

Постигая законы природы, в соответствии с которыми происходит формирование на различных структурных уровнях материалов, получают важнейшие инструменты управления их свойствами и поведением. Длительное время при решении таких задач специалисты во главу угла ставили аналитический подход, в соответствии с которым изучались составные части материальных объектов: молекулы, атомы, элементарные частицы. Благодаря достигнутым на его основе результатам на практике реализованы проекты, считавшиеся ранее фантастическими.

Однако уже сегодня окружающие нас предметы воспринимаются не как простой набор молекул и атомов. В настоящее время при изучении строения различных материалов наряду с аналитическим широко используется синтетический подход, который учитывает как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия. В век наноматериалов поиск ответа на вопрос: как устроены различные объекты на микро-, мезо- и макроуровне, становится чрезвычайно актуальным, так как позволит вывести на новый уровень развития технологии получения новых изделий с уникальными свойствами.

УДК 665.45:514.18

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ
(Полоцкий государственный университет)

На основании результатов оптической и атомно-силовой микроскопии, предложена новая модель строения нефтяных остатков и битумов. Показано, что им свойственно иерархическое строение, основными элементами которого являются самоподобные агрегаты смолисто-асфальтеновых частиц тороидальной формы различных масштабных уровней. Приведена методика оценки энергии их межмолекулярных взаимодействий, в основе которой лежат данные по вискозиметрии модельных растворов смолисто-асфальтеновых веществ в α -метилнафталине. Высказано предположение, что формирование торообразных самоподобных частиц на различных масштабных уровнях происходит самопроизвольно. Движущей силой самоорганизации дисперсных частиц на каждом этапе их агрегации является, по-видимому, образование структур, которым соответствует наименьшая внутренняя энергия.

Введение. Общеизвестным, на сегодняшний день, является то, что асфальтены и смолы в нефтяных остатках и битумах образуют надмолекулярные структуры коллоидных размеров. Они в свою очередь могут взаимодействовать между собой, что приводит к формированию более крупных агрегатов. В настоящее время в научных кругах существуют различные взгляды на теорию строения битумов и нефтяных остатков. Общим для них всех является отнесение их к гетерогенным системам, свойства которых зависят не только от компонентного состава, но и от размера дисперсных образований, характера их взаимодействия между собой, интенсивности и величины внешних воздействий. Неоспоримо и наличие взаимосвязи между надмолекулярной структурой систем, содержащих смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), и их свойствами. В то же время еще остается не выясненной природа сил, определяющих формирование надмолекулярных структур в нефтяных остатках. К ним относят и специфические донорно-акцепторные, и диполь-дипольные, и Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия, и водородную связь.

В последние годы в качестве таковых называются взаимодействия между парамагнитными центрами смол и асфальтенов. Однако в образовании ассоциатов и агрегатов САВ, по-видимому, реализуется энергия всех видов взаимодействия ближнего и дальнего порядка.

Ввиду сложности строения и разнообразия состава асфальтеносодержащих веществ очень мало сведений приведено в литературных источниках об энергии межмолекулярного взаимодействия в них.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение строения САВ и оценка энергии взаимодействия между их молекулами, мицеллами и агрегатами.

Результаты экспериментов. Результаты оптической и атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что на поверхности битумов и нефтяных остатков проявляются структуры различного типа. Часто они представлены образованиями, имеющими гофрированную форму (рис. 1). Зарубежными специалистами доказано [1], что эти структуры (назовем их гофр) формируют САВ.

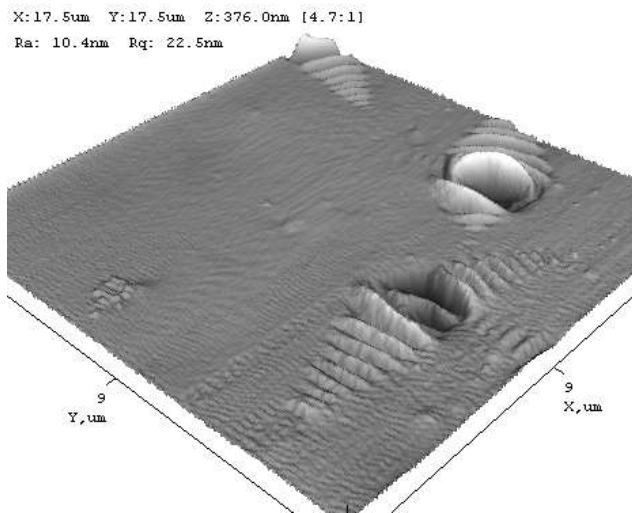


Рис. 1. Поверхность битума БНД 90/130 ОАО «Нафтан» (атомно-силовая микроскопия)

Длина гофра обычно составляет 3,5...10,0 мкм. Однако для отдельных типов нефтяных остатков, в зависимости от их свойств и условий подготовки образцов, их размеры могут достигать 150 мкм (супергофр).

Помимо этого, методом оптической микроскопии показана возможность образования на отдельных участках поверхности битумов скоплений частиц в виде древовидных, коралловидных и других структур дендритного типа (рис. 2). Таким образом, имея многообразие форм рельефа поверхности, коренным образом отличающихся между собой, трудно понять закономерности в строении битумов и нефтяных остатков. И все же, по-видимому, в основе их строения лежат одни и те же элементы и общие принципы взаимодействия.

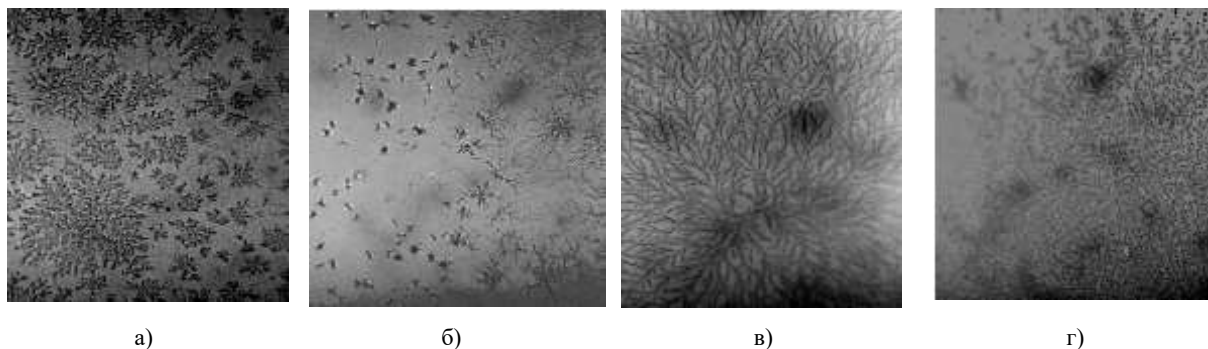


Рис. 2. Дендритные структуры на поверхности дорожных битумов (оптическая микроскопия $\times 100$):
 а – БНД 60/90 (КУП «Веска-ЭмульБит», г. Червень, Беларусь); б – БДУ 90/130 (ЗАО «БИТРАН», г. Ухта, Россия);
 в, г – В-60 (Швеция, фирма Nynas)

