

На правах рукописи

Морозов Евгений Владимирович

**ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В КОЛЛОИДНЫХ И
МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск — 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Фалалеев Олег Владимирович

Официальные оппоненты: **Мисюль Сергей Валентинович**, доктор физико-математических наук, доцент (ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, заведующий базовой кафедрой физики конденсированного состояния вещества).

Савелов Андрей Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (ФГБУН Институт Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук).

Ведущая организация: ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук.

Защита состоится «22» марта 2013 г. в «___» часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036 Красноярск, Академгородок, 50/38, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан «29» января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

На сегодняшний день дисперсные системы составляют основу развития современных технологий получения функциональных материалов с заданными свойствами [1]. С помощью коллоидных суспензий, золь и гелей различного химического состава, ультрадисперсных порошков и пористых сред получают такие материалы, как фотонные кристаллы, носители активной фазы в катализе, сорбенты, материалы электронной техники и др. [2]. Представленные системы и материалы являются объектами повышенного внимания исследователей в различных областях физики частично-упорядоченных сред. Однако, не смотря на активную работу в данном направлении, многие вопросы все еще остаются нерешенными. Так, актуальными вопросами остаются проблема формирования пространственно коррелированных областей (микроструктуры) в процессе седиментации коллоидных частиц, зарождение и распространение фазы геля при золь-гель переходе, а также тепло- и массоперенос в нефтяных дисперсных системах (НДС) и пористых средах [3-5].

Характерным свойством дисперсных систем является принципиальная гетерогенность, т.е. наличие в системе нескольких фаз, что приводит к формированию межфазных границ, таких как дисперсная фаза/дисперсионная среда, характеризующихся нано- и микропараметрами (в соответствии с масштабом дисперсной фазы). При этом различные процессы, протекающие в дисперсных системах (например, фазовые переходы) приводят к образованию объемных фаз в масштабах, на порядки превышающих размерность образующих систему частиц (например, фаза геля в объеме золя в процессе золь-гель перехода или фаза осадка в процессе седиментации). Соответственно, формируемые данными процессами границы характеризуются уже макропараметрами. Исследование макропараметров, морфологии, структуры и динамики межфазных границ представляет важную задачу, поскольку дает возможность получать информацию о самой природе протекающих процессов. Одним из перспективных методов исследования межфазных границ является метод ЯМР томографии (МРТ), обеспечивающий возможность неразрушающего контроля объектов исследования. Получив наибольшее развитие в биомедицинских приложениях, сегодня МРТ активно внедряется в область науки о материалах [6-7]. Однако существуют значительные экспериментальные сложности внедрения данного метода для исследования дисперсных систем, связанные с обеспечением необходимого для визуализации контраста. Кроме того, отсутствует единая методология применения МРТ для исследования межфазных границ. Поэтому особенно актуальным является разработка единого подхода в рамках данного метода. Таким образом, исследование практически важных материалов с помощью достаточно нового для данной области метода обеспечивает фундаментальную и прикладную значимость данной работы.

Цель работы

Экспериментальное изучение морфологии, структуры и динамики межфазных границ, формируемых в коллоидных суспензиях сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА), золях и гелях ультрадисперсных алмазов (УДА) и кремнезема, нефтяных дисперсных системах и коллоидно-кристаллических средах ПММА в ходе протекающих в них процессов, с помощью ^1H ЯМР томографии в рамках единой методологии. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать формирование фаз чистой воды, суспензии, осадка с измерением динамики и свойств соответствующих межфазных границ в коллоидных суспензиях сферических частиц ПММА с диаметрами 275 нм, 350 нм и 475 нм в контейнерах различной геометрии в зависимости от концентрации, в процессе гравитационной седиментации;

- исследовать формирование фаз в золях кремнезема (полученных на основе силикатов щелочных металлов, пеносиликата, базальтовой минеральной ваты) и УДА в процессе испарения дисперсионной среды и золь-гель перехода с характеристикой соответствующих межфазных границ, а также измерить динамику изменения распределения воды в различных фазах геля в процессе его полного высыхания;

- исследовать формирование межфазной границы, ее динамику и свойства в процессе теплового размягчения тяжелых нефтяных дисперсных систем;

- исследовать динамику фронта пропитки коллоидно-кристаллических сред, образованных упаковкой сферических частиц ПММА диаметром 300 нм, с соответствующим расчетом свойств материалов.

Научная новизна и практическая значимость

С помощью ЯМР томографии впервые исследована зависимость динамики границ чистая среда/суспензия и суспензия/осадок от размера частиц, их концентрации, геометрии контейнера в процессе седиментации коллоидных суспензий ПММА. Показано влияние каждого из параметров и дано объяснение обнаруженных эффектов.

Впервые ЯМР томографически визуализировано образование межфазных границ золь/гель принципиально разного типа в процессе гелеобразования в золях кремнезема и УДА и исследована их динамика. На основе T_1 , T_2 релаксационных измерений дано объяснение обнаруженным эффектам. Также впервые визуализировано распределение воды в пористой структуре геля в процессе его высыхания и измерена релаксационная динамика каждой присутствующей фазы.

Впервые исследована динамика тепло- и массопереноса в оптически непрозрачных тяжелых НДС и коллоидно-кристаллических средах ПММА с помощью ЯМР томографии, и на основе экспериментальных данных произведены соответствующие расчеты. Практическая значимость диссертационных исследований определяется возможностью прак-

тического применения полученных результатов для качественного понимания протекающих в дисперсных системах процессов, а также созданием предпосылок для разработки соответствующих технологий в области приготовления инверсных опалов или специальной переработки НДС.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования динамики межфазных границ чистая среда/суспензия и суспензия/осадок в коллоидных суспензиях сферических частиц ПММА в зависимости от их концентрации, диаметра и геометрии контейнера, в процессе гравитационной седиментации; зависимость скорости и толщины границ от данных параметров.

2. Вывод о формировании микроструктуры в системе оседающих коллоидных частиц вплоть до чисел Пекле (Pe) $\sim 10^4$, основанный на влиянии геометрии контейнера на функцию стесненного осаждения.

3. Морфология и динамика формирующихся фаз геля с соответствующими границами золь/гель различного типа в золях кремнезема и УДА; T_1, T_2 релаксационная динамика фаз в процессе временной эволюции.

4. Визуализация формирования и развития фазы размягченной нефти в НДС в результате тепловой обработки, что сопровождается распространением фронта размягчения и возникновением конвективных потоков.

5. Результаты измерения динамики движения фронта пропитки в крупнокристаллических и порошкообразных образцах коллоидно-кристаллических сред ПММА, обнаружение нестабильности фронта пропитки при движении в пористой среде порошкообразного образца.

Апробация работы

Основные результаты диссертации обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях: 11-ая Международная конференция по магнитно-резонансной микроскопии (ICMRM'11), Пекин, 2011; 6-й, 7-й и 9-й Международные симпозиумы «Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах» (NMRCM'6, NMRCM'7, NMRCM'9), Санкт-Петербург, 2009, 2010 и 2012; XII и XIII Международные молодежные научные школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений», Казань, 2009 и 2010; 1-ая и 2-ая Всероссийские молодежные школы «Магнитный резонанс и магнитные явления в химической и биологической физике», Новосибирск, 2010 и 2012; 1-ая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2009; Научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения», Красноярск, 2009; IX Молодежный Семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2008.

Личный вклад

Автор принимал активное участие в постановке и обсуждении задач, проводил томографические эксперименты и анализ полученных результатов, а также участвовал в приготовлении образцов для исследования.

