

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

1. Актуальность темы исследования

Диссертация А.В. Богайчука посвящена разработке методов анализа полимеров посредством слабopольной ЯМР-релаксометрии, а также аппаратного комплекса для проведения подобных экспериментов.

В настоящее время полимеры широко используются благодаря своим уникальным физическим свойствам и низкой стоимости. Для улучшения конечных продуктов производства и анализа поведения полимеров необходимо знать микроскопические свойства, связанные с их макроскопическими характеристиками. Однако существующие методы морфологического и механического анализа полимеров имеют целый ряд ограничений, таких как, например, привязка к лабораторному использованию или разрушительное воздействие на исследуемый материал. В качестве альтернативы могут применяться слабopольные портативные ЯМР-релаксометры. Метод ЯМР-релаксометрии уже успешно применялся для анализа полимеров, но из-за сложности интерпретации сигналов многокомпонентной системы данный метод в основном использовали как качественный метод или как «инструмент» для наблюдения необратимых изменений в системе, что снижает функциональные возможности использования данного метода для исследований и практических приложений.

Таким образом, исследования, проведенные в диссертации А.В. Богайчуком, целью которых являлась разработка экспериментальных методов и аппаратных решений ЯМР-релаксометрии для анализа полимерных твердотельных материалов, можно считать актуальными, как с научной, так и с практической точки зрения.

2. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, и их новизна

Для достижения указанной выше цели диссертационной работы соискателем сформулированы и решены 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.

В ходе решения поставленных задач А.В. Богайчуком получены следующие результаты:

1. Разработан, реализован и испытан новый 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. 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.

4. 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. Представленный подход позволил добиться в рабочей области объемом $0,125 \text{ см}^3$ внутри сборки среднего значения магнитного поля $B_0 = 598 \text{ мТл}$ с шириной распределения магнитного поля на полувывоте от его максимума $\Delta B = 227 \cdot 10^{-6}$ даже без дополнительной системы шимминга или компенсации неоднородности магнитных полей.

5. На экспериментальных данных для деструкции твердотельных полимеров была продемонстрирована работоспособность кода для обратного преобразования Лапласа на основе программы RILT для программной среды MatLab.

6. Разработан код обратного преобразования Лапласа для обработки данных двумерных корреляционных экспериментов ЯМР-релаксометрии на основе программы RILT.

7. Разработан и экспериментально реализован новый метод корреляционной оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации T_2 - $T_{2\text{эф}}$.

8. Произведен анализ температурных переходов в образце промышленного поливинилхлорида с использованием корреляционных методов T_2 - $T_{2\text{эф}}$ 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 - $T_{2\text{эф}}$ на примере смеси образцов поливинилхлорида и полиэтилена низкой плотности.

Полученные А.В. Богайчуком результаты соответствуют поставленной цели и задачам и отражают научную новизну исследования. Предложенные автором диссертации решения аргументированы и оценены в сравнении с другими известными решениями.

Достоверность результатов диссертационного исследования А.В. Богайчука подтверждается их повторяемостью и непротиворечивостью существующим результатам в данной области ЯМР и известным физическим моделям, а также проведением сравнения полученных результатов с результатами других проверенных методов.

Обоснованность приведенных в диссертации выводов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, обсуждениями на международных конференциях, а также проведенной экспертизой объекта интеллектуальной собственности.

3. Общие замечания и недостатки диссертационной работы

1. Для технической работы нужны конкретные определения с числовыми параметрами, особенно когда речь идет о приборах. В параграфе 1.3 автор много рассуждает о портативных ЯМР релаксометрах. В параграфе 1.3.1 «Параметры оценки приборов» нет ни одного числового значения. Какой вес соответствует портативным приборам, какой размер и прочие? Какая погрешность измерения T_1 и T_2 в портативных ЯМР релаксометрах? Более логично в диссертации использовать термины настольный ЯМР релаксометр или мобильный ЯМР релаксометр.

2. История развития ЯМР релаксометрии описана очень хорошо до современного уровня выпускаемых промышленных ЯМР релаксометров, в том числе на магнитной сборке. Например, серия Minispec mq предлагает самый широкий диапазон частот измерений, с рабочей частотой от 7,5 МГц (с большим диаметром образца), 10 МГц, 20 МГц и 40 МГц, до рабочей частоты 60 МГц. Погрешность измерения зависит от числа накоплений сигнала ЯМР. Модели от других производителей Xigo NMR или Spin Track, еще есть настольные ЯМР релаксометры компании Magritek, широко представлены на рынке. Они активно используются многими учеными. Для технических наук надо сравнить преимущества и недостатки этих приборов и что надо сделать, чтобы стало лучше в каком-то направлении исследований с их использованием.

3. В диссертации достаточно странно представлены погрешности измерения времен релаксации, как в целом, так и по фракциям от композитных веществ (ПВХ и ПЕ). Например, стр. 109 – T_1 (ПВХ) = 632 ± 77 мс, T_1 (ПЕ) = 148 ± 5 мс, $T_{2\text{ПВХ}}$ = $38,8 \pm 7.7$ мкс, $T_{2\text{ПЕ}}$ = $176,8 \pm 8.6$ мкс. В одном случае погрешность больше 10-12 %, в другом - она составляет менее 0.5 % на одной и тоже экспериментальной установке. В чем причина такой разницы? Объяснения в диссертации нет.

4. Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям «Положением о присуждении ученых степеней»

Диссертационная работа Богайчука Александра Вячеславовича «Корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации и аппаратный комплекс ЯМР релаксометрии для анализа твердотельных полимеров» представлена на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды». Научная новизна, основные результаты и выводы диссертации А.В. Богайчука соответствуют следующим пунктам специальности: 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; 3 – Разработка, внедрение, испытания методов и приборов контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующих повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды; 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.

Основные научные результаты диссертации А.В. Богайчука опубликованы в рецензируемых научных изданиях: 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.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.


В целом диссертация А.В. Богайчука является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлены новые научно обоснованные технические решения и разработки, а именно, новый корреляционный метод оценки времен спин-спиновой и эффективной спин-спиновой релаксации, новый аппаратный комплекс модульного исполнения для проведения экспериментов ЯМР с возможностью перестройки частоты от 0,5 до 500 МГц и цифровым квадратурным детектированием сигнала, а также новый способ улучшения однородности магнитного поля в сборке Хальбаха из постоянных магнитов за счет учета не идеальности магнитных материалов.

Диссертация Александра Вячеславовича Богайчука соответствует требованиям, установленными пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено постановлением Правительства Российской

Федерации от 24.09.2013 № 842), которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что Богайчук Александр Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды».

Профессор Высшей школы
прикладной физики и космических технологий
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет
Петра Великого»,
профессор кафедры фотоники и линий связи
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М.А. Бонч - Бруевича»,
доктор физико-математических наук, доцент

 /Давыдов Вадим Владимирович/

ФГАОУ ВО СПбПУ Петра Великого
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.
Тел. (812) 297-16-16
e-mail: davydov_vadim66@mail.ru

