

УДК 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

канд. техн. наук, доц. А.В. ВАСЮКОВ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ,
Н.П. СУХОВИЛО, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты исследования структуры асфальтенов методами атомно-силовой микроскопии. Показана возможность применения атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-206 и использования пленок Ленгмюра – Блоджетт для изучения структуры поверхности асфальтенов.

Ключевые слова: битум, атомно-силовая микроскопия, элементы структуры, асфальтены, кластеры.

Введение. Основным структурным компонентом нефтяных остатков и полученных из них продуктов являются асфальтены – твердые органические вещества, нерастворимые в низших алканах. Вместе с некоторыми смолами асфальтены образуют в нефти первичные дисперсные частицы, которые сольватируются смолами и полициклическими ароматическими углеводородами.

Согласно литературным данным, исследования асфальтенов в последнее время проводятся достаточно активно. Так, в работах [1; 2] показаны результаты исследования микрорельефа поверхности гудрона, кокса и продуктов его карбонизации и графитирования. В статье [3] предложены три варианта построения молекул асфальтена, относящихся к классу молекул, состоящих из сгруппированных ароматических колец с алкановыми цепями (рисунок 1).

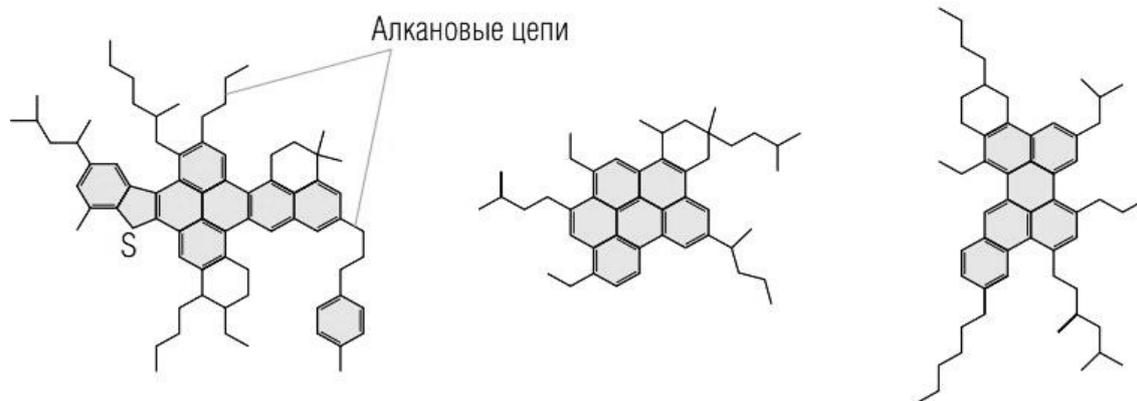


Рисунок 1. – Строение молекул асфальтенов [3], где S – атом серы

Установлено, что стандартные методы анализа легких фракций нефти, например, методы газовой хроматографии, неприменимы к анализу тяжелых нефтяных фракций смол и асфальтенов.

Согласно выводам, полученным авторами [3] по поводу методов изучения асфальтенов, «список методов, использующихся для изучения асфальтенов и других тяжелых фракций, включает масс-спектрометрию, электронную микроскопию, методы ядерно-магнитного резонанса, методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, ультразвуковую спектроскопию, метод динамического рассеяния света, флуоресцентную корреляционную спектроскопию, метод деполяризации флуоресценции, обратную эбуллиоскопию и гель-проникающую хроматографию. Поскольку эти методы исследуют разные свойства асфальтенов в разных условиях, неудивительно, что на выходе получают совершенно несопоставимые модели молекул асфальтенов».

Из литературных данных известно [6–8], что метод атомно-силовой микроскопии может быть успешно использован для исследования поверхностного состояния твердотельных структур, приповерхностных слоев и пленок. Необходимость систематизации сведений о моделях молекул асфальтенов и трудности ее осуществления указывают на необходимость анализа возможности применения атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования структуры поверхности асфальтенов.

Методика измерения. С целью исследования структуры молекул асфальтены были выделены из битумов, применяемых для анализа по методу Маркуссона, по стандартной методике [4].