Что из себя может представлять структура, формирующая на поверхности битума гофроподобные образования? Это, по-видимому, кластер, имеющий форму либо спирали, либо совокупности торов, каждый из которых образован из более мелких элементов. Трудно представить, что отдельные частицы, не связанные химически между собой, могут формировать макроструктуры спирального типа. Поэтому было сделано следующее предположение. Гофровая структура, часто наблюдаемая на поверхности и в объеме нефтяных остатков и битумов, образуется из элементов, имеющих форму тора (назовем его большим

тором) с внешним диаметром от 1 до 1,5 мкм и диаметром его кольцевой части 0,3...0,5 мкм. Здесь и далее приведены размеры структурных элементов, определенные на основании результатов оптической и атомно-силовой микроскопии.

На рисунке 3 представлены фрагменты ветвей дендритных структур битума БНД 60/90 КУП «Веска-ЭмульБит», г. Червень, на которых видны как образования гофрового типа, так и большие торы.

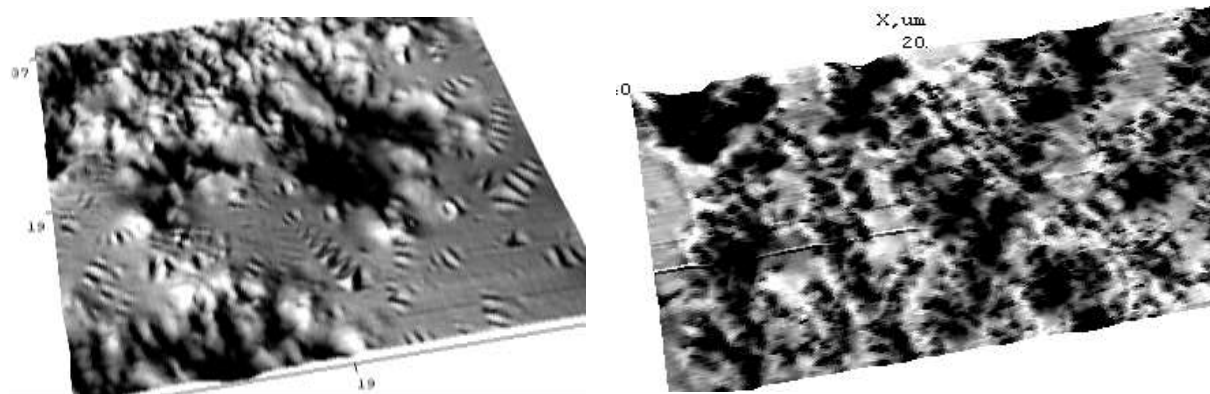


Рис. 3. Ветви дендритных структур битума БНД 60/90 КУП «Веска-ЭмульБит», г. Червень, (разные участки) исследованные методом атомно-силовой микроскопии

Анализ результатов атомно-силовой микроскопии битумов, для которых характерной является зернистая макроструктура (рис. 4, 5), подтверждает тот факт, что еще более мелкие образования САВ – средние торы (см. рис. 4) – имеют диаметр примерно 200...400 нм.

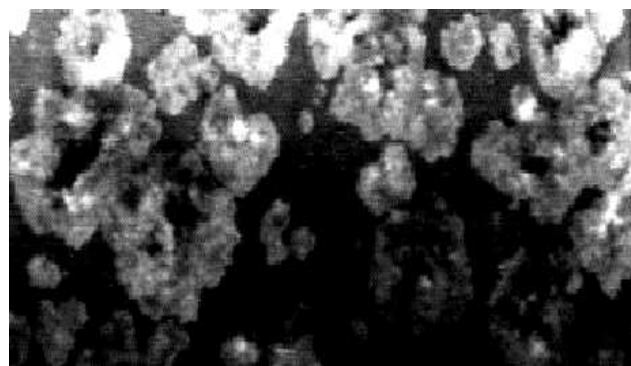


Рис. 4. Тороидальные образования, формирующиеся в дорожном остаточном битуме, имеющем зернистую макроструктуру (получены с помощью атомно-силовой микроскопии, участок 8 × 4 мкм)

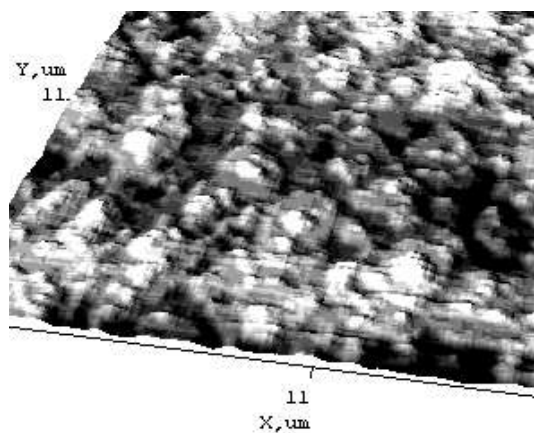


Рис. 5. Поверхность битума с зернистой структурой (БН-90/10), полученной с помощью атомно-силовой микроскопии

Кроме того, на рисунках 4 и 5 можно видеть, что данные дисперсные частицы в свою очередь являются ассоциацией малых торов с внешним диаметром около 100...150 нм, которые также состоят из отдельных ассоциированных элементов. Аналогичные структуры представлены в работе [2]. На сегодняшний день мы не можем с уверенностью говорить о форме этих нанообразований. На рисунке 4 и полученных нами других снимках они просматриваются как стержнеподобные и круглые частицы со средними размерами: 15 (толщина) × 40 нм (длина или диаметр). Однако не исключено, что им также присуще тороидальное строение (назовем их супермалые торы).

Возможно, при умеренной кислотности или основности системы молекулы асфальтенов в нефти, нефтяных остатках и битумах ассоциируются с образованием первичных коллоидных частиц, имеющих строение, аналогичное строению сферической обратной мицеллы. Не исключено, что при повышенном

содержании в нефтяном остатке компонентов основного или кислотного характера, а также в некоторых других случаях такая мицелла может перестраиваться в прямую (мицеллу Хартли).

Как свидетельствуют результаты, представленные в работе [3], образование мицелл асфальтенов начинается уже при их концентрации в нефтяной основе на уровне 0,015 % масс. При концентрациях асфальтенов в нефтяных системах выше 0,5...0,6 % мицеллы, по-видимому, приобретают вид стержня либо везикулы (рис. 6).



