

Асфальтены представляют собой хрупкие твердые вещества темно-коричневого цвета с плотностью около 1,2 г/см³, 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 5×5 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.

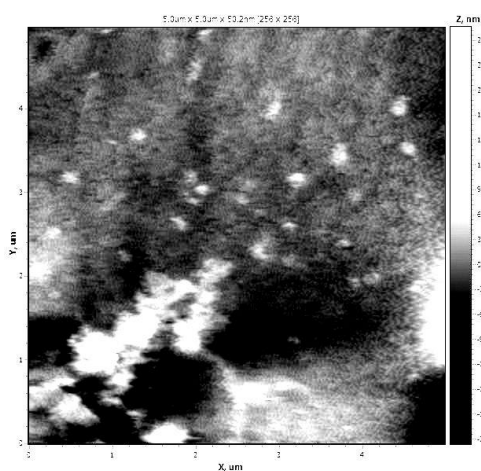


Рисунок 2. – 2D-изображение поверхности пленок раствора асфальтенов

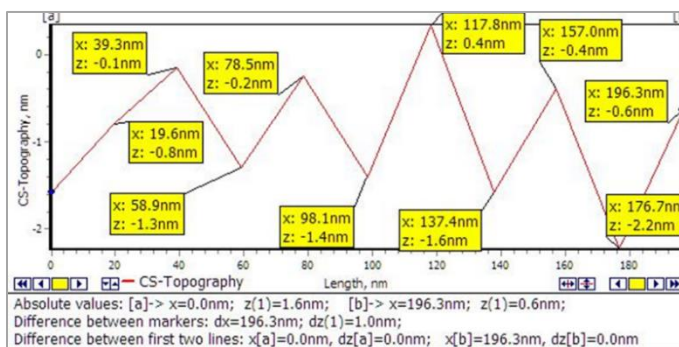
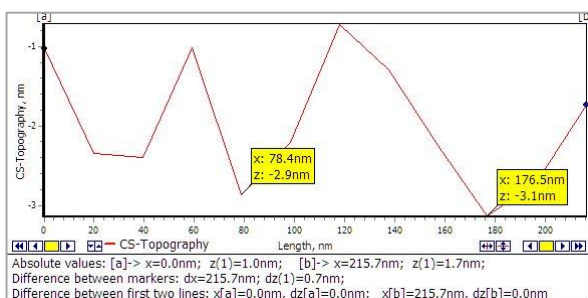
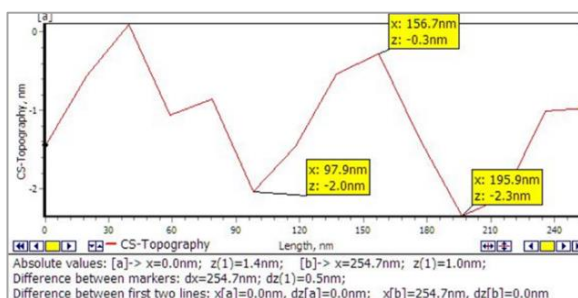


Рисунок 3. – Профиль по ширине макромолекул асфальтена

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)

<i>H</i> , нм	39,3	39,2	39,3	39,3	39,2
<i>L</i> , нм	98,0	98,1	98,0	98,0	98,3
<i>h</i> , 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 нанонагрегатов: 40,5 нм; 42,2 нм; 44,5 нм; 76,7 нм.

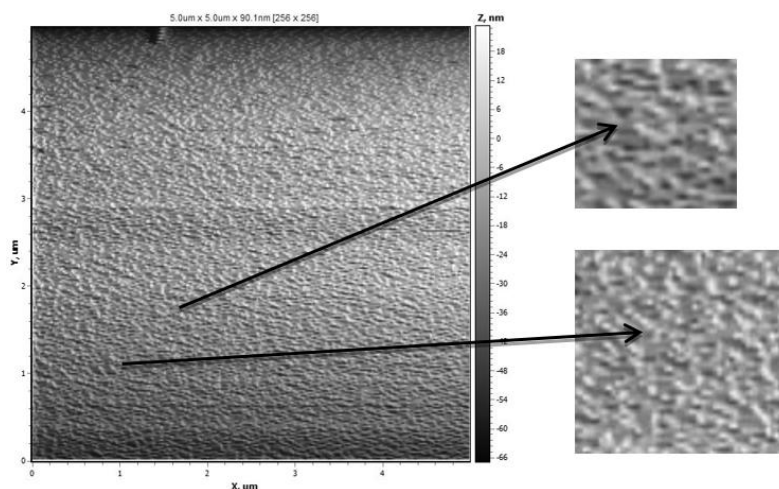


Рисунок 5. – 3D-изображение поверхности пленок 0,001%-го раствора асфальтенов

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})».