Асфальтены представляют собой хрупкие твердые вещества темно-коричневого цвета с плотностью около $1,2 \text{ г/см}^3$, не растворимые в алканах, но растворимые в толуоле, бензоле. Полученные асфальтены были растворены в бензоле следующих концентраций: 0,1% (массовая доля 1000 мг/л), 0,01% (массовая доля 100 мг/л) и 0,001% (массовая доля 10 мг/л). Растворы наносились на обезжиренную подложку по технологии Ленгмюра – Блоджетт [5], которая позволяет получить сверхтонкие молекулярные пленки, с контролируемой толщиной.

Одновременно исследовалась возможность использования пленок Ленгмюра – Блоджетт для изучения структуры поверхности асфальтенов. Исследование поверхности и измерение геометрических размеров макромолекул асфальтенов проводились по стандартной методике на атомно-силовом микроскопе NT-206.

Экспериментальные результаты. На рисунках 2–4 представлены результаты исследования 0,1%-го раствора асфальтена в бензоле.

На рисунке 2 показано АСМ 2D-изображение 0,1%-го раствора асфальтена в бензоле (белые отрезки разной длины и размера – макромолекулы асфальтена). Размер поля сканирования составляет $5 \times 5 \text{ мкм}$. На рисунке 3 показан профиль четырех макромолекул асфальтена и отмаркированы их характерные точки измерения. Поскольку макромолекула асфальтена имеет геометрические размеры по ширине (H), длине (L) и высоте (h), то все эти величины были измерены у соответствующих макромолекул.

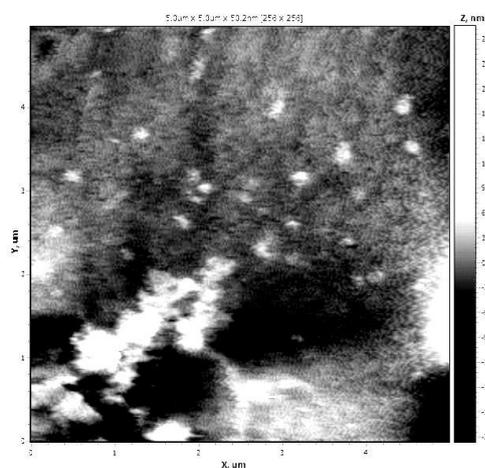


Рисунок 2. – 2D-изображение поверхности пленок раствора асфальтенов

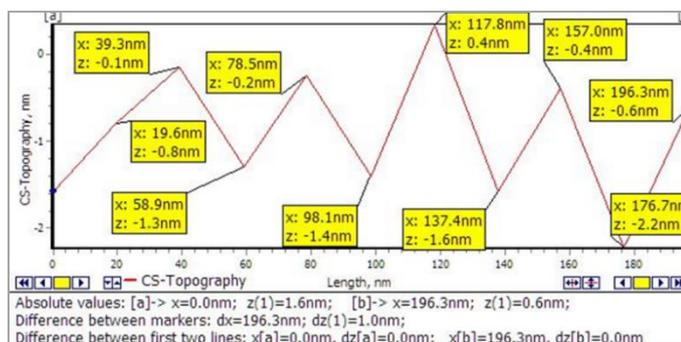
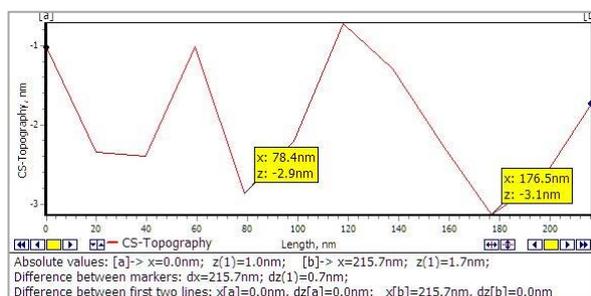
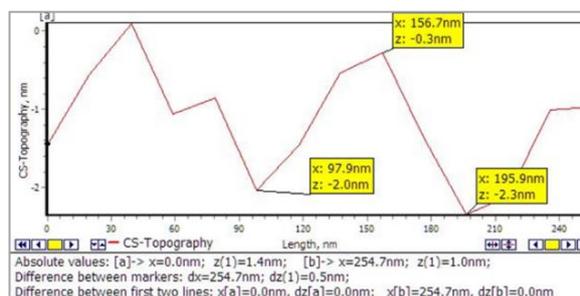


Рисунок 3. – Профиль по ширине макромолекул асфальтена

На рисунке 4 а, б показаны профили, измеренные по длине макромолекулы, отличающиеся геометрическими размерами макромолекул асфальтена.