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 18 печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых журналах (4 статьи в журналах по списку ВАК), 12 в сборниках трудов и тезисах международных и всероссийских конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, двух приложений, выводов, списка работ по тематике диссертации и цитируемой литературы, изложена на 132 страницах, включает 72 рисунка и 5 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 148 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность рассматриваемых в диссертации проблем, формулируется цель и задачи исследования. Обозначена научная новизна и практическая ценность работы. Описывается структура диссертации, отмечен личный вклад автора и приводятся сведения об апробации представленных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору, раскрывающему физическую основу метода ЯМР томографии. Представлены характерные особенности ядерного магнитного резонанса, изложенные без использования квантово-механического описания, поскольку движение ансамбля спинов во внешнем магнитном поле может быть описано прецессией всего лишь одного вектора намагниченности \mathbf{M} , являющегося суммой векторов отдельных ядерных магнитных моментов спиновой системы. С его помощью описано формирование сигнала в форме спада свободной индукции и явление ядерной магнитной релаксации. Далее введена идея локализации спинов с помощью градиентов магнитного поля, накладываемых линейно на основное магнитное поле \mathbf{B}_0 , и по амплитуде много меньших его. В присутствии градиента магнитного поля ларморовская частота наделяется пространственной информацией [8]:

$$\omega_i = \gamma(B_0 + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где ω_i - частота протонов в позиции \mathbf{r}_i , \mathbf{G} - вектор, представляющий общую амплитуду и направление градиента. Наложение срез-селективного градиента, а также градиентов частотного и фазового кодирования в трех взаимно перпендикулярных направлениях дает возможность выделить в пространстве заданный участок (срез) и с помощью формализма k -пространства, где $\mathbf{k} = \gamma \mathbf{G} t / 2\pi$ является Фурье сопряженным с \mathbf{r} , представить распределение спиновой плотности на изображении (томограмме). Так-

же в данной главе представлены основные МРТ методики, применяемые в данной работе, с соответствующими им импульсными последовательностями и схемами заполнения k -пространства. В заключение, раскрывается идея контраста томографического изображения.

Во **второй главе** представлено подробное описание дисперсных систем, как образований из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. В соответствии с литературными данными приведена классификация дисперсных систем [9]. Далее представлены характерные особенности ряда коллоидных и микрогетерогенных систем с описанием актуальных проблем в каждой из областей исследования. В области коллоидных суспензий - это проблема формирования микроструктуры в системе седиментирующих частиц при значениях чисел $Re < 1$: гидродинамическое взаимодействие между частицами приводит к образованию сложных моделей «вихрей», т.е. к образованию коррелированных областей, однако в системах из броуновских частиц хаотическое движение разрушает дальние корреляции. Но при этом теоретически показано, что при $Re < 1$ гидродинамическое взаимодействие, будучи уже на порядок слабее броуновских сил, все еще имеет решающее значение. Математическое описание протекающих процессов производится с помощью функции стесненного осаждения:

$$f(\varphi) = \frac{u_{1/2}}{u_0}, \quad (2)$$

где u_0 – стоксовская скорость оседания единичной сферы и $u_{1/2}$ – экспериментально измеренная скорость оседания, равная скорости опускания границы чистая дисперсионная среда/суспензия. Для описания $f(\varphi)$ используют два основных подхода: Ричардсона – Заки и Барне – Мизрахи, соответственно [10]:

$$f(\varphi) = k(1 - \varphi)^n, \quad (3)$$

$$f(\varphi) = \frac{1 - \varphi}{(1 + T\varphi^{1/3})e^{\frac{K\varphi}{1 - W\varphi}}}, \quad (4)$$

где k изменяется в диапазоне 0.8 – 0.9, численные константы T и W были найдены ~ 1 . Другим важным параметром является полная ширина границы δ , которая выражается суммой вкладов:

$$\delta = \delta_p + \delta_D, \quad (5)$$

где δ_D представляет собой вклад только от диффузии, а δ_p – полидисперсности и стесненного осаждения вместе. Диффузионный вклад в ширину границы связан с эффективной усредненной диффузивностью для всей границы и скоростью границы следующим образом:

$$\frac{\delta - \delta_p}{h_{1/2}} \approx 1.91 \sqrt{\frac{D'_h d}{2h_{1/2}}}. \quad (6)$$

В таком случае, если зависимость $\delta / h_{1/2}$ от $\sqrt{d / 2h_{1/2}}$ ложится на прямую линию, то наклон даст $1.91\sqrt{D'_h}$. Экспериментальное измерение параметров n и K функции стесненного осаждения, а также гидродинамической

диффузивности в зависимости от различных параметров составляет основу современных исследований в данной области.

При описании зелей и гелей введена проблема агрегативной устойчивости, заключающаяся в переходе коллоидных систем в более связанное состояние. Основные представления данной проблемы изложены в рамках теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО). Общая энергия взаимодействия частиц может быть выражена как [4]

$$U=U_c + U_s + U_m, \quad (7)$$

где U_c , U_s – энергия отталкивания структурной и электростатической природы, U_m – энергия молекулярного притяжения. Агрегативная устойчивость при этом обеспечивается энергетическим барьером, возникающим вследствие наличия между частицами сил отталкивания, обусловленных электрическим взаимодействием зарядов ионных атмосфер, окружающих коллоидные частицы, и сил притяжения, имеющих молекулярную природу. Также в данной главе представлены основы фрактальной теории агрегации дисперсных частиц, дающей возможность количественно описать неупорядоченную структуру агрегатов через их фрактальные параметры.

Описание нефтяных дисперсных систем произведено согласно современным представлениям: НДС представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых состоит из ассоциатов смолисто-асфальтеновых компонентов, где ядром выступают асфальтены, а состав сольватной оболочки, в соответствии с полярностью, представлен различными фракциями смол. Как и прочие дисперсные системы, НДС обладают всеми необходимыми признаками: гетерогенность, дисперсность, межфазное взаимодействие на границе раздела фаз.

Основное внимание среди порошковых дисперсных систем уделено коллоидно-кристаллическим средам, образованным сферическими частицами ПММА диаметром 200 – 500 нм. Описана актуальность данных систем, применяемых для получения инверсных опалов (фотонных кристаллов) темплатным синтезом. Поскольку основной обработкой данных материалов является пропитка, приведено математическое описание динамики фронта проникновения жидкости на основе модели, предложенной Грином и Эмптом. На основе приближения данной модели Као и Хант представили уравнение для случая горизонтального движения фронта пропитки (в отсутствие гравитационного влияния) [11]:

$$L = B \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

где L – расстояние от источника до линии фронта, σ – поверхностное натяжение жидкости, μ – динамическая вязкость, k – проницаемость пористой среды, B – безразмерный геометрический фактор, принимаемый обычно за 0,5. В заключении данной главы приводится постановка цели и задач диссертационной работы.

Третья глава посвящена экспериментальной части работы, в которой приводится описание оборудования, использованных методик, характеристики материалов и образцов. Все томографические измерения были выполнены с помощью ЯМР микротомографа на основе Bruker AVANCE DPX 200, на частоте протонного резонанса 200 МГц. Основными методиками получения ЯМР изображений были: градиентное эхо (Gradient Echo Fast Imaging), спиновое эхо (Multi Slice Multi Echo, Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement). Для измерения коэффициента самодиффузии использовалась стандартная методика спинового эхо с градиентом магнитного поля (Pulsed-Gradient Spin-Echo).

Объектами исследования являлся набор коллоидных суспензий сферических монодисперсных частиц ПММА (партии А – $d=475$ nm, $Pe=6,0 \cdot 10^{-3}$; В – $d=350$ nm, $Pe=1,8 \cdot 10^{-3}$; С – $d=255$ nm, $Pe=0,5 \cdot 10^{-3}$). Седиментационные эксперименты проводились в цилиндрических фторопластовых контейнерах различной геометрии для создания искусственного расслоения на определенной высоте, служащего естественным ограничением характеристического размера коррелированных областей: плоскодонный (F), с коническим сужением (C), со ступенчатым сужением (S).

