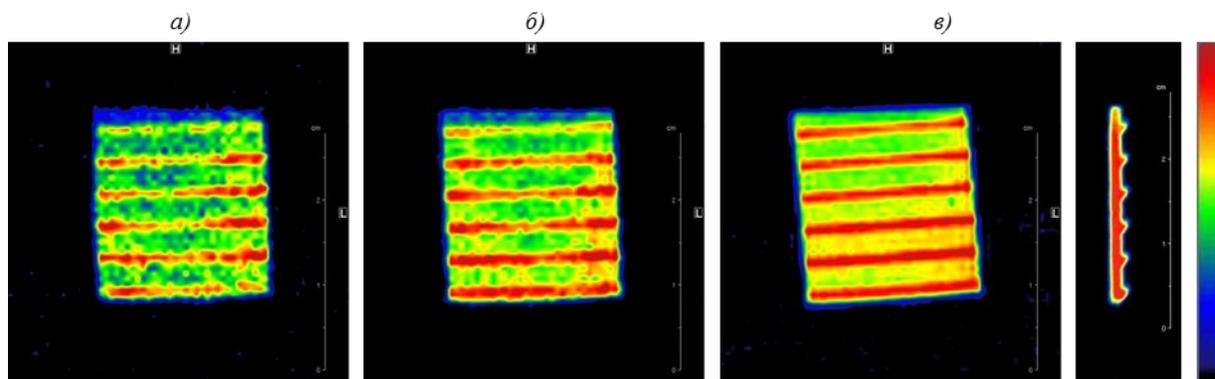


Рис. 4. Томографическое изображение образца в процессе поглощения водяных паров при продолжительности выдержки в парах 10 (а), 20 (б) и 30 мин (в)

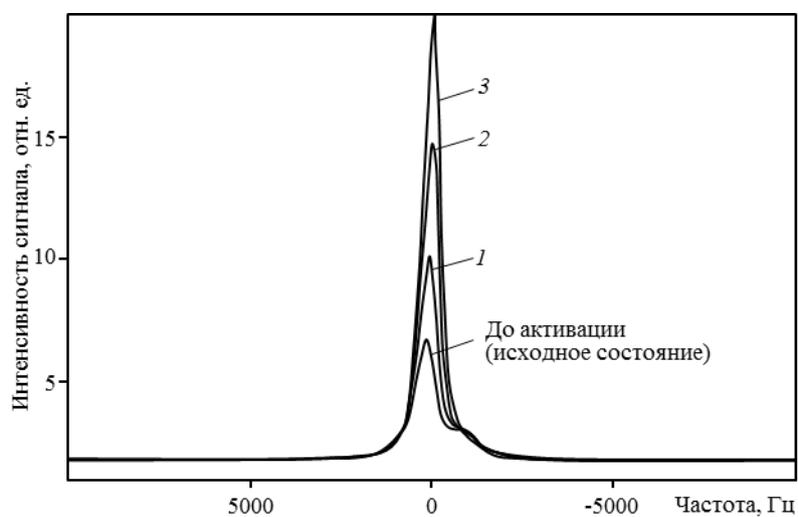


Рис. 5. Протонные спектры образца в процессе поглощения водяных паров при активации в течение 10 (1), 20 (2) и 30 мин (3)