а



б

Рисунок 4. – Профили выбраны по длине макромолекул асфальтена

Анализ экспериментальных данных позволил определить усредненные размеры макромолекул в 0,1%-м растворе асфальтена в бензоле (таблица 1).

Таблица 1. – Размеры макромолекул в 0,1%-м растворе асфальтена. Серия измерений 1 (5 макромолекул)

H , нм	39,3	39,2	39,3	39,3	39,2
L , нм	98,0	98,1	98,0	98,0	98,3
h , нм	1,1	1,2	1,6	2,1	2,6

Согласно полученным экспериментальным данным ширина и длина макромолекул в 0,1%-м растворе асфальтена являются близкими величинами, в то время как высота макромолекулы, измеренная в разных точках, отличается более, чем в два раза.

По методике [5] были нанесены пленки асфальтенов из 0,01%-го и 0,001%-го растворов асфальтена в бензоле.

Экспериментальные результаты измерений геометрических размеров макромолекул асфальтена в 0,01%-м растворе в бензоле представлены в таблицах 2, 3.

Обнаружено, что при разбавлении 0,1%-го раствора асфальтена до концентрации 0,01% появляются макромолекулы асфальтенов шириной 58,6 нм и 39,0 нм. Поскольку меняется высота измеренных макромолекул (таблицы 2, 3), то можно предположить, что молекулы асфальтена налипают друг на друга по высоте.

Таблица 2. – Размеры макромолекул по ширине и высоте в 0,01%-м растворе асфальтена. Серия измерений 2 (14 макромолекул)

Количество измеренных макромолекул	Ширина, нм	Высота, нм
3	58,6; 58,6 39,1	1,3; 1,4; 1,8;
5	58,6 58,6 58,6 58,6 58,6	1,4; 1,9; 2,1; 2,3; 2,9
6	39,0 58,6 58,6 58,6 58,6 58,6	1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 2,0
Примечание	Появляются новые по строению макромолекулы асфальтенов	Налипают единичные молекулы

Были выполнены измерения геометрических размеров макромолекул асфальтена по их длине и высоте (таблица 3).

Таблица 3. – Размеры макромолекул по длине и высоте в 0,01%-м растворе асфальтена. Серия измерений 3 (5 макромолекул)

Количество измеренных макромолекул	Длина, нм	Высота, нм
1	177,1	2,2
2	156,7 156,7	1,6 2,2
1	150,6	1,1
1	136,7	2,6

Из представленных в таблице 3 результатов видно, что длины макромолекул асфальтена отличаются друг от друга и превышают измеренную длину макромолекул в 0,1%-м растворе асфальтена, где она составляет 98,0 нм.

В таблице 4 представлены результаты измерений макромолекул в 0,001%-м растворе асфальтена в бензоле по ширине и высоте, которые свидетельствуют о том, что при дальнейшем уменьшении концентрации раствора асфальтена до 0,001%, структура растворенных асфальтенов меняется, появляются макромолекулы разных геометрических размеров.

Таблица 4. – Размеры макромолекул по ширине и высоте в 0,001%-м растворе асфальтена. Серия измерений 4 (18 макромолекул)

Количество измеренных макромолекул	Ширина, нм	Высота, нм
3	45,2 67,9 90,4 = (45,2x2)	3,3 3,6 3,7
4	58,8 58,8 58,9 78,5 = (39,2x2)	2,7 2,8 3,2 2,8
5	58,8 58,8 58,9 39,3 39,2	3,3 2,5 3,3 3,4 3,5
6	59,3 59,3 Плюс 4 молекулы по 79,0 = (59,3 + 19,7)	1,6 2,3 2,5 3,2 4,0 4,5

Такие макромолекулы в зависимости от их ширины можно разбить на группы и отнести к одному из трех типов:

I тип макромолекул: 39,2 нм (0,1%-й раствор); 39,1 нм (0,01%-й раствор); 39,2 нм (0,001%-й раствор);

II тип макромолекул: 45,2 нм (0,001%-й раствор);

III тип макромолекул: 58,6 нм – 59,3 нм (0,01–0,001%-й раствор).