Рис. 6. Возможные микроструктуры мицелл асфальтенов в нефтяных остатках:
а – «стержень»; б – везикула

нефти, близкие к ним по строению и свойствам (смолы, гетероорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды). Количество этих компонентов определяется не только природой асфальтенов и самой нефти, но и целым рядом факторов, в том числе интенсивностью и характером внешних воздействий (присутствие растворителей и ПАВ, различные скорости нагрева или охлаждения, ультразвуковая или механическая обработка и т.п.). Следует отметить, что при изменении условий количество молекул, адсорбированных на поверхности асфальтеновых частиц, может изменяться. При этом происходит перераспределение углеводородов между фазами, что оказывает влияние на свойства всей системы в целом.

Анализ описанных выше размеров зафиксированных нами тороидальных образований позволяет выявить следующую закономерность. Каждый новый масштабный уровень отличается от предыдущего примерно на величину $3,1...3,2$ (близко к числу π). Сегодня мы не знаем точный смысл этого коэффициента масштабирования. Возможно, это случайное совпадение значений или действительно число π . Однако следует привести такой факт, что российский географ В.В. Пиотровский, сравнивая средние характеристические размеры природных рельефов в следующем ряду: песчаный рифель на отмелях, дюны, сопки, горные системы Кавказа, Гималаев и др., установил, что в среднем увеличение размера также составляет $3,14$ [5].

Если мы разделим размер обнаруженных нами на основании данных атомно-силовой микроскопии наиболее мелких наночастиц (15×40 нм) на $3,14$, то получим соответственно величины $4,8 \times 12,7$ нм. Они очень хорошо совпадают с данными, приводимыми и Т.Ф. Йеном [6], и И.Р. Кузеевым [7], для асфальтеновых мицелл или первичных ассоциатов САВ.

В связи с этим предполагается ряд этапов самоорганизации смолисто-асфальтеновых частиц в нефтяных остатках и битумах. «Стержни» или везикулы при определенных условиях (например, в зависимости от концентрации асфальтенов, температуры и вязкости нефтяной системы) могут подвергаться ассоциации с образованием супермалых торов. Они в свою очередь при агрегации формируют малые торы, из которых состоят средние, а из последних – большие торы. Таким образом, по данному предположению в нефтяных остатках и битумах протекает многоэтапное образование самоподобных структур различных размеров.



Движущей силой самоорганизации дисперсных частиц на каждом этапе их агрегации является, по-видимому, образование структур, которым соответствует наименьшая внутренняя энергия. Если на каком-то этапе дальнейшей самоорганизации нефтяной системы не происходит, то нефтяной остаток или битум приобретает зернистое строение. На рисунке 7 представлена поверхность остатка висбрекинга, сформировавшаяся при быстром охлаждении образца. На ней отчетливо видно образование зернистой структуры, которая, по-видимому, представлена ассоциацией сотен малых и средних торов.

Рис. 7. Зернистая структура, образующаяся на поверхности остатка висбрекинга, при быстром охлаждении образца (средняя скорость охлаждения около 10 °С в мин), $\times 5000$, отраженный свет

структуру (с меньшей внутренней энергией). Это предположение объясняет тот факт, что в битумах, имеющих температуру размягчения выше 70 °С, нам хоть и удалось обнаружить гофровые образования, но для их формирования требуются специальные условия (например, присутствие испаряющегося в последствии растворителя). Зернистая структура характерна и для асфальтов, получаемых при деасфальтизации гудрона.

Один и тот же нефтяной остаток может иметь фрактальную структуру зернистого и/или древовидного, или «гофрового» типа. Проведенные исследования, например, показали, что зернистая структура образуется при быстром охлаждении нефтяных остатков, а древовидная и «гофровая» – при медленном охлаждении. В результате этого один и тот же образец, охлажденный с разной скоростью, будет несколько отличаться по свойствам. Так, установлено, что при медленном (в среднем 1 °С/мин) и быстром (около 10 °С/мин) охлаждении одного и того же образца дорожного битума марки БНД 90/130 средние значения ряда его показателей качества составляли соответственно: температура размягчения 44 и 44,5 °С; пенетрация при 25 °С 102 и 96 (0,1 мм); растяжимость при 25 °С 91 и 83 см. Еще большие различия (полтора-два раза) наблюдаются при исследовании вязкости битумов, структура которых формируется при быстром и медленном охлаждении [8]. Эти результаты, по-видимому, объясняются формированием у битума структуры различного типа.

При отсутствии существенных ограничений по диффузии при агрегации больших торов формируется гофр, видимый с помощью оптического микроскопа при увеличении во 100 крат и более. Нельзя исключить и возможность образования из таких гофровых структур суперторов и их последующую агрегацию.

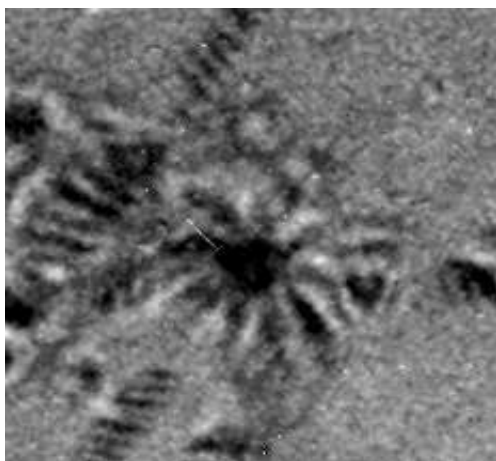


Рис. 8. Фрагмент поверхности битума БНД 90/130 (ОАО «Нафтан») с добавкой оксида кремния, оптическая микроскопия, $\times 5000$

Вероятно, при повышенной вязкости дисперсионной среды (или ее быстром изменении) смолисто-асфальтеновые комплексы в виде малых и средних торов не успевают образовывать энергетически более выгодную

Факт существования суперторов, вероятно, подтверждается при анализе топографии поверхности битума БНД 90/130 с добавкой оксида кремния (рис. 8), а также большим числом снимков, полученных нами.

Выполненные измерения шага между элементами (S), составляющими торы на различных масштабных уровнях (рис. 9) и его последующая статистическая обработка, позволили определить коэффициент перехода от одного уровня к другому. Полученные значения также удивляют, так как этот коэффициент близок к числу e (2,72 – основание натурального логарифма).

Философский смысл полученных результатов (близость коэффициентов масштабного перехода к таким мировым константам, как π и e) комментировать не будем, как и возможное случайное совпадение этих величин. Не будем комментировать и тот факт (еще одно совпадение?), что расчет фрактальной размерности для гофроподобных структур, образующихся в битумах и нефтяных остатках (табл. 1), также дал значения, близкие к числу e (в среднем от 2,65 до 2,85).