Гели УДА были получены из зольей разного фракционного состава с начальной концентрацией 0,3% путем испарения дисперсионной среды. Золи и гели коллоидного кремнезема были получены кислотным выщелачиванием ортофосфорной кислотой из силикатов щелочных металлов, представленных в форме жидкого стекла, аморфного волластонита (пеносиликата) и минеральной ваты. Для исследования размягчения и плавления НДС были использованы образцы Монгольской тяжелой нефти с высоким содержанием парафинистых и асфальтеновых веществ. Для приготовления образцов коллоидно-кристаллических сред использовалась коллоидная суспензия монодисперсных сферических частиц ПММА с диаметром частиц 300 нм, подвергнутая гравитационному осаждению с последующим испарением воды. Для пропитывания были использованы коллоидный кремнезем с разным индукционным временем τ (периодом после приготовления золя до использования его в процессе пропитывания), и набор жидкостей с разными значениями поверхностного натяжения и динамической вязкости.

В **четвертой главе** представлены результаты томографического исследования ряда коллоидных систем и их обсуждение. МРТ изображения в процессе седиментации коллоидных суспензий ПММА визуализируют однозначным образом формирующиеся в образце фазы (рис.1, в обозначении «F350» - буква соответствует типу контейнера, а цифра – диаметру частиц). Были рассчитаны одномерные профили объемной доли частиц вдоль высоты контейнера в процессе их оседания, а также измерена скорость движения границ чистая вода/суспензия и суспензия/осадок. На основе данных о скоростях построена функция стесненного осаждения в зависимости от объемной доли частиц. Характер кривых хорошо согла-

судается с литературными данными. Было обнаружено, что форма контейнера оказывает влияние на $f(\varphi)$.

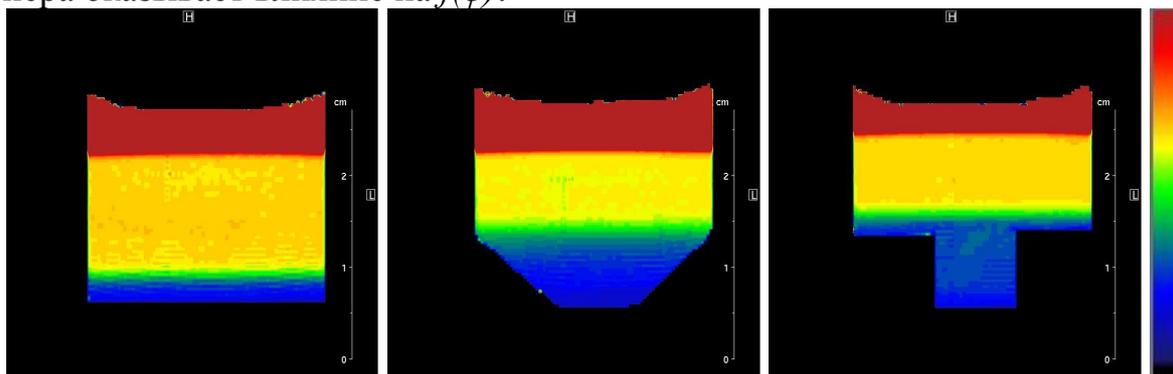


Рис.1 T_2 -карты, образцы слева направо: F350 $\varphi_0=6,1\%$, C350 $\varphi_0=7,5\%$, S350 $\varphi_0=6,8\%$; толщина среза 1 мм, 128x128 матрица

Данное влияние наиболее демонстративно обнаруживается в представлении функции стесненного осаждения согласно подходу Барне – Мизрахи, уравнение (4). Функция стесненного осаждения в соответствующих координатах $\ln Y = \ln[u_{1/2}(\frac{1 + \varphi^{1/3}}{1 - \varphi})]$ от $\varphi/1 - \varphi$ представлена на рис.2. Из экспериментальных данных следует, что свойства системы, выраженные через параметры n и K , в значительной степени зависят от геометрии контейнера.

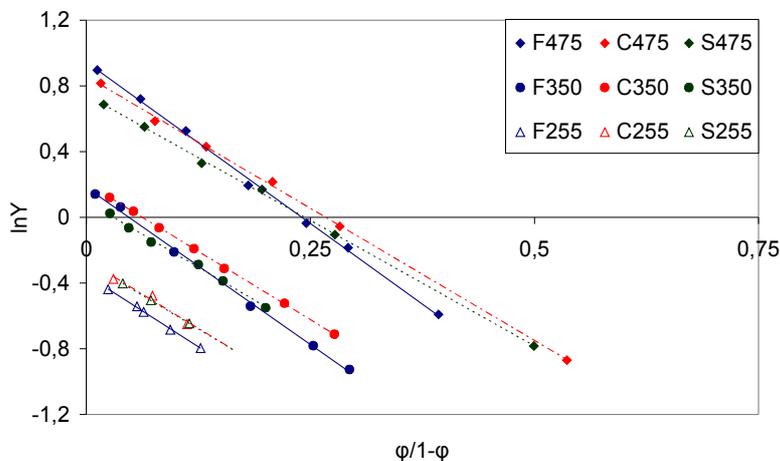


Рис.2 Функция стесненного осаждения в линейных координатах подхода Барне – Мизрахи

Таким образом, создание специальной геометрии в виде конуса или ступеньки приводит к тому, что верхний фронт оседания частиц «чувствует» ситуацию в нижней части сосуда. Поскольку не зафиксировано изменения объемной доли частиц под опускающейся границей в течение времени измерения ее скорости, то объяснением данного эффекта может служить образование дальних корреляций (микроструктуры) в коллоидной суспензии. Подтверждением этого служит наличие предельного значения диаметра частиц $d_{np} \sim 140 \div 170$ нм (полученное линейной экстраполяцией n , $K=f(d)$, рис.3), при котором описанное влияние исчезает. Это свидетельствует о наличии предельного значения числа Re , при котором гидродинамическое взаимодействие полностью перекрывается тепловым движением, что хорошо согласуется с данными из работы [12]. Были вы-

Таким образом, создание специальной геометрии в виде конуса или ступеньки приводит к тому, что верхний фронт оседания частиц «чувствует» ситуацию в нижней части сосуда. Поскольку не зафиксировано изменения объемной доли частиц под опускающейся границей в течение

двинуты предположения о механизме влияния представленных геометрий сосудов на микроструктуру суспензии.

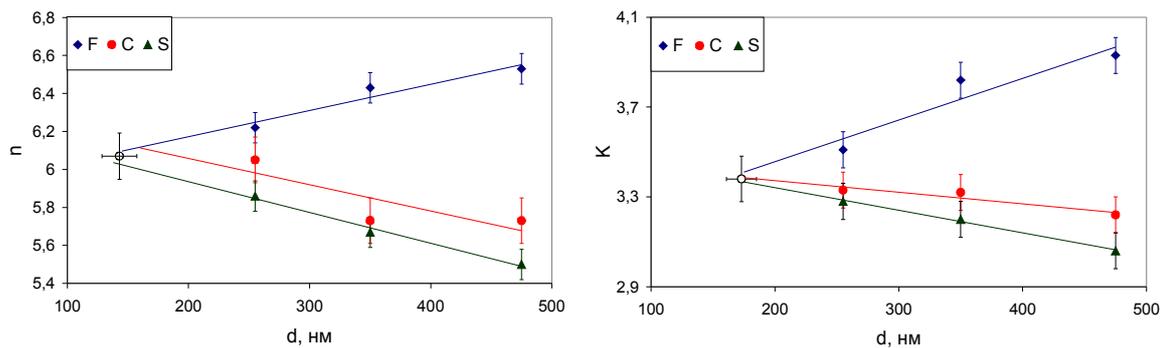


Рис.3 Зависимость параметров n и K от диаметра частиц

Кроме скорости движения межфазной границы чистая вода/суспензия большое значение имеет ее полная ширина (δ). Измерение данного параметра в процессе эволюции межфазной границы показывает его нелинейное поведение и наличие максимально достигаемого значения (δ_{max}), что вызвано совокупностью нескольких эффектов, таких как полидисперсность, стесненное осаждение, гидродинамическая дисперсия, влияние которых складывается не аддитивно. Также проведен анализ влияния d , ϕ частиц, геометрии контейнера на нормированное максимально достигаемое значение ширины границы, δ_{max}/d : по мере уменьшения d и увеличения ϕ величина δ_{max}/d возрастает. Изменение геометрии контейнера оказывает влияние на δ_{max} , при этом влияние тем больше, чем