Макромолекулы шириной 67,9 нм и 79,0 нм – это составные макромолекулы второй и третьей групп. Установлено, что изменение высоты от 1,1 нм до 4,5 нм присуще всем используемым растворам, что свидетельствует о слипаемости асфальтенов по высоте макромолекулы.

В таблице 5 показаны результаты измерений макромолекул по длине и высоте их кластеров для 0,001%-го раствора асфальтена. Из анализа профиля по длине макромолекулы (таблица 5, измерения 1) следует, что суммарная длина выбранной макромолекулы асфальтена по координатной сетке составляет **445,8 нм**.

При проведении измерений видно, что макромолекулы 0,001%-го раствора асфальтена в бензоле распадаются на более мелкие фрагменты – кластеры, слипшиеся друг с другом. Длина отдельных кластеров в макромолекуле составляет от 44,5 до 44,6 нм, а высота изменяется от 1,1 до 1,7 нм.

Анализ профиля по длине макромолекулы (таблица 5, измерение 2) свидетельствует, что суммарная длина выбранной макромолекулы асфальтена по координатной сетке составляет **307,0 нм**.

Если разделить измеренную длину макромолекулы (таблица 5, столбец 5) на измеренную длину формирующих ее кластеров (таблица 5, столбец 3), то кратное от деления (таблица 5, столбец 6) будет иметь целые значения.

Результаты измерений макромолекул, приведенные в таблице 5, подтверждают наличие в 0,001%-м растворе различных по строению асфальтенов, имеющих разные по длине кластеры наноагрегатов: 40,5 нм; 42,2 нм; 44,5 нм; 76,7 нм.

Таблица 5. – Размеры макромолекул по длине и высоте в 0,001%-м растворе асфальтена. Серия измерений 5 (19 макромолекул)

Количество измеренных макромолекул	Длина кластеров, нм	Высота, нм	Суммарная длина макромолекулы, нм	Кратное от деления
4	44,5 44,6 44,6 44,5	1,1 1,2 0,9 1,1	445,8	10,0
4	76,7 76,8 76,8 76,7	0,8 1,1 1,7	307,0	4,0
4	42,2 ; 63,3=(42,2+21,1) 42,2 63,3	0,9; 1,0; 1,3 1,3	464,2	11,0
5	40,5 ; 42,2 40,6 42,2 40,5	1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7	324,4	8,0

Обсуждение экспериментальных результатов

0,1%-й раствор асфальтена в бензоле. Как видно из измерений, ширина, длина и высота макромолекул в 0,1% растворе асфальтена в бензоле довольно стабильна и составляет $H_0 = 39,2$ нм; $L_0 = 90,0$ нм; $h_0 = 1,1 - 2,6$ нм.

Различие по высоте макромолекул позволяет предположить, что в 0,1%-м растворе асфальтена макромолекулы слипаются друг с другом по высоте, в виде «пачек параллельно расположенных плоских молекул» в 2–3 слоя [3]. Макромолекулы асфальтенов в растворах высоких концентраций имеют практически одинаковые геометрические размеры по ширине, длине и высоте. Возможно, это происходит за счет π-поляризации электронных облаков и полярных групп гетероатомов молекул асфальтенов [3].

0,01%-й раствор асфальтена в бензоле. При разбавлении раствора асфальтена до концентрации 0,01% наряду с однотипными показателями замеров, обнаружено специфическое отклонение результатов измерений высоты и длины макромолекул. Это можно объяснить отдалением макромолекул асфальтенов друг от друга и, как следствие, уменьшением воздействия поляризации электронных облаков и полярных групп молекул асфальтенов. Имеющие похожее пространственное строение макромолекулы можно сгруппировать по ширине и высоте:

$$H_1 = 39,2 \text{ нм}; \quad h_1 = 1,1 - 2,9 \text{ нм};$$

$$H_2 = 58,6 \text{ нм}; \quad h_2 = 1,2 - 2,9 \text{ нм}.$$

Разброс по высоте позволяет предположить, что и в 0,01%-м растворе асфальтена макромолекулы продолжают слипаться друг с другом по высоте, в виде «пачек параллельно расположенных плоских молекул» [4]. Длина макромолекул в 0,01%-м растворе асфальтенов изменилась и составила: 177,1 нм; 156,7 нм; 150,6 нм; 136,7 нм. Видимо, удлинение «пачек» макромолекул происходит за счет слипания фрагментов макромолекул асфальтена друг с другом.