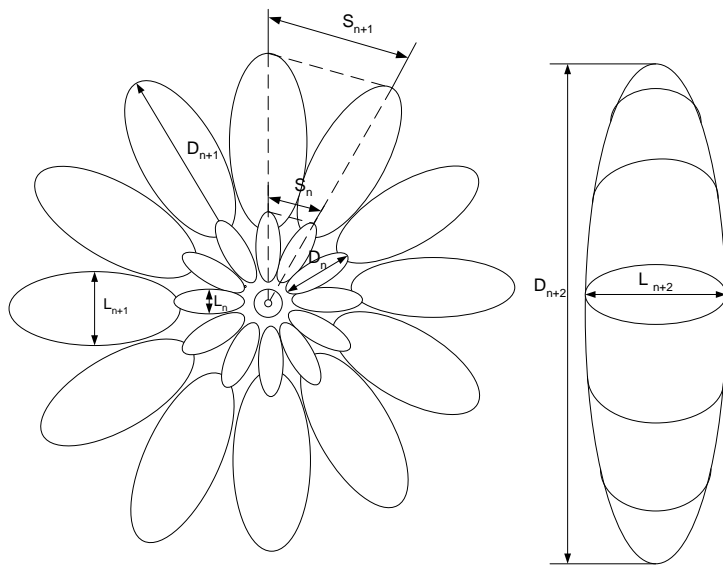


Рис. 9. Обозначение характерных размеров торообразных элементов (S – шаг между торами; D и L – соответственно диаметр и ширина тора)

Таблица 1

Фрактальная размерность структур исследованных образцов

№ образца	Дорожный битум БНД 90/130		
	исходный	Концентрация добавки 1 % масс	
		жирные амины	стеариновая кислота
1	2,8	2,71	2,75
2	2,61	2,87	2,84
3	2,69	2,82	2,85
4	2,82	2,87	2,78
5	2,72	2,81*	2,95
6	2,84	2,93*	2,846
7	2,72	–	–
8	2,82	–	–
9	2,71	–	–
10	2,8	–	–
11	2,73	–	–
Среднее	2,751	2,835	2,836

* – отдельные участки 3 и 4 образца.

Следует отметить, что расчетная фрактальная размерность, определенная нами для самоподобных объемных фигур в виде «идеального тора», имеет величину, также близкую к e (2,68). Однако истина может заключаться и в другом. Например, как будет предположено далее, – в расстоянии между взаимодействующими агрегатами САВ.

Если сопоставить по размерам выявленные нами надмолекулярные структуры смолисто-асфальтовых веществ, то получается ряд масштабных уровней, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Наименование и размеры выявленных надмолекулярных структур смолисто-асфальтовых веществ в сопоставлении с известными моделями

Предлагаемая классификация надмолекулярных образований в смолисто-асфальтовых веществах					По Т.Ф. Йену [6], нм	По И.Р. Кузееву [7], нм
Наименование структуры	Измеренные значения, нм		Расчетные значения, нм			
	длина или диаметр (D)	ширина (L)	длина или диаметр	ширина		
Супергофр (агрегаты гофра)	10000...150000	3000...10000	12198 (диаметр)	4582	1000...10000 многослойная частица	10000...50000 зернистая структура
Зернистая структура (агрегаты средних и малых торов)	1000...20000		–	–		
Гофр или супертор	3500...5000	1200...1600	3885	1459	200...2000 гигантская супермицелла	100...900 сфероидные образования
Большие торы	1000...1500	300...500	1237	465		
Средние торы	200...400	100...150	394	148		
Малые торы	100...150	50...60	126	47	–	
Супермалые торы	40	15	40	15	10...20 супермицелла	–
Мицеллы в виде «стержней» или везикул	–	–	12,7	4,8	–	7...10 первичные ассоциаты
Сферические мицеллы	–	–		1,5...4,0	2...5	–

Примечание. В таблицу не внесены дендритные структуры, имеющие размеры от десятков до тысяч мкм; они занимают, как правило, не более 2...3 % поверхности битумов.

По-видимому, можно говорить об их фрактальном характере, так как фракталы по определению – это объекты древовидной, коралловидной и других сложных форм, обладающие свойствами однородности и самоподобия, а также особенностью неплотно занимать окружающее их пространство [9]. В пользу такой

точки зрения говорят: а) способность фрактальных структур захватывать большое пространство при использовании малого количества вещества; б) большая седиментационная устойчивость частиц фрактальной природы; в) в случае фрактального строения зародыша новой фазы не существует энергетического барьера для его образования. Таким образом, формирование зародышей твердой фазы в виде фрактальных кластеров оказывается термодинамически наиболее выгодным процессом и может происходить самопроизвольно.

Для формирования и дальнейшего существования дисперсные частицы САВ на каждом масштабном уровне должны взаимодействовать между собой с определенной силой. Анализ литературных источников не позволил выявить достаточно надежных методов оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в асфальтеносодержащих системах.

Для решения этого вопроса предлагаем следующий метод.

В соответствии с формулой Эйнштейна вязкость системы растворитель – дисперсная фаза имеет вид:

$$\eta_s = \eta_0(1 + \alpha\phi), \quad (1)$$

где η_s и η_0 – динамическая вязкость системы и растворителя, Па·с; ϕ – объемная доля дисперсной фазы; α – коэффициент, равный 2,5 для дисперсной фазы, имеющей форму шара [10].

По этой формуле вязкость системы должна при увеличении содержания дисперсной фазы изменяться линейно. При ее выводе Эйнштейн делал допущение, что дисперсные частицы, имеющие форму шара, не взаимодействуют между собой. Однако, как показывают результаты многочисленных исследований, вязкость реальных систем при росте концентрации растворяемого или диспергируемого вещества изменяется более сложным образом. Это можно объяснить как отличием формы дисперсных частиц от сферической, так и взаимодействием дисперсных частиц между собой, их коагуляцией и коалесценцией.

С помощью относительно несложных математических операций можно доказать, что если дисперсная частица, состоящая из множества молекул, имеет форму тора или сфероида, то при равных со сферической формой объемных долях диспергируемого вещества коэффициент α возрастает до 8,0...9,0. То есть объем пространства, занимаемый вращающимся тором, образованным таким же количеством дисперсной фазы, примерно в 3,2...3,6 раза больше, чем объем шара.

Таким образом, в соответствии с ранее высказанными предположениями о многоуровневом торообразном характере дисперсных образований смолисто-асфальтеновых комплексов, присутствующих в нефтяных остатках и битумах, в формуле Эйнштейна в этом случае можно принимать коэффициент α равным 8,5.