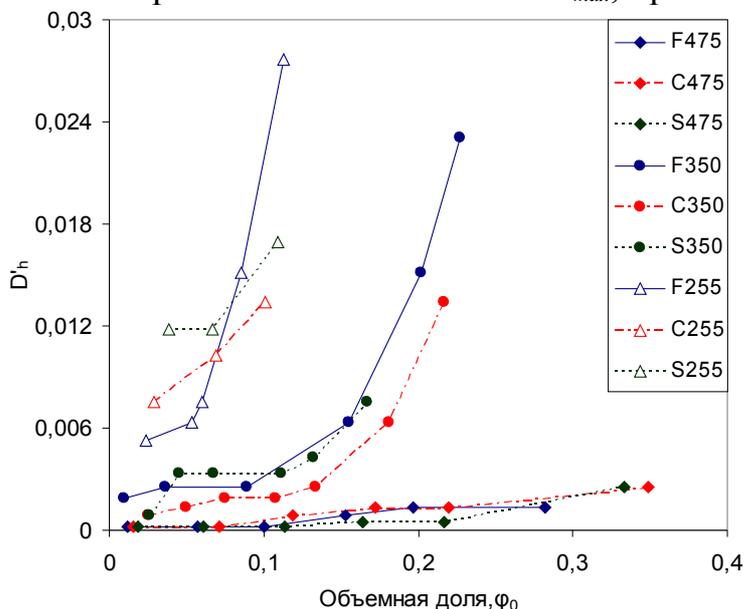


Рис.4 Зависимость эффективной усредненной диффузивности от объемной доли частиц

меньше размер частиц. Это связано с тем, что изменение геометрии вызывает уменьшение времени, необходимого для достижения верхней границей линии осадка. Это, в свою очередь, приводит к тому, что эффект стесненного осаждения, более ярко выраженный в концентрированной надосадочной области, включается раньше, не давая гидродинамической дисперсии довести δ_{max} до значений, соответствующих более продолжительным масштабам оседания. При этом тип измененной геометрии влияния практически не оказывает. Измерение эффективной усредненной диффузивности для всей границы D_h показало, что данный параметр в большей степени за-

меньше размер частиц. Это связано с тем, что изменение геометрии вызывает уменьшение времени, необходимого для достижения верхней границей линии осадка. Это, в свою очередь, приводит к тому, что эффект стесненного осаждения, более ярко выраженный в концентрированной надосадочной области, включается раньше, не давая гидродинамической дисперсии довести δ_{max} до значений, соответствующих более продолжительным масштабам оседания. При этом тип измененной геометрии влияния практически не оказывает. Измерение эффективной усредненной диффузивности для всей границы D_h показало, что данный параметр в большей степени за-

висит от размера частиц и их объемной доли, чем геометрии контейнера (рис.4). Гравитационное оседание сфер ПММА приводит к формированию осадка в форме коллоидных кристаллов, в которых сферы упакованы в определенном порядке (как правило, *гцк* решетка). Влияние геометрии контейнера на осадкообразование было рассмотрено в форме влияния на скорость роста осадка u^* и плотность его упаковки φ^* . Для (F) контейнеров результаты измерений хорошо согласуются с литературными данными. Измененная геометрия контейнера значительно увеличивает u^* , изменяя также характер зависимости u^* от φ . Этот эффект вызван формированием повышенной локальной φ в области сужения, где формируется осадок. В случае ступенчатого сужения наблюдается спонтанное осадкообразование (скачок u^*), которое значительно усиливает обратный поток вытесняемой жидкости, что инициирует другие эффекты: формирование пузырьков воздуха около стенок сужения (рис.6а, белые стрелки), поднятие линии осадка (рис.5а, черная стрелка), зарождение более плотной фазы на линии формирования осадка (рис.5б, белая стрелка). Также удалось визуализировать формирование кристаллитов во время роста коллоидного кристалла (рис.5в, белые стрелки, срастание коллоидного кристалла, сформированного сужением, и лежащего на выступе происходит под определенным углом).

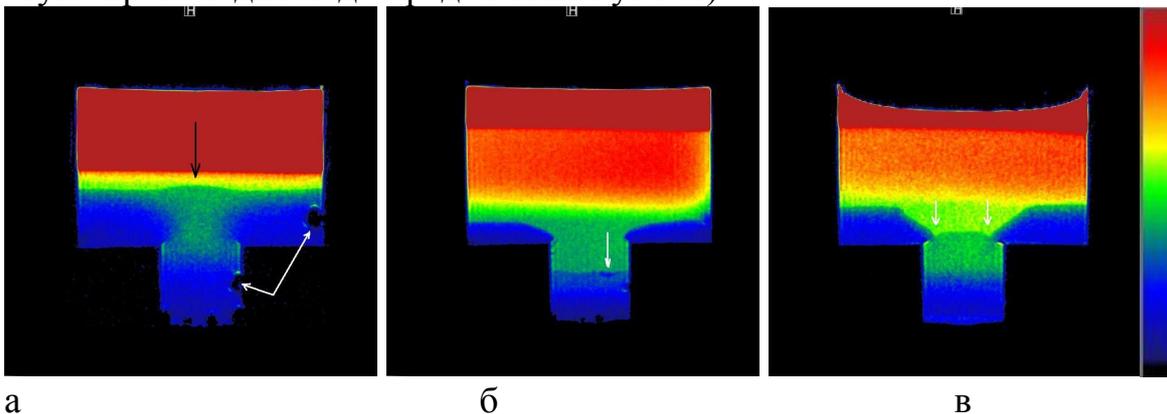
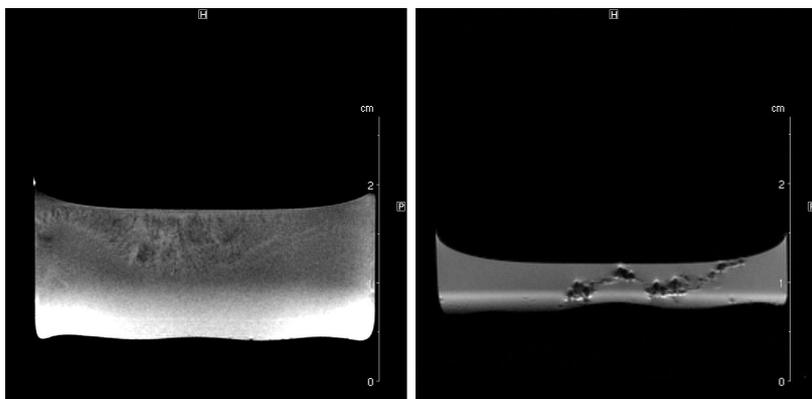


Рис.5 T_2 -взвешенные изображения образцов S475 в процессе седиментации; поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм, 256x256 матрица

ЯМР томографические изображения золь УДА в процессе испарения дисперсионной среды и золь-гель перехода также визуализируют формирующиеся в образце фазы золя, геля, осадка с соответствующими границами. Была обнаружена зависимость типа геля от фракционного состава исходного золя. Характерными особенностями фазы геля, которая образуется в системе с мелкодисперсной фракцией частиц (образец №1), является наличие диффузных (размытых в пространстве) границ золь/гель и сетчатая структура самого геля (рис.6а). В образце золя, содержащем крупную и мелкую фракции частиц (образец №2), образуется гель, представляющий собой агломерат частиц и имеющий четкие границы (рис.6б). Измерение релаксационной динамики с помощью T_1 , T_2 -карт и построение соответствующей диаграммы выявило принципиально раз-

