

*Лев Степанович ПОДЕНКО —
старший научный сотрудник
Института криосферы Земли,
кандидат физико-математических наук*
*Алексей Геннадьевич ЗАВОДОВСКИЙ —
старший научный сотрудник
Института криосферы Земли,
кандидат физико-математических наук*
*Анатолий Александрович КИСЛИЦЫН —
зав. кафедрой микро- и нанотехнологий
Тюменского государственного университета,
доктор физико-математических наук, профессор
akislicyn@utmn.ru*

УДК 541.182:539.143

**РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ В ЯДЕРНОМ МАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ
В ВОДНЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ,
НАСЫЩАЮЩИХ ПОРИСТУЮ СРЕДУ**

**THE PROTON RELAXATION IN THE NUCLEAR MAGNETIC
RESONANCE OF HYDROUS MICELLE SOLUTIONS OF SURFACTANT,
SATURATING POROUS MEDIUM.**

АННОТАЦИЯ. Исследована ЯМР H^1 -релаксация водного мицеллярного раствора додецилсульфата натрия, насыщающего кварцевый песок. Обнаружено образование молекулами ПАВ в поровом пространстве песка объемной и приповерхностной мицеллярных фаз с резко различающимися временами релаксации.

SUMMARY. The article shows the investigation of NMR H^1 -relaxation of the hydrous micelle solution of sodium dodecyl sulfate, saturating high-silica sand. The research discovered generation by surfactant molecules of volume and near-surface micelle phases with much different relaxation times.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. ЯМР-релаксация, мицеллярный раствор, пористая среда.

KEY WORDS. NMR H^1 -relaxation, micelle solution, porous medium.

Мицеллярные растворы представляют собой микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза представлена агрегатами (мицеллами) молекул ПАВ, распределенными в жидкой среде. Эффективность практического применения указанных систем напрямую зависит от их фазового состояния, размеров и формы мицеллярных агрегатов. Диагностика этих параметров для жидких образцов мицеллярных систем может осуществляться оптическими методами, а также методами диэлькометрии. Технология таких измерений отработана и находит широкое применение.

Однако при попадании в пористые среды строение и технологические свойства мицеллярных систем могут претерпевать значительные, трудно предсказуемые изменения. В частности, в поровом пространстве может произойти распад мицеллярного раствора на приповерхностную и объемную фазы, свойства которых могут существенно различаться. Поэтому возникает необходимость осуществлять диагностику изменений строения мицеллярных систем в пористых средах. Решение данной задачи представляет определенные трудности. На сегодняшний день теоретическая оценка влияния порис-

той среды на строение мицеллярных систем затруднена. Потенциал экспериментальных методов также ограничен. Использование оптических методов для анализа оптически непрозрачных пористых систем исключено, результаты измерений с использованием методов диэлькометрии зависят от ряда параметров, влияние которых не всегда удается учесть. В этой связи представляет интерес возможность использования ядерно-магнитных методов измерения для диагностики состояния мицеллярных растворов ПАВ в природных объектах.

Экспериментальная часть. В данной работе исследовалась спин-решеточная релаксация ядер водорода мицеллярных растворов додецилсульфата натрия, растворенного в дейтерированной воде. В качестве объекта исследования был взят водный мицеллярный раствор додецилсульфата натрия, насыщающий кварцевый песок разной степени дисперсности. Концентрация ПАВ в растворах составляла 18%. Были проведены измерения как растворов в объеме (образец — DSN), так и растворов, насыщающих образцы кварцевого песка со средним размером частиц 500 мкм (образец — DSN/p1) и 250 мкм (образец — DSN/p2). Водные растворы ПАВ были приготовлены с использованием реактивов DCNa (фирма-производитель «Merk-Schuchardt» (ФРГ), марка Ч.), и дейтерированной воды с содержанием основного продукта более 98%. Измерения времени спин-решеточной релаксации выполнены на ЯМР-релаксометрах серии Minispek mq 20 (Bruker), по методике «180-τ-90». Для определения времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ использовалась технология спин-локинга. Величина индукции поля радиочастотных импульсов при определении $T_{1\rho}$ составляла 5 Гс. При проведении ЯМР-измерений растворов додецилсульфата натрия регистрировался сигнал только от ядер водорода, входящих в молекулы ПАВ. Концентрация растворов додецилсульфата натрия превышала критическую концентрацию мицеллообразования.