С другой стороны, вязкость связана с некоторыми термодинамическими функциями и параметрами:

$$\eta = A \cdot \exp(\Delta W/RT). \quad (2)$$

Для вязкости, определенной по формуле Эйнштейна:

$$\eta_s = A \cdot \exp(\Delta W_s/RT), \quad (3)$$

где ΔW и ΔW_s – энергия, требуемая для приведения в движение друг относительно друга слоев системы (энергия активации вязкого течения), соответственно определенная на основании экспериментальных данных и рассчитанная по формуле Эйнштейна; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

$$A = N_A h / V_m, \text{ или } A = N_A h \rho / M, \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; V_m – мольный объем вещества дисперсионной среды, м³/кмоль; ρ – плотность системы, кг/м³; M – молярная масса вещества дисперсионной среды.

Разделив уравнение (2) на уравнение (3), получим:

$$\eta/\eta_s = \rho/\rho_p \cdot \exp(\Delta W/RT - \Delta W_s/RT), \quad (5)$$

$\eta/\rho = \nu$ – кинематическая вязкость, м²/с.

Произведя замену динамической вязкости на кинематическую, а также прологарифмировав выражение (5), получаем:

$$(\Delta W - \Delta W_s) = RT \cdot \ln(\nu/\nu_s).$$

Данное выражение с учетом уравнения (1) принимает вид:

$$(\Delta W - \Delta W_s) = RT \cdot \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0(1 + \alpha\phi)}\right).$$

Примем $(\Delta W - \Delta W_s)/x = E$, где x – массовая доля дисперсной фазы в растворителе; E – энергия межмолекулярного взаимодействия дисперсных частиц при их концентрации в растворе, равной x , кДж/моль.

В конечном итоге получаем следующее уравнение:

$$E = \frac{RT}{x} \cdot \ln \left(\frac{v}{v_0(1+\alpha\varphi)} \right). \quad (6)$$

Используя уравнение (6) можно рассчитать энергию межмолекулярного взаимодействия различных уровней агрегации дисперсных частиц и образований, в частности для смолисто-асфальтовых веществ. Для этих целей был проведен ряд экспериментов по определению вязкости растворов САВ в α -метилнафталине. Выбор данного растворителя (возможно использование и других индивидуальных ароматических углеводородов, например, бензола, толуола, параксилола и т.п.) обусловлен его низкой летучестью, в результате чего концентрация разбавленных растворов САВ в процессе проведения исследований практически не меняется. При приготовлении каждой пробы навеска САВ, предварительно выделенных из дорожного битума БНД 90/130, растворялась в α -метилнафталине при температуре 80 °С, раствор выдерживался перед анализом в течение 24 часов. Концентрация САВ варьировалась от 0,01 до 5,0 % масс. Кинематическая вязкость образцов измерялась с использованием капиллярных вискозиметров при фиксированных температурах 20, 40, 60 и 80 °С. Для удобства сопоставления результатов при их анализе использовали величину отношения вязкости раствора САВ к вязкости растворителя при соответствующей температуре (v/v_0).

На рисунке 10 показано изменение отношения кинематической вязкости растворов САВ различной концентрации к вязкости α -метилнафталина при температурах 20 (кривая 1) и 80 °С (кривая 2).

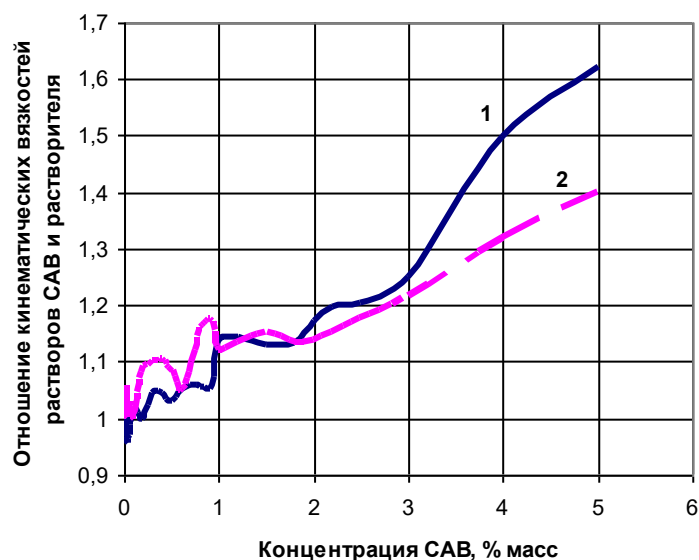


Рис. 10. Изменение отношения кинематической вязкости растворов САВ различной концентрации к вязкости α -метилнафталина при температурах 20 (1) и 80 °С (2)

Для более наглядного отображения результатов в широком диапазоне концентраций САВ экспериментально полученные точки на кривых не показаны.

Как видно из рисунка 10, зависимость относительной вязкости растворов САВ от их концентрации носит сложный полиэкстремальный характер.

Следует отметить, что в области малых концентраций (до 0,1 % масс) относительная вязкость растворов САВ при температуре 20 °С имеет значение ниже единицы. Для объяснения данного экспериментально установленного факта было сделано предположение о том, что при низких температурах молекулы растворителя (α -метилнафталина) находятся в ассоциированном состоянии. Введение в него небольших количеств САВ вызывает, подобно действию некоторых поверхностно активных веществ, разрушение данных ассоциатов, в результате чего вязкость раствора САВ имеет меньшие значения, по сравнению с вязкостью чистого растворителя. При росте температуры степень ассоциации молекул α -метилнафталина уменьшается и при определенных значениях данный растворитель переходит в неассоциированное состояние.

На рисунке 11 показано изменение кинематической вязкости α -метилнафталина (кривая 1) и 0,01 % масс раствора САВ (кривая 2) в зависимости от температуры.

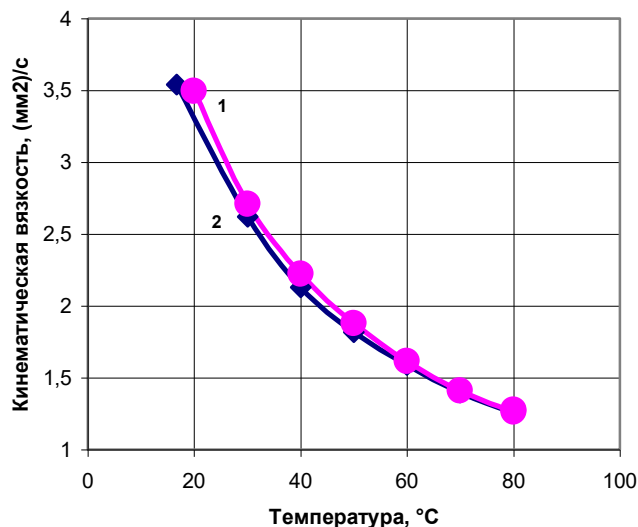


Рис. 11. Изменение кинематической вязкости α -метилнафталина (1) и 0,01 % масс раствора САВ (2) в зависимости от температуры

Как видно из рисунка, вплоть до температуры 60 °C вязкость растворителя превышает вязкость раствора. Причем чем ниже температура определения, тем разница значительнее. Из представленных результатов (см. рис. 11) можно сделать вывод, что при температурах выше 70 °C молекулы α -метилнафталина находятся уже в неассоциированном состоянии. Этим фактом объясняется выбор максимальной температуры исследований – 80 °C. При такой температуре ассоциация молекул растворителя не будет искажать результаты расчетов энергии межмолекулярного взаимодействия.