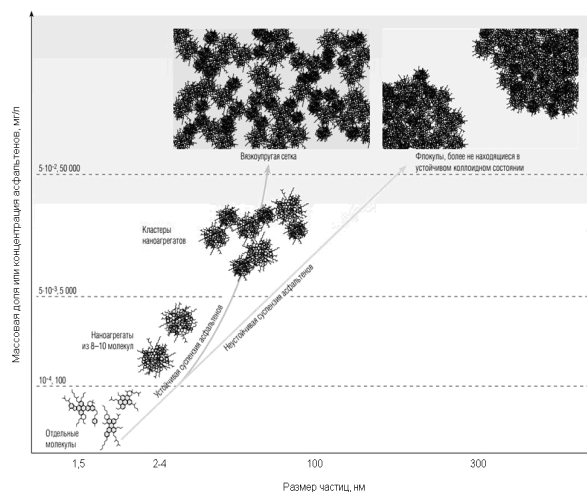


Рисунок 6. – Иллюстрация агрегационного поведения асфальтенов при повышении их концентрации [3]

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 44,5×1,1 нм; 76,7×1,1 нм; 42,2×1,1 нм; 40,5×1,1 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 asphaltenes 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 asphaltenes is shown.

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

УДК 539.3

ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ТОЛСТОСТЕННОГО ЦИЛИНДРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

канд. физ.-мат. наук, доц. Д.Е. МАРМЫШ
(Белорусский государственный университет, Минск)

Рассмотрены четыре типа граничных задач (в напряжениях, перемещениях, смешанные граничные условия и граничные условия в виде распределения температурного поля на стенках цилиндра) для толстостенного кругового цилиндра. В каждом из случаев представлены формулы определения напряженного состояния стенки цилиндра и ее радиальных перемещений. Для каждого типа граничных задач применена теория состояния объемной повреждаемости и получены в замкнутом виде формулы для вычисления опасных объемов и интегральной повреждаемости в зависимости от величин давлений, смещений и температур, приложенных к внутренней и внешней стенкам толстостенного цилиндра. Показатели повреждаемости толстостенного цилиндра можно использовать при проектировании и разработке технических систем, в которых цилиндрические элементы подвергаются циклическому нагружению.

Ключевые слова: толстостенный цилиндр, напряженно-деформированное состояние, граничные задачи, повреждаемость, опасный объем.

Введение. В современной инженерной практике проектирования и разработки технических объектов толстостенные цилиндры имеют самое широкое распространение в силу простоты их изготовления любых размеров (диаметра, толщины стенки, длины) и практически из любых материалов. Материал изготовления может быть как однородным изотропным, так и анизотропным, а также многослойным композитом, в зависимости от тех условий, в которых предполагается эксплуатация систем, содержащих толстостенные цилиндры.

Многие системы работают в условиях гармонического или случайного (пульсирующего) циклического нагружения силовым и/или температурным полем, например, газо- и нефтепроводный транспорт, системы жидкостного охлаждения, военная техника, резервуары и проч. Кроме того, цилиндры могут эксплуатироваться в агрессивных средах, в которых материал стенки подвергается коррозионному разрушению.

Первые подходы к расчету напряженно-деформированного состояния толстостенных цилиндров были предприняты достаточно давно и на данный момент получены некоторые точные решения по расчету напряжений и деформаций в стенке цилиндра [1]. В настоящее время предпринимаются активные попытки разработки механико-математических моделей прогнозирования предельных состояний и ресурса работы цилиндров. В многом подходы к построению данных моделей являются эмпирическими и полуэмпирическими, основанными на опыте эксплуатации подобных систем [2–4].

1. Граничная задача для толстостенного цилиндра в напряжениях. Граничная задача для толстостенного цилиндра была рассмотрена Г. Ламе и им же впервые было получено аналитическое решение для описания напряженно-деформированного состояния цилиндра. Радиальные σ_r и окружные напряжения σ_θ , возникающие в толстостенном круговом цилиндре, определяются соответственно по формулам [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_r}{E} &= \frac{1}{1-\mu^2} \left[(1+\mu)A - \frac{1-\mu}{r^2} B \right], \\ \frac{\sigma_\theta}{E} &= \frac{1}{1-\mu^2} \left[(1+\mu)A + \frac{1-\mu}{r^2} B \right], \end{aligned} \quad r_1 \leq r \leq r_2, \quad (1)$$

где E и μ – упругие постоянные;

r_1 и r_2 – внутренний и внешний радиусы кругового цилиндра соответственно;

A и B – постоянные, которые определяются из граничных условий.

Радиальное смещение точек стенки цилиндра определяется по формуле

$$u = Ar + \frac{B}{r}. \quad (2)$$

Хорошо известно решение, когда на внутренней поверхности цилиндра действует внутреннее давление p_1 ($\sigma_r|_{r=r_1} = -p_1$), а на наружной поверхности – наружное давление p_2 ($\sigma_r|_{r=r_2} = -p_2$) [2]:

$$\sigma_r = \frac{r_1^2 p_1 - r_2^2 p_2}{r_2^2 - r_1^2} - \frac{r_1^2 r_2^2 (p_1 - p_2)}{r_2^2 - r_1^2} \frac{1}{r^2},$$