0,001% раствор асфальтена в бензоле. Установлено, что при разбавлении раствора асфальтенов до 0,001% (как и при разбавлении до 0,01%) измеренные длины макромолекул асфальтена не являются постоянными. Более того, макромолекула распадается на более мелкие фрагменты, чем в растворах с более высокой концентрацией. Макромолекулы слипаются торцами в длинные цепи и даже закручиваются в спирали. Сканирование поверхности для этого случая представлено на рисунке 5.

Результаты измерений макромолекул, приведенные в таблице 5, подтверждают наличие в 0,001%-м растворе различных по строению асфальтенов, имеющих различные по длине кластеры наноагрегатов: 40,5 нм; 42,2 нм; 44,5 нм; 76,7 нм.

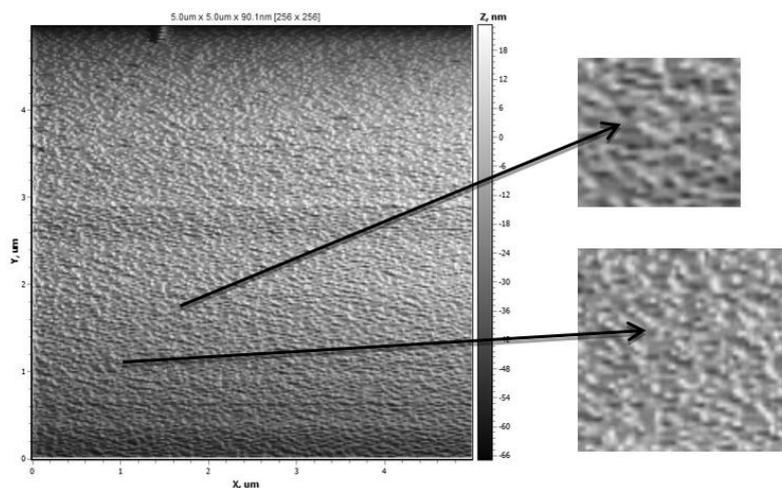


Рисунок 5. – 3D-изображение поверхности пленок 0,001%-го раствора асфальтенов

Анализ полученных в настоящей работе экспериментальных данных и измерений позволяет предложить следующую классификацию макромолекул асфальтенов по геометрическим размерам их молекул и кластеров:

группа I:	$H_0 = 39,2$ нм;	$L_0 = 90,0$ нм;	$h_0 = 1,1 - 2,6$ нм.
группа II:	$H_1 = 45,2$ нм;	$L_1 = 40,5 - 44,5$ нм;	$h_1 = 1,1 - 2,9$ нм.
группа III:	$H_2 = 58,6$ нм;	$L_2 = 76,7$ нм;	$h_2 = 1,2 - 2,9$ нм.

Группа I включает пространственные измеренные размеры макромолекул в 0,1%-м растворе асфальтена в бензоле. В группу II включены измеренные геометрические размеры макромолекул в 0,01%-м и 0,001%-м растворах. В группе III выделены наиболее часто встречающиеся пространственные размеры макромолекул в 0,001%-м растворе асфальтенов.

В работе [3] приведены данные об агрегационном поведении асфальтенов при повышении их концентрации (рисунок 6). При 0,001%-й концентрации раствора асфальтена в бензоле его массовая доля составляет 10^{-5} . Исходя из данных работы [3], можно предположить, что обнаруженные в настоящей работе макромолекулы относятся к «отдельным молекулам, наблюдающимся только при низких концентрациях – ниже 100 мг/л (т.е. при массовой доле менее 10^{-4})».