На рисунке 12 приведено изменение относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 и до 1,0 % масс при температуре 80 °C.

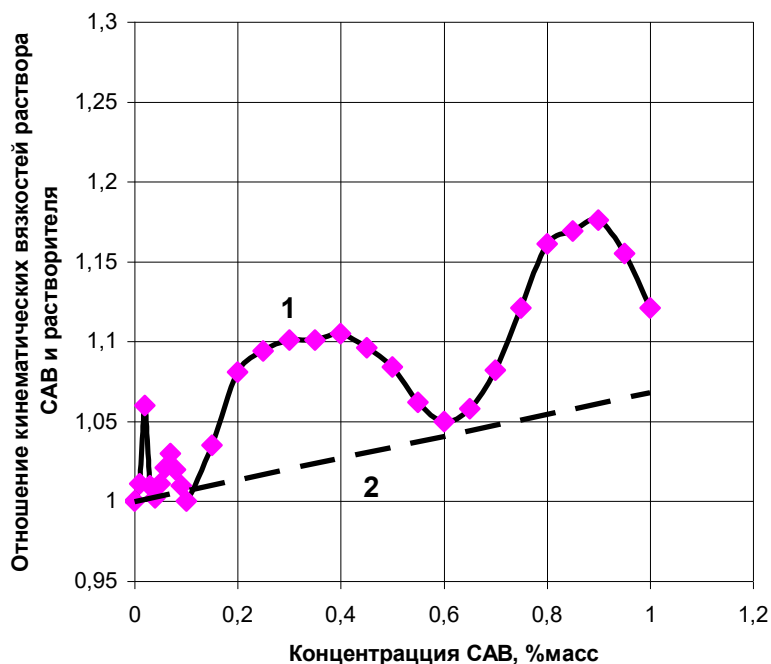


Рис. 12. Изменение в зависимости от концентрации САВ отношения кинематической вязкости растворов различной концентрации к вязкости α -метилнафталина при температуре 80 °C (1) и величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2)

На представленном графике можно выделить четыре явных пика. Первый из них (кривая 1, концентрация 0,02 % масс) можно объяснить образованием САВ сферических мицелл. По сути, это критическая концентрация мицеллообразования. По мере роста концентрации САВ сферические мицеллы переходят в более сложные формы – везикулы или стержни. Этому процессу соответствует второй пик на кривой 1 (см. рис. 12, концентрация 0,07 % масс). При большем количестве САВ в растворе везикулы или стержни формируют агрегаты более высокого уровня (третий пик, концентрация 0,3...0,4 % масс). В соответствии с ранее принятыми обозначениями назовем их «супермалыми торами». Они в свою очередь затем образуют малые торы (см. рис. 12, четвертый пик – концентрация 0,8...0,9 % масс) и т.д.

Для проведения расчетов в состав рисунка 12 введена прямая 2, описывающая изменение вязкости раствора в соответствии с формулой Эйнштейна, при этом коэффициент α принят равным 8,5.

Используя приведенные на рисунке 12 данные, можно по формуле (6) рассчитать энергию межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней.

В случае расчета энергии межмолекулярных взаимодействий при использовании растворителя, молекулы которого находятся в ассоциированном состоянии, по-видимому, необходимо в ход вычислений внести некоторую коррекцию.

На рисунке 13 приведены данные по изменению относительной вязкости растворов САВ от их концентрации в интервале от 0,01 и до 1,0 % масс при температуре 20 °С.

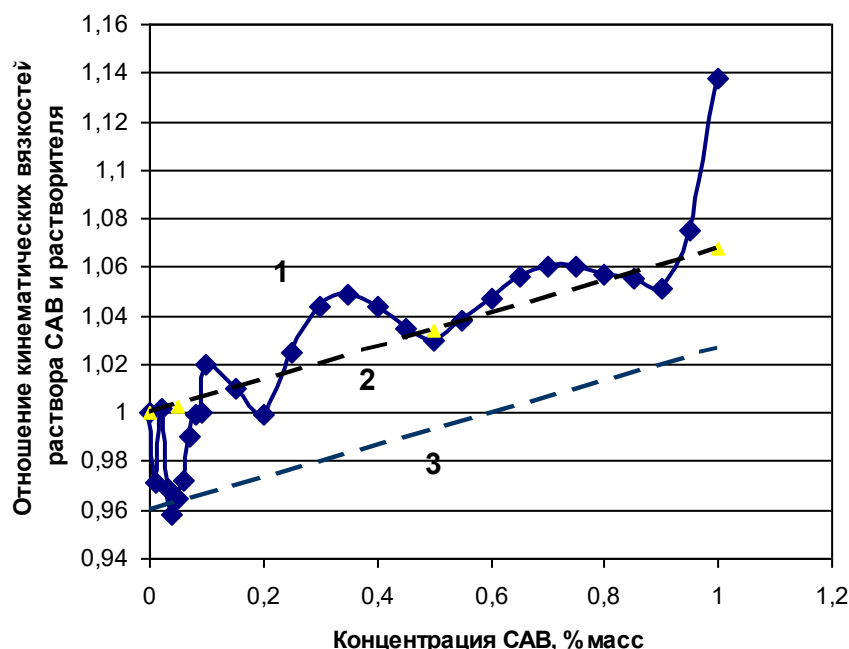


Рис. 13. Изменение в зависимости от концентрации САВ отношения кинематической вязкости растворов к вязкости α -метилнафталина при температуре 20 °С (1), а также величин, вычисленных по формуле Эйнштейна (2) и скорректированных с учетом ассоциации молекул растворителя (3)

Как видно из рисунка, большинство экспериментально полученных точек (кривая 1) лежат ниже прямой 2, соответствующей изменению вязкости раствора по формуле Эйнштейна. Это, возможно, связано с ассоциацией молекул растворителя (α -метилнафталина) в данных условиях. Если перенести параллельно прямую 2 так, чтобы практически все экспериментальные точки легли выше ее (прямая 3), то результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий для агрегатов САВ различных уровней при температуре 20 °С, проведенных с использованием формулы (6), дают удовлетворительную сходимость с результатами, полученными по данным рисунка 12.