Результаты и обсуждение. Результаты измерений приведены в табл. 1. Для растворов додецилсульфата натрия в объеме наблюдался одноэкспоненциальный спад ядерной намагниченности, что указывает на близость времен спин-решеточной релаксации протонов, входящих в разные химические группы молекулы ПАВ.

Известно, что скорость ядерной спин-решеточной релаксации молекул ПАВ, образующих мицеллы, зависит как от «быстрой» молекулярной динамики отдельных фрагментов ПАВ с характерным временем 10^{-12} - 10^{-11} с, так и от «медленных» движений, связанных с вращательной диффузией мицеллы и латеральной диффузией молекулы ПАВ с характерным временем 10^{-7} - 10^{-8} с [1], [2]. Наличие медленных движений приводит к появлению дисперсии скорости ядерной магнитной релаксации в диапазоне 0,1-100 МГц резонансных частот. Оценка частотно-зависимого вклада в ЯМР релаксацию была проведена с помощью параметра:

$$\eta = \frac{(1/T_{1\rho} - 1/T_1) \cdot 100\%}{1/T_1},$$

где $1/T_1$ — скорость спин-решеточной релаксации, определенная на резонансной частоте, равной 20 МГц.

Как следует из полученных данных, для раствора додецилсульфата натрия имеет место выраженная дисперсия скорости спин-решеточной релаксации $\eta=73\%$, обусловленная вкладом «медленных» движений в ядерную магнитную релаксацию ПАВ.

Спад сигнала ядерной намагниченности раствора ПАВ, насыщающего кварцевый песок с дисперсностью 500 мкм (образец DSN/P1), также носит одноэкспоненциальный характер. При этом скорость релаксации близка к скорости релаксации раствора в объеме.

Таблица 1

ЯМР-релаксационные параметры исследованных образцов, определенные при температуре 40 °С на резонансной частоте 20 МГц

	A(1)	A(2)	1/T1(1)	1/T1(2)
	%	%	с ⁻¹	с ⁻¹
DSN	100		2,6	
Вода	100		0,27	
Вода/P1	100		4	
Вода/P2	94	6	11,6	71,4
DSN/P1	100		3,7	
DSN/P2	43	57	7,8	40

Примечание. A(1), A(2) — значения амплитуд релаксационных компонентов; 1/T1(1), 1/T1(2) — соответствующие им скорости релаксации.

Ситуация меняется с переходом к песку большей дисперсности: растворы ПАВ, насыщающие кварцевый песок P2, демонстрируют двухэкспоненциальный спад, с существенно различающимися временами релаксации и близкими амплитудами.

Следует отметить, что полиэкспоненциальность спада ядерной намагниченности для флюидов, насыщающих пористые системы, часто возникает вследствие медленного диффузионного обмена (в масштабе времен ЯМР-релаксации) молекул флюида между пора́ми разного размера. Полиэкспоненциальность спада ядерной намагниченности в этом случае отражает распределение пор по объему внутри порового пространства. Для оценки вклада указанного механизма в ЯМР-релаксацию водных растворов ПАВ были измерены кривые спада ядерной намагниченности для образцов песка P1 и P2, насыщенных водой. Образец P1 демонстрирует одноэкспоненциальный спад. При увеличении дисперсности появляется коротко-временной вклад с амплитудой 6%, который может быть обусловлен микротрещинами частиц песка. Для раствора ПАВ, насыщающего песок P2, амплитуда коротко-временной компоненты, по сравнению с образцом, насыщенным водой, значительно выше, и составляет 57%. Это указывает на то, что распределение пор по размерам в указанном образце не является причиной появления двух релаксационных фаз. По-видимому, в поровом пространстве песка P2 происходит распад мицеллярного раствора на приповерхностную фазу и объемную мицеллярную фазу. В песке P1 с большим размером пор доля приповерхностной фазы существенно ниже, и поэтому в ЯМР-эксперименте она не фиксируется.