личный характер поведения времени спин-решеточной релаксации фаз геля обоих образцов. Диффузный характер границы золь/гель образца №1 согласуется с частичным перекрыванием соответствующих областей на диаграмме; четкие границы образца №2 согласуются с принципиально

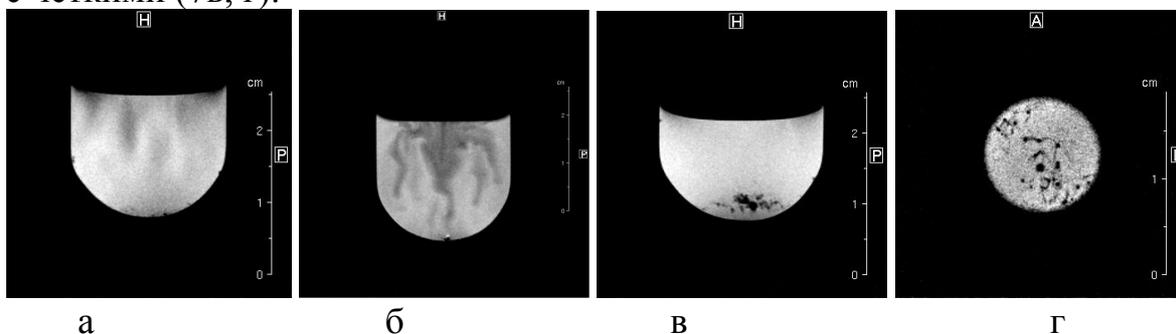


а б
Рис.6 T_1 -взвешенные изображения обр. №1 (а) и №2 (б) в процессе образования фазы геля; толщина среза 1 мм, 256x256 матрица

но разным положением соответствующих областей диаграммы. С помощью ЯМР томографии была исследована динамика потери воды образцами геля УДА, содержащими две разные фазы, в процессе высыхания в разных температурных режи-

мах (25°C и 40°C). Показано, что каждая фаза обладает собственной динамикой T_1 , T_2 .

МРТ зольей кремнезема в процессе золь-гель перехода, полученных на основе разных типов материалов, обнаруживает формирование двух типов фаз геля, первый – с диффузными границами (рис.7а, б), второй – с четкими (7в, г).



а б в г
Рис.7 Центральные продольные сечения образцов; толщина среза 1 мм (а, б) и 0,5 мм (в, г), 256x256 матрица

В случае фаз геля с диффузными границами наблюдается сложный характер пространственного распределения процессов гелеобразования: зарождение и развитие фазы геля происходит в виде последовательной серии фронтов с возникновением структур вертикальной ориентации. Измерение релаксационной динамики зольей в процессе золь-гель перехода обнаруживает максимальное изменение времен релаксации на ранних стадиях процесса, что соответствует временному интервалу, в который формируются указанные фронты фаз геля с диффузными границами (рис.8). Детальный анализ начального участка кривых для времен спин-спиновой релаксации показал, что в зольях на основе меньших concentra-

ций исходной кислоты поведение T_2 характеризуется плавным переходом от резкого падения к наклону. Но, начиная с определенного значения концентрации, падение T_2 переходит в колебание около последней точки на спадающей кривой с периодом 30 – 40 мин (рис.9). При дальнейшем увеличении концентрации появляется другой эффект – вместо колебаний возникает резкое падение T_2 (ступенька). Данный эффект хорошо согласуется с общей теорией золь-гель перехода.

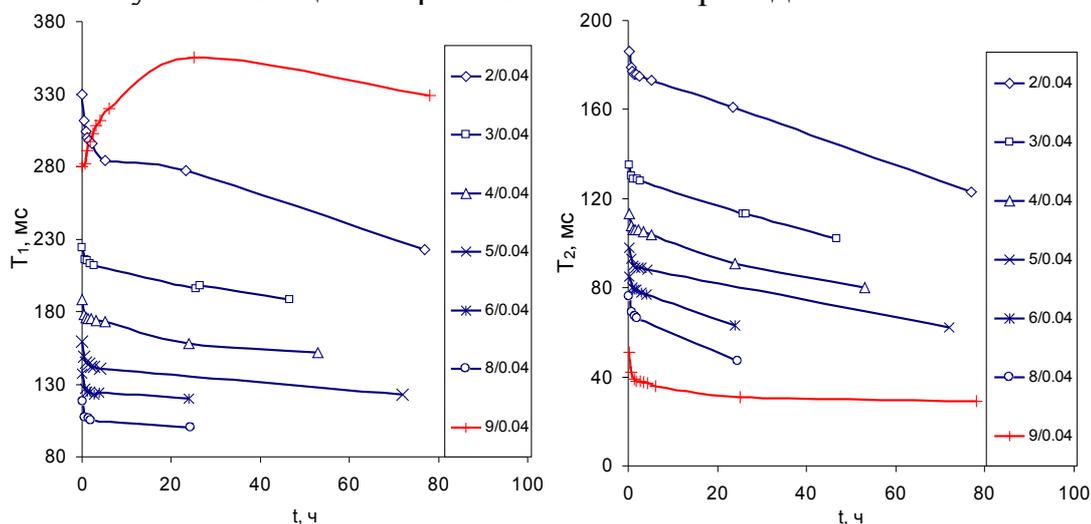


Рис.8 Зависимость T_1 , T_2 от времени старения золь с различным содержанием кремнезема, указаны объемы силиката (мл), использованного для приготовления золя

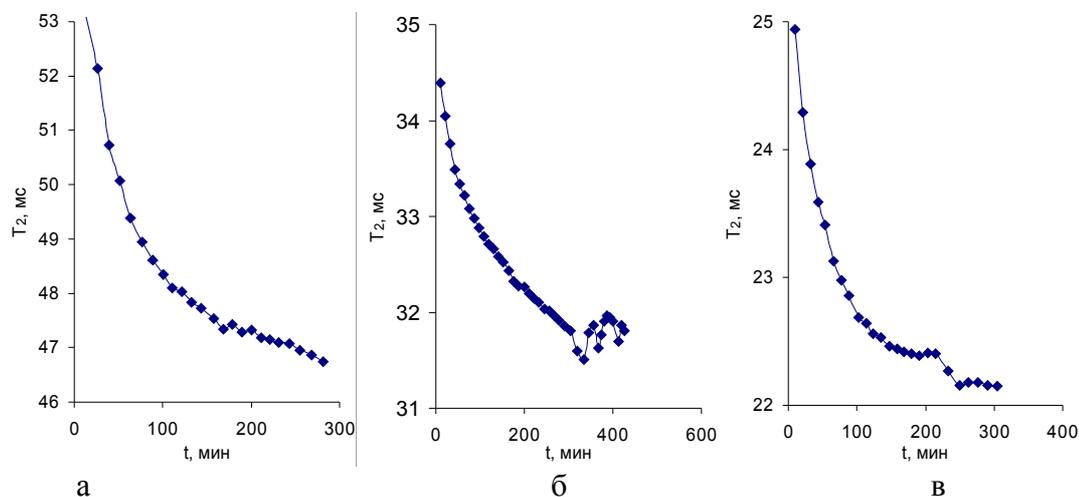


Рис. 9 Зависимость T_2 от времени старения для образцов с концентрацией исходной кислоты 0,6 М (а), 1,2 М (б) и 1,65 (в)

В **пятой главе** представлены результаты томографического исследования микрогетерогенных систем и их обсуждение. При исследовании теплового размягчения тяжелых НДС были визуализированы фаза смолянисто-асфальтеновых соединений, представленная в виде точечных неоднородностей с характеристическими размерами 0,2 – 2 мм, а также фазы густой и размягченной нефти. Используя особенности различных МРТ методик, была исследована динамика каждой из присутствующих

фаз. В процессе нагревания формирование области размягченной нефти происходит в зоне теплового контакта (рис.10, изображение 48 мин). Однако распространение данной области обнаруживает ее сложную структуру: формируется центральный «ствол» в виде восходящего менее вязкого потока с дальнейшим его расхождением в стороны (рис.10, изображения 55-57 мин). Постепенно область размягченной нефти охватывает весь объем образца. По наличию концентрических окружностей, представляющих собой конвективное движение фазы размягченной нефти от более нагретого дна к холодной поверхности и обратно, сделан вывод о расплавлении образца.