Необходимость проведения расчетов с использованием более низких температур может быть обусловлена тем, что при повышении температуры ряд структур с небольшими энергиями межмолекулярного взаимодействия не имеют возможности сформироваться вследствие теплового Броуновского движения частиц.

Результаты расчета энергии взаимодействия для ряда надмолекулярных образований смолисто-асфальтовых веществ различных уровней представлены в таблице 3.

Следует обратить внимание, что энергия межмолекулярного взаимодействия, вычисленная для сферических мицелл, превосходит энергию, присущую резонансным, диполь-дипольным взаимодействиям, и

даже энергию ковалентной связи [7]. Это может говорить о том, что в общую составляющую, по-видимому, вносят вклад, помимо всех остальных, и взаимодействия между парамагнитными центрами САВ, наличие которых неоднократно доказывалось Ф.Г. Унгером [11] и представителями его научной школы.

Таблица 3

Значения энергии межмолекулярного взаимодействия ряда надмолекулярных образований смолисто-асфальтеновых веществ различных уровней

Уровень структуры	Наименование структуры	Размеры дисперсных образований, нм		Расстояние между элементами, образующими структуру данного уровня (результаты атомно-силовой микроскопии), нм	Расчетные значения энергии межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль
		длина или диаметр	ширина		
1	Сферические мицеллы	2...5	–	–	500...850
2	Мицеллы в виде стержней» или везикул	10...15	4...5	–	100...150
3	Супермалые торы	40	15	–	45...55
4	Малые торы	100...150	50...60	40...60	20...35
5	Средние торы	200...400	100...150	100...170	8...16
6	Большие торы	1000...1500	300...500	300...450	4...5
7	Гофр или суперторы	3500...5000	1200...1600	800...1200	–

Анализ закономерности изменения полученных величин энергии межмолекулярных взаимодействий опять приводит нас к числу, близкому к значению e (основание натурального логарифма). Сопоставим последовательность значений (в кДж/моль) 4,5; 12,15; 32,8; 88,6; 239; 645 и данные, приведенные в последнем столбце таблицы 3. Только структуры 2 и 3 уровня выпадают из этого ряда. Однако «мистические» закономерности (о которых также говорилось ранее) могут развеяться, если предположить, что коэффициент пропорциональности непосредственно связан с расстоянием между взаимодействующими агрегатами САВ. Так, если предположить, что минимальное расстояние между двумя взаимодействующими сферическими мицеллами САВ (r) составляет 2,6...2,8 нм, то аналогичное расстояние между взаимодействующими структурами более высокого уровня будет составлять r^n , где n – номер уровня структуры. Тогда получается ряд значений (в нм): 2,7; 7,3; 19,7; 53,1; 143; 387; 1046, который полностью согласуется с результатами, полученными нами с помощью атомно-силовой микроскопии для структур уровней 4...7 (см. табл. 3). Если это предположение верно, то для структур уровня 7 (гофр или суперторы) энергия взаимодействия должна составлять порядка 1,5...1,9 кДж/моль.

Закключение. Обобщая все вышесказанное можно предложить следующую гипотезу строения нефтяных остатков и битумов. Нефть, нефтяные остатки, битумы и композиции на их основе чаще всего являются сложными гетерогенными полидисперсными системами [12, 13]. При определенных условиях они состоят из дисперсных частиц различной природы, покрытых адсорбционно-сольватными оболочками и распределенных в углеводородной дисперсионной среде. Возможные составы дисперсионной среды, дисперсной фазы и адсорбционно-сольватных оболочек дисперсных частиц, которые чаще всего могут присутствовать в битумсодержащих материалах, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Возможные составы отдельных частей битумсодержащих дисперсных систем [12]

№ п.п.	Тип дисперсной частицы	Преимущественный состав		
		дисперсная фаза (первичные дисперсные частицы)	адсорбционно-сольватная оболочка	дисперсионная среда
1	2	3	4	5
1.	Смолисто-асфальтеновый комплекс			
а)	при высоких температурах (не связанные между собой дисперсные частицы (малые, средние торы), распределенные хаотически в дисперсионной среде)	асфальтены и смолы	смолы, полициклические ароматические и гибридные углеводороды	парафинонафтен-вые, моно- и бициклические ароматические углеводороды
б)	при низких температурах (связанные между собой дисперсные частицы с иммобилизованной между ними дисперсионной средой)	асфальтены, смолы, и полициклические ароматические углеводороды	моно- и бициклические ароматические углеводороды	парафинонафтен-вые углеводороды

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5
2.	Твердые парафиновые углеводороды (при разных условиях могут или существовать в виде самостоятельных образований, или формировать фрактальную структуру, конкурирующую со смолисто-асфальтовыми комплексами)	высокомолекулярные алканы	низкомолекулярные алканы и моноциклические ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями	смолы, парафинонафтоновые и ароматические углеводороды
3	Полимербитумная композиция			
а)	полимер – типа эластомер (полярные и ароматические фрагменты эластомера частично вовлекаются в структуру смолисто-асфальтовых комплексов)	асфальтены, смолы, часть полярных и ароматических фрагментов эластомера	ароматические углеводороды и отдельные фрагменты эластомера	парафинонафтоновые и некоторые ароматические углеводороды
б)	полимер – типа термопласт (полимер образует в дисперсной системе свою пространственную структуру)	а) асфальтены и смолы; б) ассоциация молекул полимера	некоторые группы ароматических углеводородов	ароматические, парафинонафтоновые углеводороды
в)	набухшие полимеры (частицы полимера не растворяются в битуме, набухают и самостоятельно формируют свои дисперсные образования)	а) асфальтены и смолы; б) ассоциация молекул полимера и углеводородов нефтяного остатка	некоторые группы ароматических углеводородов	ароматические, парафинонафтоновые углеводороды
4.	Плотная минеральная частица в битуме	минеральная частица, асфальтены, смолы, ПАВ	смолы, полициклические ароматические углеводороды, асфальтены	парафинонафтоновые и некоторые ароматические углеводороды
5.	Пористая минеральная частица в битуме	минеральная частица с иммобилизованной в порах дисперсионной средой, асфальтены, смолы	смолы, полициклические ароматические углеводороды	парафинонафтоновые и некоторые ароматические углеводороды
6.	Пузырек газа в битуме	легкие углеводороды и газы окисления	окисляемые соединения	дисперсионная среда битума
7.	Битумная эмульсия (прямая)	битум	эмульгатор	водный раствор
8.	Доломитовая мука в дисперсионной среде битума	частицы карбонатов кальция и магния	соединения кислого характера	дисперсионная среда битума