Горные породы и пески содержат парамагнитные примеси, которые оказывают значительное влияние на протекание процессов ЯМР-релаксации. В частности, наличие парамагнитных примесей в горных породах может при-

водить к дополнительному вкладу в скорость спин-решеточной релаксации ядер водорода в молекулах ПАВ. В общем случае для скорости спин-решеточной релаксации протонов ПАВ в пористой среде, содержащей парамагнитные примеси, можно записать:

$$1/T_1(\omega) = 1/T_{1f} + 1/T_{1s}(\omega) + 1/T_{1d} + 1/T_{1d}(\omega),$$

где $1/T_{1d}$, $1/T_{1f}$ — частотно-независимый парамагнитный вклад и вклад от «быстрых» молекулярных движений; $1/T_{1d}(\omega)$, $1/T_{1s}(\omega)$ — частотно зависимый парамагнитный вклад и вклад от «медленных» молекулярных движений.

Оценить парамагнитный частотно-независимый вклад в ЯМР-релаксацию можно с помощью параметра $\Delta\rho \approx 1/T_1^d - 1/T_1$, где $1/T_1$, $1/T_1^d$ — скорости спин-решеточной релаксации ядер водорода молекул ПАВ в отсутствии парамагнетика и при его наличии, определенные на частоте 20 МГц. Как следует из результатов расчетов на основе данных, приведенных в табл. 1, парамагнитный вклад в релаксацию внутрипоровой воды, насыщающей песок P1 и P2, составляет $3,73 \text{ с}^{-1}$ и $11,33 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Совершенно иная картина наблюдается для растворов ПАВ. Так, для образца DSN/P1 парамагнитный вклад составляет $0,1 \text{ с}^{-1}$. Это указывает на низкую скорость обмена молекул ПАВ мицеллярного раствора с молекулами ПАВ, адсорбированными на внутрипоровой поверхности. В случае песка P2, насыщенного раствором ПАВ, парамагнитный вклад «коротко-временной» фазы превышает парамагнитный вклад «длинно-временной» фазы в 8,7 раза, и равен $36,4 \text{ с}^{-1}$. Это может быть обусловлено высокой скоростью обмена молекул ПАВ поверхностной фазы с молекулами ПАВ, адсорбированными на внутрипоровой поверхности. Следовательно, «коротко-временная» фаза внутрипорового раствора ПАВ должна формироваться вблизи поровой поверхности, и ее можно идентифицировать как приповерхностную фазу. Оценка толщины данной фазы на основе данных о соотношении релаксационных амплитуд и размера пор дает значение вблизи 10 мкм. При переходе от мицеллярного раствора в объеме к внутрипоровому мицеллярному раствору («длинно-временная» фаза) параметр η увеличивается в 9,2 раза. Значительное увеличение данного параметра при малом парамагнитном вкладе указывает на рост размера мицелл в поровом объеме.

Ядерно-магнитные методы диагностики дают важную информацию о состоянии мицеллярных растворов ПАВ в пористых средах. В частности, ЯМР-релаксационные измерения подтверждают предположение об образовании приповерхностной фазы при насыщении кварцевого песка со средним размером частиц 250 мкм мицеллярным раствором додецилсульфата натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halle, B., Wennerstrom, Y. // J. Chem. Phys. V. 75. 1982. № 4. P. 1928.
2. Soderman, O., Walderhaug, H., Henriksson, U., Stilbs, P. NMR Relaxation in isotropic surfactant system. A H^2 C^{13} and N^{14} study of the micellar (L_1) and cubic (I_1) phases in the Dodecyltrimethylammonium Chloride Water System // J. Phys. Chem. V. 89. 1985. № 17. P. 3693-3701.