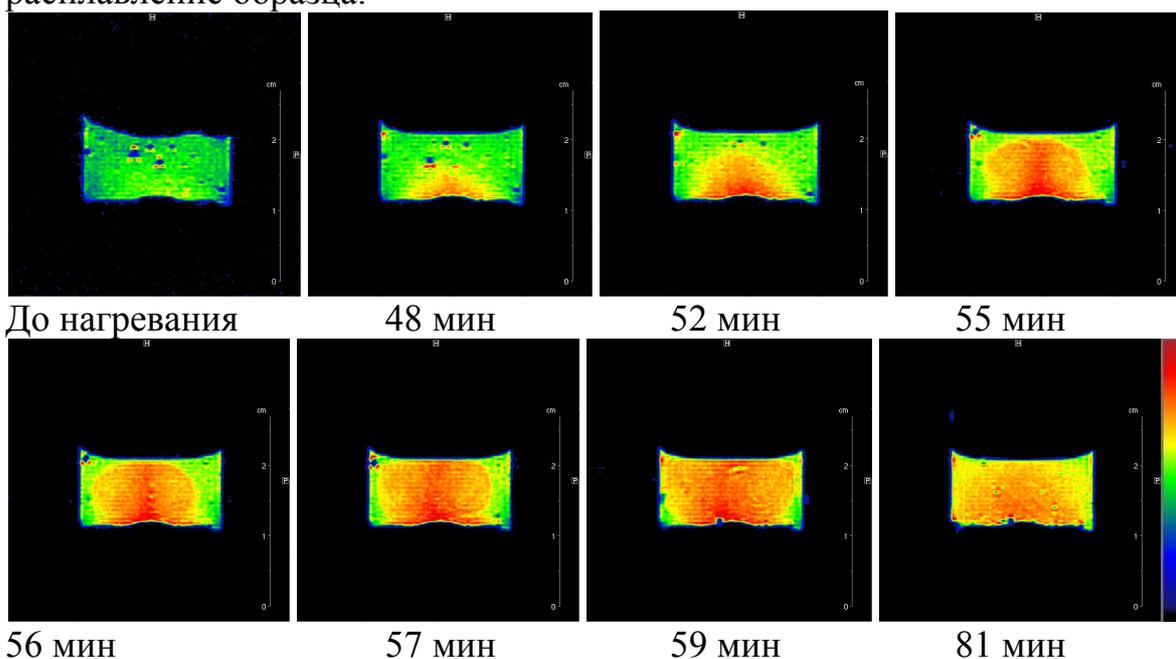


Рис.10 Последовательность изображений центрального продольного сечения образца в процессе нагревания; толщина среза 1 мм, 128x128 матрица, время получения каждого изображения 20 с

Таким образом, межфазная граница разделяет области размягченной, но достаточно вязкой нефти, и уже расплавленной нефти, участвующей в вынужденном конвективном движении под действием теплового нагрева. После прекращения нагревания конвективные потоки исчезают, и образец становится однородным.

Обеспечение контраста, необходимого для визуализации границы, дает возможность измерить динамику распространения фронта размягчения. На рис.11 представлена зависимость расстояния, пройденного фронтом, от времени его распространения. Для удобства, здесь также представлены два изображения с инвертированной интенсивностью, на которых отмечена точка; ее движение служило репером для измерения расстояния, пройденного фронтом. При этом динамика углубления капли воды, нанесенной на поверхность образца (соответственно, динамика краевых углов смачивания), позволяет независимо определить степень размягчения фазы нефти, еще не достигнутой фронтом размягчения.

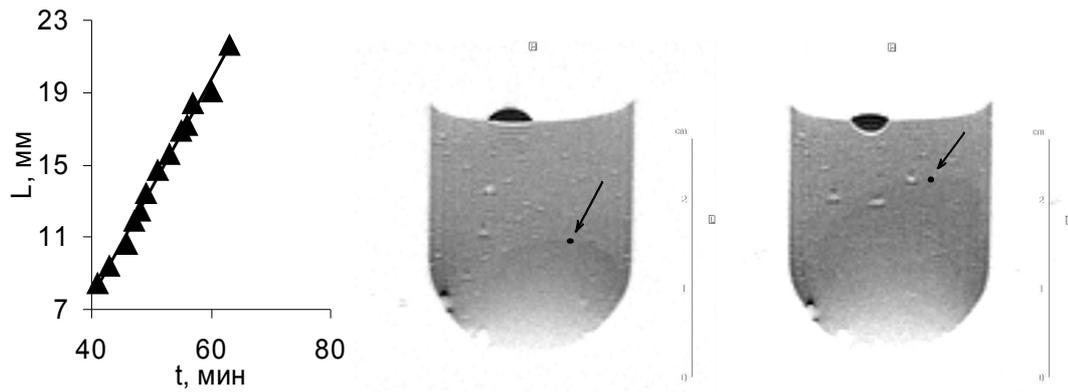


Рис.11 Зависимость расстояния, пройденного фронтом размягчения, от времени распространения

ЯМР томографическое исследование коллоидно-кристаллических сред, образованных упакованными сферами ПММА с $d=300$ нм, производилось в процессе их пропитывания. Это приводит к формированию уже пропитанной и еще сухой областей, а движущийся фронт пропитки представляет собой границу между данными объемными фазами. Наибольший интерес в данном случае представляют динамика (скорость распространения) и морфология (устойчивость или неустойчивость в процессе распространения) границы. В качестве пропитывающих сред были использованы глицерин (модельная жидкость) и коллоидный кремнезем (основной прекурсор при производстве инверсных опалов темплатным методом). При этом взаимодействие между средой и жидкостью (набухание, химические реакции и др.) отсутствует. При проникновении глицерина в образец, не содержащий внутренних микроскопических дефектов, наблюдается устойчивый фронт пропитки (рис.12). Среда позади фронта имеет максимальную насыщенность, поскольку интенсивность сигнала не увеличивается; среда перед границей имеет исходную насыщенность (близкую к нулевой) все время до достижения ее фронтом пропитки. При пропитывании образца коллоидным кремнеземом решающее влияние на динамику пропитки оказывает время индукционного периода τ – т.е. время, прошедшее с момента приготовления золя до начала процесса пропитки. Для исследования были использованы золи одинаковой концентрации, но с различными индукционными периодами τ : 20 мин, 90 мин и 180 мин. Во всех случаях в образцах, не содержащих внутренних микроскопических дефектов, наблюдается устойчивый фронт пропитки. Для математического описания движения жидкости в процессе пропитки использовалась модель Грина-Эмпта. Выполняются условия: полная насыщенность среды позади фронта и содержание только начальной концентрации жидкости (которая была в среде до начала процесса пропитки) в среде перед фронтом. В соответствии с уравнением (8) для случая горизонтального движения динамика фронта пропитки характеризуется корневой зависимостью L от t (рис.13). Исходя из табличных значений μ , σ ,

и измеренных скоростей, была рассчитана проницаемость массивного образца коллоидного кристалла ПММА, $k = 0,3-1,7 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