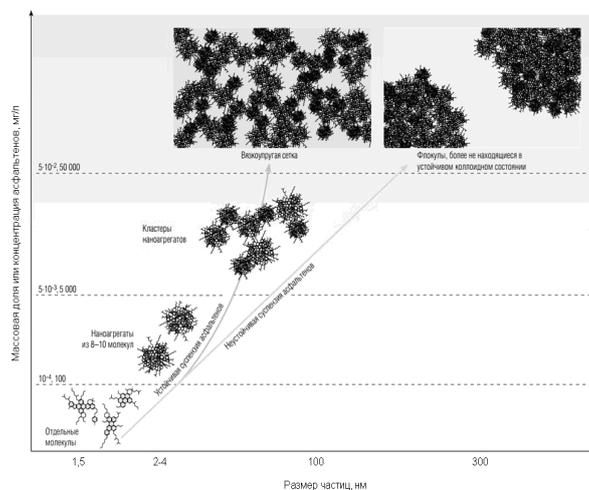


Рисунок 6. – Иллюстрация агрегационного поведения асфальтенов при повышении их концентрации [3]

В заключение следует отметить, что согласно литературным данным [3] существует проблема анализа структуры молекул асфальтенов, поскольку экспериментальные результаты приводят к появле-

нию несопоставимых моделей молекул асфальтенов, полученных при разных методах анализа, смене растворителей, проведении анализа в разных условиях и т.д. [3]. В то же время в настоящей работе экспериментально показано, что метод АСМ можно успешно использовать для оценки размеров молекул асфальтена по их геометрической модели.

Заключение. Результаты работы подтверждают возможность применения зондовой атомно-силовой микроскопии для исследования поверхности гетероатомных соединений нефтяных остатков. Использование технологии Ленгмюра – Блоджетт и полученных с ее помощью тонких пленок позволяет проводить изучение не только твердотельных структур [6–8], но твердых составляющих нефти (асфальтенов, коксов, парафинов, нафталинов) и любых нефтяных дисперсных систем. Применяя вышеназванные методы исследования, удалось установить пространственные размеры макромолекул асфальтенов и агрегационное поведение асфальтенов при изменении концентрации их растворов. Полученные результаты измерений дают нам право выделить по геометрическим размерам макромолекулы асфальтена $44,5 \times 1,1$ нм; $76,7 \times 1,1$ нм; $42,2 \times 1,1$ нм; $40,5 \times 1,1$ нм, собранные в наноагрегаты из 4–11 молекул длиной 445,8 нм; 307,0 нм; 464,2 нм; 324,4 нм соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Элементы структуры тяжелых нефтяных остатков и их изменение в процессе термического и термоокислительного воздействия / С.М. Ткачев [и др.]. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 окт. 2016 г. / Нац. акад. Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова ; редкол. : С.А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 189–195.
2. Васюков, А.В. Трансформация структуры углеродных материалов в процессе термической обработки / А.В. Васюков, С.М. Ткачев, П.М. Поляшкевич // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. XII Междунар. конф., Минск, 18–21 окт. 2016 г. / Нац. акад. Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова ; редкол. : С.А. Чижик (пред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 169–175.
3. Асфальтены: Проблемы и перспективы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/russia07/sum07/03_Aspaltenes.pdf.
4. Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов : учеб.-метод. комплекс для студ. специальности 1-48 01 03 дневной и заочной форм обучения / Сост. и общ. ред. С.В. Покровской. – Новополоцк : ПГУ, 2006. – 268 с.
5. Матвеева, Н.К. Исследование возможностей использования пленок Ленгмюра – Блоджетт для создания тактильных датчиков / Н.К. Матвеева // Перспективы науки. – Тамбов, Фонд развития науки и культуры. – 2012. – № 7 (34) – С. 64–68.
6. Атомно-силовая микроскопия пленок позитивного диазохиноноволачного фоторезиста, имплантированного ионами бора / С.А. Вабищевич [и др.]. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2018. – № 12. – С. 37–41.
7. Васюков, А.В. Сканирование поверхностей твердотельных структур и нефтяных дисперсных систем методом атомно-силовой микроскопии / А.В. Васюков, С.А. Вабищевич // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2017. – № 4. – С. 52–56.
8. Исследование поверхности полимеров модифицированной радиационной обработкой / А.А. Харченко [и др.]. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2013. – № 12. – С. 83–90.

Поступила 11.03.2020

RESEARCH OF SURFACE OF ASPHALTENES BY ATOMIC-POWER MICROSCOPY

A. VASYUKOV, S. VABISHCHEVICH, N. SUKHOVILO, N. VABISHCHEVICH

The results of studying the structure of asphaltene by atomic force microscopy are presented. The possibility of using the atomic force microscope (AFM) NT-206 and the use of Langmuir – Blodgett films to study the surface structure of asphaltene is shown.

Keywords: bitumen, atomic force microscopy, structural elements, asphaltene, clusters.