Органические компоненты – твердые парафины и САВ при определенных условиях (концентрация, температура) агрегируются с образованием фрактальных структур, конкурирующих в занятии объема нефтяной системы. Основным элементом этих систем являются смолисто-асфальтоновые комплексы. Они в нефтяных остатках и битумах имеют фрактальное, многоуровневое, самоподобное строение. Свойства таких нефтяных систем зависят как от их состава и строения, так и от интенсивности и характера внешних воздействий (например, наличие некоторых количеств ПАВ и других веществ, определенная температура и скорость ее изменения при формировании системы, энергетические и физические воздействия и т.п.). В результате их действия происходит, с одной стороны, изменение состава и размеров адсорбционно-сольватного слоя, а с другой – агрегирование или дезагрегирование дисперсных частиц и обратимый переход некоторых компонентов системы из частиц в адсорбционно-сольватный слой, а из него в дисперсионную среду, и наоборот.

При содержании до 0,010...0,015 % масс САВ находятся в нефтяных системах в растворенном состоянии. Рост концентрации до 0,01...0,02 % масс приводит к мицеллообразованию. При этом в зависимости от некоторых факторов (наличие органических и неорганических веществ сильно кислого или щелочного характера) могут формироваться или обратные (полярные фрагменты обращены внутрь), или прямые (полярные фрагменты располагаются на поверхности) сферические мицеллы. Они имеют размеры 2...5 нм. В таких мицеллах энергия межмолекулярного взаимодействия составляет порядка 500...850 кДж/моль.

При дальнейшем увеличении содержания САВ (0,06...0,1 % масс) сферические мицеллы трансформируются в более сложную форму – везикулы или стержни, которым уже соответствует энергия межмолекулярного взаимодействия, равная 100...150 кДж/моль. В состав таких мицелл, имеющих размеры 10...15 нм (длина или диаметр) × 4...5 нм (толщина), входят не только молекулы асфальтенов, но частично и смолы. Помимо этого, за счет адсорбции и сольватации эти дисперсные образования покрыва-

ются адсорбционно-сольватным слоем, состоящим из молекул смол, полициклических ароматических и гибридных углеводов. Их количество зависит от состава и строения мицелл, а также от интенсивности и характера внешних воздействий.

Агрегирование мицелл в виде везикул или стержней осуществляется при концентрациях САВ 0,3...0,4 % масс. В результате этого образуются супермалые торы с диаметром около 40 и толщиной примерно 15 нм. Энергия взаимодействия мицелл в виде везикул или стержней в таких агрегатах составляет 45...55 кДж/моль. При агрегировании САВ часть компонентов системы, иммобилизованных между дисперсными частицами, вытесняется в дисперсионную среду, в результате чего вязкость системы падает.

Дальнейший рост концентрации САВ приводит (по аналогии с формированием супермалых торов) к возникновению торообразных агрегатов более высокого уровня: малые, затем средние, далее большие, суперторы. Размеры и энергия взаимодействия формирующих их дисперсных частиц на различных масштабных уровнях приведены в таблице 3.

При формировании так называемых гофровых структур в зависимости от свойств дисперсионной среды (в частности ее вязкости) могут образовываться или суперторы, или гофр. В некоторых случаях из-за диффузионных затруднений (например, при высоком индексе вязкости дисперсионной среды, значительной концентрации САВ или большой скорости охлаждения образца) упорядоченного агрегирования больших торов не происходит. В этом случае наблюдается формирование зернистой структуры, одна из разновидностей которой – дендритные образования.

Если будут созданы условия, то формирования в виде гофра и суперторов также могут взаимодействовать между собой. Результатом этого является возникновение структур типа «супергофр», имеющих длину до 150 мкм. Образование более крупных, чем супертор и супергофр, высокоупорядоченных агрегатов в нефтяных остатках и битумах нами пока не обнаружено.

Изменяя характер и интенсивность внешних воздействий, в том числе вводя компоненты с сильными кислотно-основными свойствами, можно управлять как процессами переработки рассматриваемых нефтяных систем, так и регулировать качественные характеристики готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pauli, A.T. Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts / A.T. Pauli, J.F. Branthaver, R.E. Robertson // Symposium on Oil and Resin Compatibility and Stability, Petroleum Division, American Chemical Society, San Diego, California, USA, 2001.
2. Masson, J.-F. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy / J.-F. Masson, V. Leblond, J. Margeson // Journal of Microscopy. – V. 211. – Pt. 1. – Jan. 2006. – P. 17 – 29.
3. Priyanto, S. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent / S. Priyanto, G. Ali Mansoori, A. Suwono // Chemical Engineering Science. – 2001. – № 56. – P. 6933 – 6939.
4. Фенелонов, В.Б. МММ без обмана или новое в биомеметике / В.Б. Фенелонов // Химия и жизнь. – 2001. – № 11. – С. 8 – 11.
5. Горобец, Б. Мировые константы π и e в основных законах физики и физиологии / Б. Горобец [Электронный ресурс]. – 2000. – Режим доступа: <http://www.mht.ru> (АУДИТОРИЯ № 3).
6. Yen, T.F. Structures and dynamics of asphaltenes / T.F. Yen. – New York: Plenum Press, 1998. – 450 p.
7. Куликов, Д.В. Физическая природа разрушения / Д.В. Куликов, Н.В. Мекалова, М.М. Закиричная: учеб. пособие для вузов / под общ. ред. И.Р. Кузеева. – Уфа: УГНТУ, 1999. – 396 с.
8. Ткачев, С.М. Взаимосвязь вязкости и структуры нефтяных битумов / С.М. Ткачев, Н.П. Суховило // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 10. – С. 158 – 163.
9. Куликов, Д.В. Структурная иерархия нефтяных пеков: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.В. Куликов. – Уфа: УГНТУ, 1998.
10. Воютский, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воютский. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
11. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах / Ф.Г. Унгер [и др.] // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181 – 197.
12. Ткачев, С.М. Новые взгляды на строение нефтяных битумов и композиций на их основе / С.М. Ткачев // Проблемы производства и применения битумов и композитов на битумной основе: материалы межотрасл. совещ., Саратов, 28 – 29 марта 2000 г. – Саратов, 2000. – Т. 2. – С. 123 – 132.
13. Ткачев, С.М. К вопросу о теории строения битумов и композиций на их основе / С.М. Ткачев // Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов: междунар. конф. – Минск: БЕЛСЕНС, 1999. – С. 43.

Поступила 29.06.2007