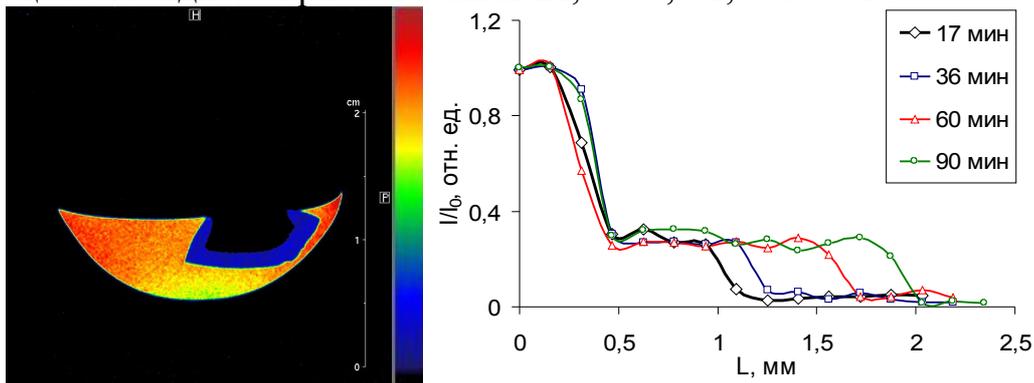


Рис.12 Изображение поперечного среза крупнокристаллического образца ПММА в процессе пропитывания глицерином; толщина среза 0,5 мм, 256x256 матрица

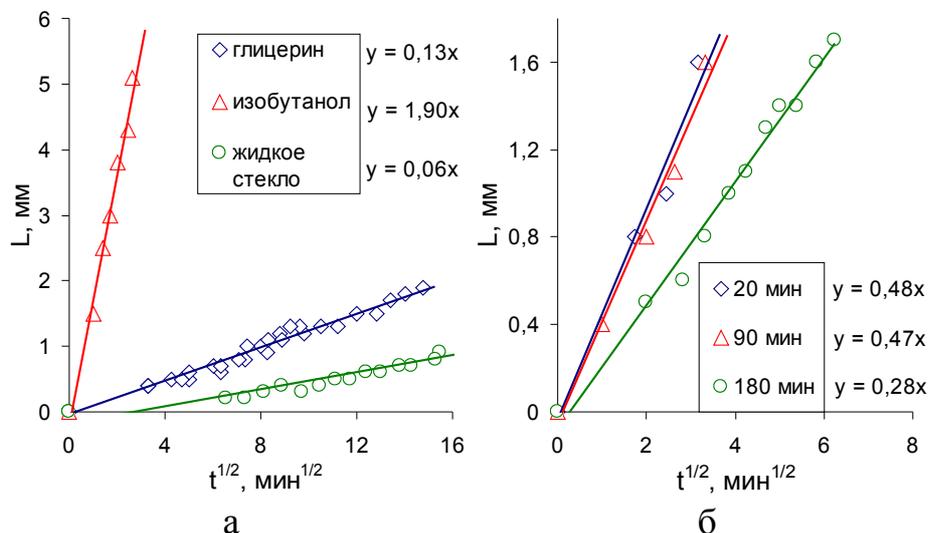


Рис.13 Графики зависимости перемещения фронта пропитки от времени для модельных жидкостей (а) и коллоидного кремнезема (б)

При пропитывании порошкообразных образцов, полученных измельчением массивных, наблюдается неустойчивость фронта пропитки, независимо от типа пропитывающей жидкости (глицерин, коллоидный кремнезем), рис.14. Принципиального изменения характера пропитки в зависимости от τ обнаружено не было ($\tau = 1 \text{ ч}, 3 \text{ ч}$ и 5 ч): с увеличением индукционного периода скорость проникновения жидкости в образец закономерно снижается за счет увеличения вязкости золя. Неустойчивость фронта пропитки свидетельствует о фрактальном характере порового пространства. Как известно, площадь фигуры соотносится с ее периметром следующим образом[13]: $S \propto L^D$, где D – топологическая размерность, равная 2 для 2х мерного пространства. На рис.15 представлены зависимости $\ln S$ от $\ln L$, где S – площадь пропитанной области и L – длина контура пропитываемой области (периметр) на изображении.

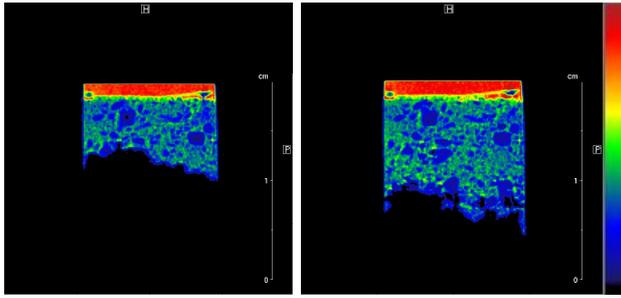


Рис.14 Изображения продольных сечений образца в процессе пропитывания глицерином через 15 мин и 35 мин после начала; толщина среза 0,6 мм, 256x256 матрица

Из графиков видно, что $D \sim 1,3$ и не зависит от типа жидкости, а является характеристикой самого образца (порошка). Измерения коэффициента самодиффузии протонов воды в зависимости от параметра Δ (большая дельта, время между прикладываемыми диффузионными импульсами) позволили рассчитать извилистость порового пространства, $T=2,27$.

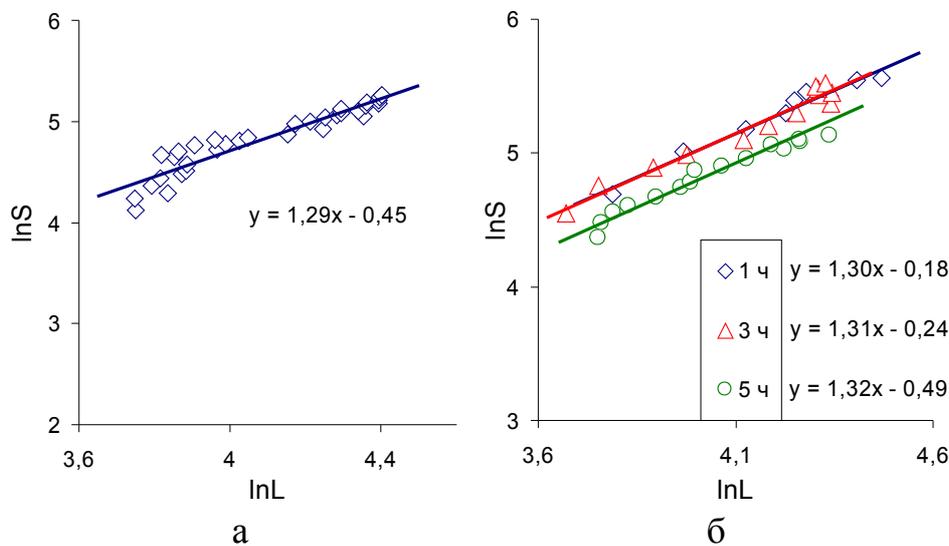


Рис.15 Графики зависимости $\ln S$ от $\ln L$ для образцов, пропитываемых глицерином (а) и коллоидным кремнеземом с различным τ (б)

В приложениях обозначена проблема неоднозначности при анализе релаксационных данных ЯМР и представлен пример пропитки пористой среды в случае наличия взаимодействия среды и пропитывающей жидкости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С помощью ЯМР томографии визуализированы фазы чистой воды, суспензии постоянного состава, суспензии переменного состава, осадка в коллоидных суспензиях монодисперсных сферических частиц ПММА различного диаметра в процессе их гравитационной седиментации. Измерены численные характеристики динамики межфазных границ в представленных системах. Обнаружено влияние геометрии контейнера на функцию стесненного осаждения, что было объяснено формированием микроструктуры. Оценен предельный размер частиц, при котором микроструктура исчезает. Обнаружен эф-

факт спонтанности осадкообразования в условиях стесненного осаждения, создаваемого ступенчатым сужением диаметра контейнера.