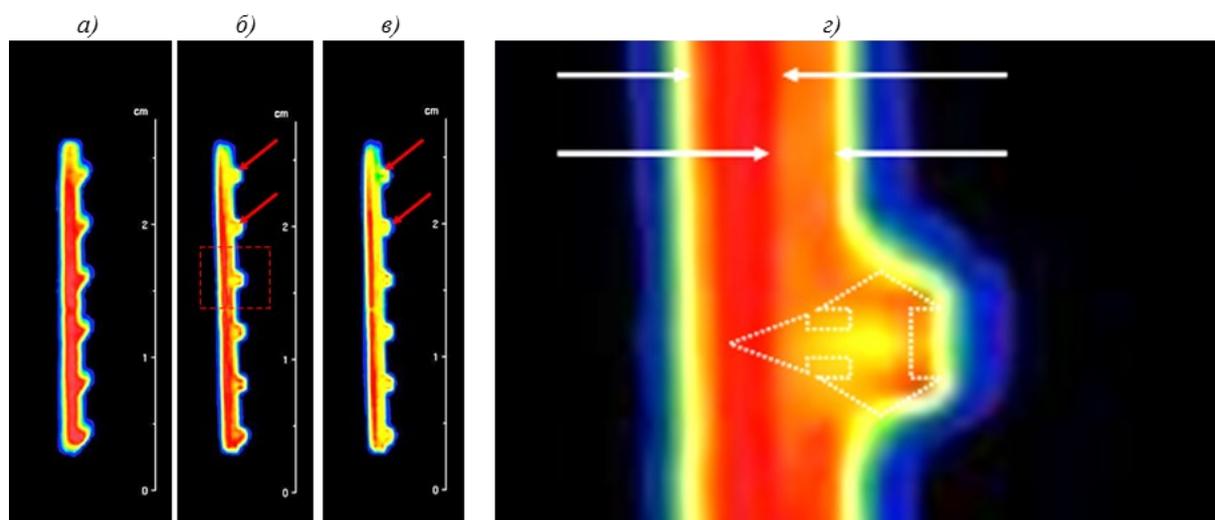


Рис. 6. Томограммы образца (исходный активированный образец (а) в процессе поглощения углекислого газа в течение 5 (б) и 10 мин (в); д – увеличенное изображение выделенного фрагмента, демонстрирующее наличие зон активного поглощения

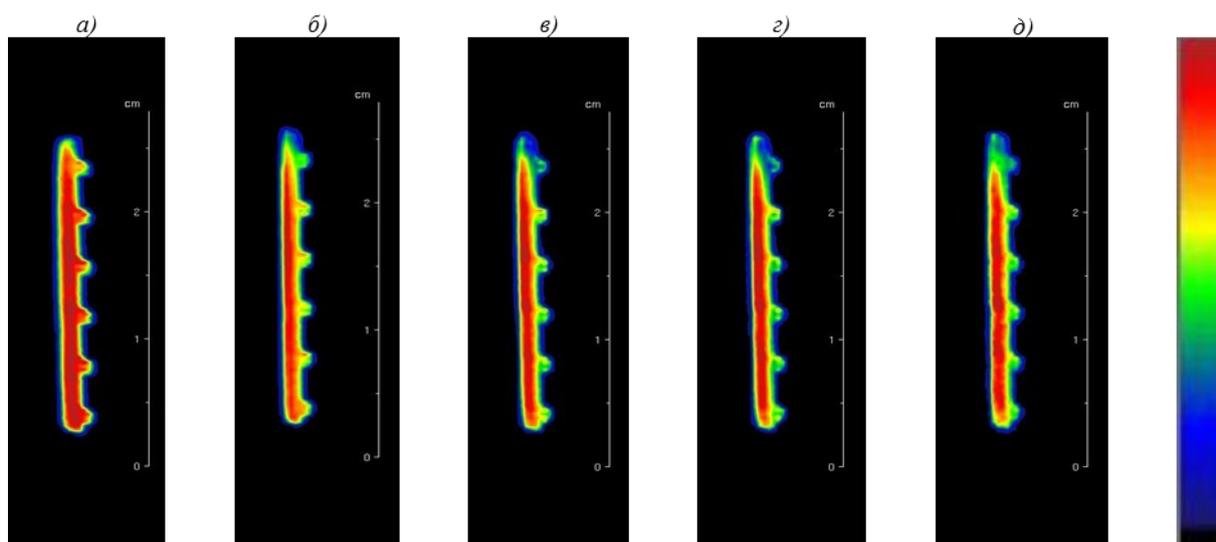


Рис. 7. Томограммы образца в процессе поглощения углекислого газа на втором этапе в атмосфере CO₂ в течение 15 (а), 25 (б), 40 (в), 50 (г) и 70 мин (д)