2. Проведено ЯМР томографическое исследование процессов седиментации и гелеобразования в золях УДА. Обнаружено формирование фазы геля с четкими границами в золях, содержащих крупнодисперсную фракцию частиц, и фазы геля с диффузными границами в золях, содержащих мелкодисперсную фракцию. Каждый тип геля охарактеризован релаксационной динамикой с пространственным разрешением. Построена и проанализирована диаграмма $T_1 - T_2$, объясняющая эффект диффузных границ. Исследованы процессы испарения воды из пористой структуры геля при сушке в разных температурных режимах.
3. ЯМР томографическое исследование процессов золь-гель перехода в системах коллоидного кремнезема выявило формирование фаз геля с диффузными (тип 1) и четкими (тип 2) границами, характеризующимися разной релаксационной динамикой, сходной по характеру с динамикой, обнаруженной в золях УДА. Впервые экспериментально обнаружено сложное пространственное распространение фазы геля в виде серии фронтов. Проведен анализ релаксационной динамики в процессе временной эволюции коллоидных систем и показан неустойчивый характер образующихся гелевых структур.
4. В тяжелых нефтяных дисперсных системах с помощью ЯМР томографии впервые визуализированы неоднородности, обусловленные формированием фазы смолянисто-асфальтеновых соединений. При нагревании исследовано поведение представленных фаз, распространение образующихся жидкой (расплавленной) и густой фаз нефти, распространение фронта размягчения.
5. Исследование динамики границы проникновения жидкой среды в коллоидно-кристаллические образцы ПММА выявило формирование устойчивого фронта при пропитке крупнокристаллических образцов, и формирование неустойчивого фронта при пропитке порошкообразных образцов. На основе измеренной динамики были рассчитаны свойства образцов (проницаемость, фрактальная размерность и извилистость порового пространства).
6. В рамках единой методологии исследования межфазных границ в коллоидных и микрогетерогенных системах показана эффективность ЯМР томографии в решении задачи обеспечения необходимого контраста для визуализации и исследования фаз и возможности количественных измерений динамики границ между ними.

Список публикаций по теме диссертации

1. Morozov E.V., Shabanova O.V., Falaleev O.V. MRI comparative study of container geometry impact on the PMMA spheres sedimentation// Applied Magnetic Resonance. DOI: 10.1007/s00723-012-0432-8.
2. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F., Falaleev O.V. Studying the initial stages of gelation process in colloidal silica on basis of synthetic silicates by NMR microimaging and relaxometry// Magnetic Resonance in Solids. EJ. – 2010. – V.12, №1. – P.1-6.
3. Морозов Е.В., Шабанова О.В., Фалалеев О.В. Применение ЯМР томографии для исследования межфазных границ в системах коллоидного кремнезема// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т.14, №1. – С. 60-69.
4. Morozov E.V., Martyanov O.N., Volkov N.V., Falaleev O.V. NMR Imaging of Heavy Crude Oil for Softening Detection under Heat Treatment// Journal of Materials Science and Engineering A. – 2011. – V.1, №4. – P. 545-551.
5. Morozov E.V., Shabanova O.V., Falaleev O.V. 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.
6. Фалалеев О.В., Морозов Е.В., Чичикова Т.О., Москалев А.К. Проблема неоднозначности при анализе релаксационных данных ЯМР// Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – Т.4 (158). – С. 139-144.
7. Morozov E.V. NMR Imaging as a tool to study interfaces in colloidal and microheterogeneous systems// Book of Abstracts International symposium and summer school “Nuclear magnetic resonance in condensed matter”. – St.Petersburg. – 9-13 July 2012. – p.50.
8. Mikhailenko L.P., Morozov E.V. NMR Imaging application to study processes of nanodiamonds gel formation *in-situ*// Book of Abstracts International symposium and summer school “Nuclear magnetic resonance in condensed matter”. – St.Petersburg. – 9-13 July 2012. – p.110.
9. Morozov E.V., Shabanova O.V., Falaleev O.V. NMR Imaging application to study colloidal systems of PMMA spheres// Book of Abstracts School for young scientists «Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics». – Novosibirsk. – 16-21 July 2012. – p.46.
10. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F., Falaleev O.V. Study of the sedimentation processes in a colloidal PMMA spheres suspension using NMR microimaging// Book of Abstracts 11th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy Joint Topic Conference on NMR in Well Logging and Core Analysis. – Beijing, China. – 14-18 August 2011. – p.66.
11. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F. NMR microimaging for studying and monitoring the processes of inverse opal preparation via sol-gel technology// Proceedings of XIII International Youth Scientific School “Actu-

al problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan. – 4-8 October 2010. – p.103-107.

12. Морозов Е.В., Шабанова О.В., Павлов В.Ф., Фалалеев О.В. Использование ЯМР томографии в исследованиях процессов, протекающих при получении функциональных материалов по золь-гель технологии// Тезисы докладов Всероссийской молодежной школы «Магнитный резонанс в химической и биологической физике». – Новосибирск. – 6-10 сентября 2010. – с.37.

13. Morozov E.V., Martyanov O.N., Volkov N.V., Falaleev O.V. NMR microimaging for heavy oil research// Book of Abstracts International symposium and summer school “Nuclear magnetic resonance in condensed matter”. – St.Petersburg. – 28 June - 2 July 2010. – p.97.

14. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F., Falaleev O.V. NMR microimaging of diffuse interfaces in studying colloidal systems// Book of Abstracts International symposium and summer school “Nuclear magnetic resonance in condensed matter”. – St.Petersburg. – 28 June - 2 July 2010. – p.41.

15. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F., Falaleev O.V. NMR microimaging for studying the initial stages of gelation process in colloidal silica// Proceedings of XII International Youth Scientific School “New Aspects of Magnetic Resonance Application”. – Kazan. – 5-9 October 2009. – p.121-125.

16. Михайленко Л.П., Морозов Е.В. Исследование процессов сушки алмазного геля с помощью ЯМР-томографии *in situ*// Труды научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения». – Красноярск. – 15-16 октября 2009. – с.87.

17. Морозов Е.В., Шабанова О.В., Фалалеев О.В., Павлов В.Ф. Применение магнитно-резонансной томографии для изучения процесса золь-гель перехода// Тезисы докладов IX Молодежного Семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. – Екатеринбург. – 17-23 ноября 2008. – с.107-108.

18. Морозов Е.В., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Фалалеев О.В. Сравнительное исследование процессов проникновения растворителя в бурый уголь методами набухания и ЯМР-микротомографии// Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». – Новосибирск. – 11-16 октября 2009. – с.169.

Список цитируемой литературы

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В., Функциональные наноматериалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2010.
2. Evans F., Wennerström H., The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, 2nd edition. – New York: Wiley–VCH. – 1999.
3. Segrè P. N., Helbolzheimer E., Chaikin P., M. Long-range correlations in sedimentation// *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V.79. – P.2574.
4. Клеман М., Лаврентович О.Д., Основы физики частично-упорядоченных сред: жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимеры и биологические объекты. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2007.
5. Туманян Б.П., Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника. – 2000.
6. Stapf S., Han H. S.-I., NMR Imaging in Chemical Engineering. – Weinheim: John Wiley & Sons. – 2006.
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. – V.71(7). – P.673.
8. Callaghan P., Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. – Oxford: Clarendon press. – 1991.
9. Ребиндер П. А., Поверхностные явления в дисперсных системах. – М.: Наука. – 1979.
10. Acosta-Cabronero J., Hall L.D., Measurements by MRI of the Settling and Packing of Solid Particles from Aqueous Suspensions// *AIChE J.* – 2009. – V.55(6). – P.1426.
11. Kao C.S., Hunt J.R., Experimental validation and applications of a fluid infiltration model// *Journal of environmental engineering.* – 2001. – V.127. – P.162.
12. Padding J.T., Louis A.A., Hydrodynamic and Brownian Fluctuations in Sedimenting Suspensions// *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93. – P.220601.
13. Feder J., Fractals. – New York: Plenum press. – 1988.

Подписано в печать 28.12.2012
Формат 60x84/16. Уч.-изд. л. 1.
Усл. печ. л. 1.5. Тираж 70. Заказ № 107

Отпечатано в типографии Института физики
им. Л.В Киренского СО РАН.
660036, Красноярск, Академгородок, 50, ИФ СО РАН