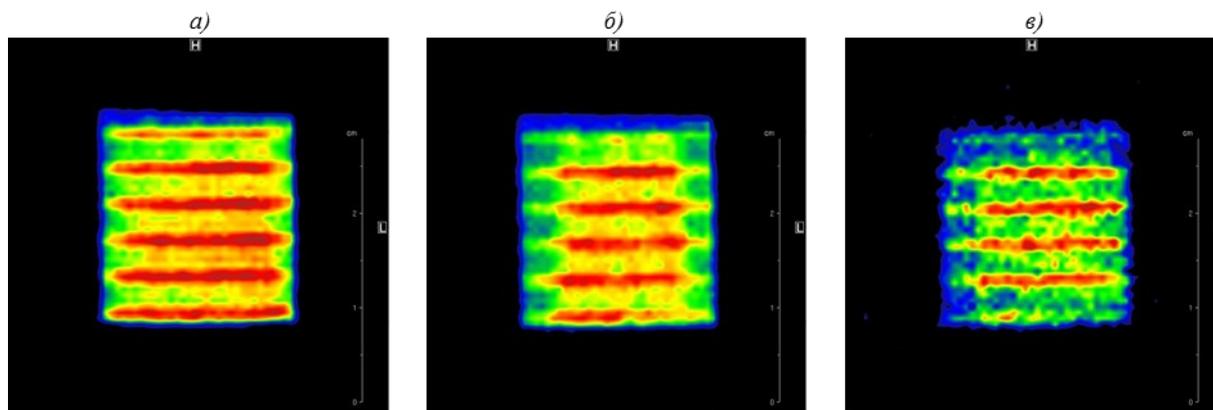
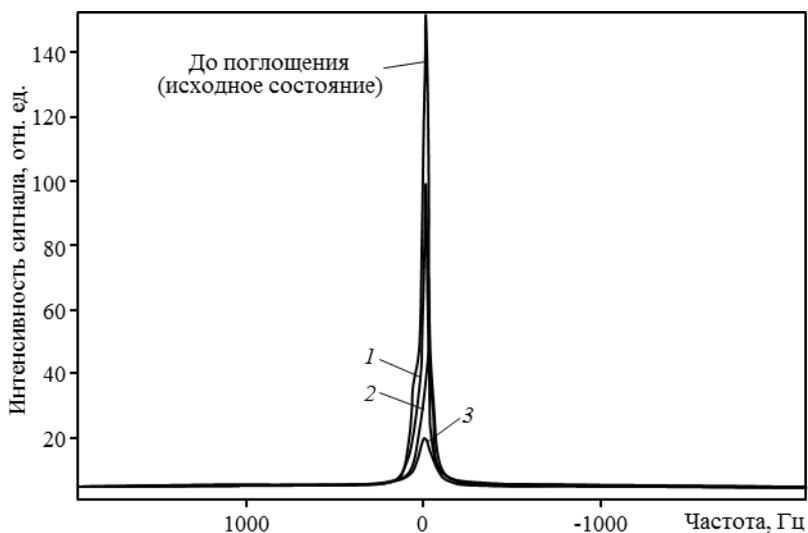


Рис. 8. Томографическое изображение образца в процессе поглощения углекислого газа на втором этапе в атмосфере CO₂ в течение 25 (а), 50 (б) и 100 мин (в)

Рис. 9. Зависимость интенсивности узкой компоненты протонного спектра образца в процессе поглощения углекислого газа в течение 25 (1), 50 (2) и 100 мин (3)



мере увеличения доли поглощенной воды. Яркость изображения возрастает одновременно как в полосках, так и в основной толщине пластинки, перпендикулярное сечение при этом сохраняет однородное распределение (рис. 4).

Быстрый набор массы образца в процессе активации также сопровождается ростом доли подвижных протонов в спектре (рис. 5 – представлены только узкие компоненты спектра).

Следует отметить, что вторая компонента узкой линии с меньшей интенсивностью (см. рис. 5 – исходный спектр) не может быть надежно отнесена к вкладу протонов полимерной матрицы, поскольку ее происхождение может обуславливаться фоном самой катушки и/или сильными неоднородностями магнитного поля. Исключен и вклад протонов гидроксидов наполнителя из-за гораздо большей ширины соответствующей им линии.

Исследование взаимодействия активированного образца с углекислым газом выявило поэтапный характер поглощения и распределения CO_2 в исследуемом образце. На первом этапе (первые 10–15 мин, рис. 6) происходит активное поглощение углекислого газа выступающими частями образца, при этом обратная сторона пластинки не обнаруживает активного поглощения. Дальнейшее пребывание (до 15 мин обработки) в атмосфере CO_2 приводит к распространению зоны взаимодействия в глубь образца (см. рис. 6, з) с явным преобладанием направления движения «выступ→пластинка», поскольку обратная сторона по-прежнему не обнаруживает активного поглощения.

Таким образом, данная стадия обусловлена активной иницирующей работой выступающих полосок (в том числе из-за большей рабочей поверхности); никаких других изменений по всей поверхности образца не происходит. Поглощение углекислого газа на этой стадии в конечном счете делает всю пластинку вновь однородной по толщине (рис. 7, а).

Второй этап обработки композита (15 мин и более) также начинается с иницирования поглощения выступами (см. рис. 7, б), однако на протяжении всей дальнейшей работы характер распределения интенсивности изображения по толщине не меняется (см. рис. 7, в–д). Ключевым изменением на втором этапе является смена направления переноса (транспорта) CO_2 с «выступ→пластинка» на «край→центр», что отчетливо демонстрируют томограммы на рис. 8. Общая интенсивность сигнала от подвижных протонов в процессе обработки CO_2 продолжает снижаться.

Уменьшение количества подвижных протонов (иными словами – воды) в процессе поглощения углекислого газа композитом подтверждается уменьшением узкой компоненты протонного спектра (рис. 9). При этом общая масса образца увеличивается (по результатам измерений весовым методом). Аналогичная картина наблюдается и на других известковых поглотителях диоксида углерода. Например, в поглотителе ХЭЛП-ИК [8] при взаимодействии с диоксидом углерода снижается массовая доля влаги с ростом содержания диоксида углерода [7].

После длительной обработки композита все изображения демонстрируют однородное распределение слабого сигнала, происходящего от подвижных протонов органической матрицы и остаточных протонов воды.

Выводы

1. С помощью МРТ продемонстрирована высокая сорбционная активность и транспортные свойства образца, что выражается в быстром поглощении паров воды и их равномерном распределении по всему объему, что способствует активации всех областей композита, а не только приповерхностных слоев.

2. В исходных образцах обнаружено присутствие протонов в подвижном и малоподвижном состояниях. При проникновении в образцы композита молекулы воды сохраняют достаточно высокую подвижность.

3. Хорошие транспортные свойства образца способствуют активному поглощению углекислого газа всей массой из-за быстрого проникновения через поверхностные слои. Особую роль в данном процессе играет морфология поверхности. Имеющиеся на поверхности полосы являются инициаторами поглощения воды и связывания CO_2 на всех стадиях работы поглотителя, обеспечивая перенос (транспорт) CO_2 как в глубь пластины (первая стадия), так и по всей ширине (вторая стадия).

На основании данных выводов можно заключить, что метод МРТ является эффективным и информативным в исследовании композиционных поглотителей. Полученные данные могут быть полезными при разработке морфологии поверхности, обеспечивающей наилучшие транспортные свойства изготавливаемых композиционных поглотителей.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-33-00032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rao A.B., Rubin E.S. //J. Environmental Science Technology. 2002. V. 36. P. 4467–4475.
2. Bo Zhang. Computational studies of CO₂ capture and gas adsorption on surfaces. University of Pittsburgh. 2012. 131 p.
3. Stapf S., Han H.S.I. NMR Imaging in Chemical Engineering. John Wiley & Sons. 2006. 560 p.
4. 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.
5. Коптюг И.В., Сагдеев Р.З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества //Успехи химии. 2002. Т. 71. №10. С. 899–949.
6. www.extendair.com.
7. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б. Известковые поглотители нового поколения: Монография. М.: Изд. дом «Спектр». 2012. С. 68.
8. Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода: пат. 2381831 Рос. Федерация; опубл. 20.02.2010.