

Разработка ПНСТ на метод оценки  
распределения полимера в битумном  
вяжущем при помощи флуоресцентной  
микроскопии

Зам. Руководителя лаборатории битумных  
материалов

Харпаев Андрей Валерьевич



# Флуоресцентная микроскопия

Лаборатория АНО «НИИ ТСК»  
Комплекс анализа битумно-полимерных смесей на базе  
микроскопа БиОптик С-400



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# флуоресценция

С давних времен люди замечали, что некоторые вещества обладают особым свойством излучать свечение в течение того времени, пока они подвергаются освещению внешним источником света

- Это явление было впервые описано и изучено английским физиком Джоржем Стоксом в 1852 г – он же дал ему название в честь минерала Дербиширского плавикового шпата (флюорита) в котором он наблюдал флуоресценцию



# Правило Стокса-Ломмеля

Длина волны флуоресценции больше, чем длина волны возбуждающего света



Когда система (молекула или атом) поглощает энергию, она переходит в возбужденное состояние. Существует несколько возможностей для её возврата в основное состояние. Одним из них является излучение. Вследствие разных причин часть поглощенной энергии теряется в безызлучательных процессах. В результате этого испущенный фотон имеет меньшую энергию, и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный.

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)

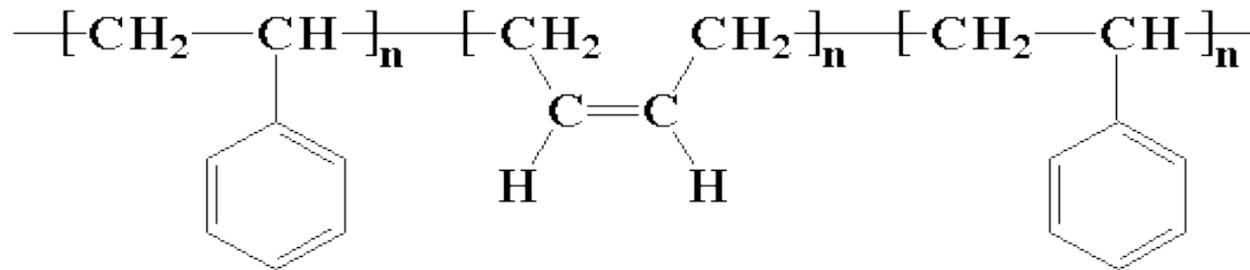


# Флуоресценция полимеров

- По способности поглощать возбуждающее облучение полимеры условно разделить на две группы: содержащие в структуре хромофорные группы с  **$\pi$ -электронами** (например ароматические ядра, карбонильные группы и тп.) и полимеры, в которых атомы связаны только простыми  $\sigma$ -связями.

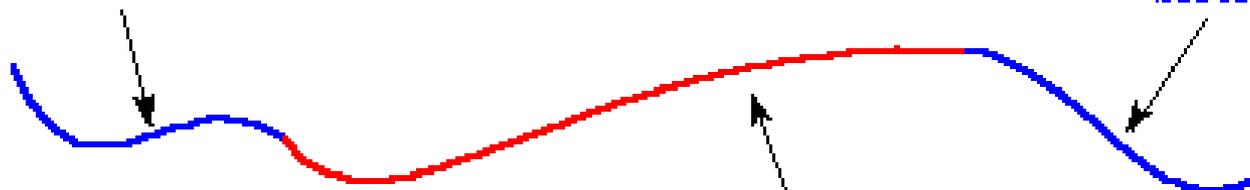
Полимеры с хромотоформными группами (способны самостоятельно флуоресцировать в длинноволновом диапазоне)	Полимеры без хромотоформных групп (неспособны к самостоятельной флуоресценции)
Полистирол Полибутадиен СБС Дифенилполиен Ароматические полимеры И др.	Полипропилен Полиэтилен Виниловые полимеры Политетрафторэтилен И др.

# Стирол-бутадиен-стирол (СБС)



polystyrene  
block

polystyrene  
block



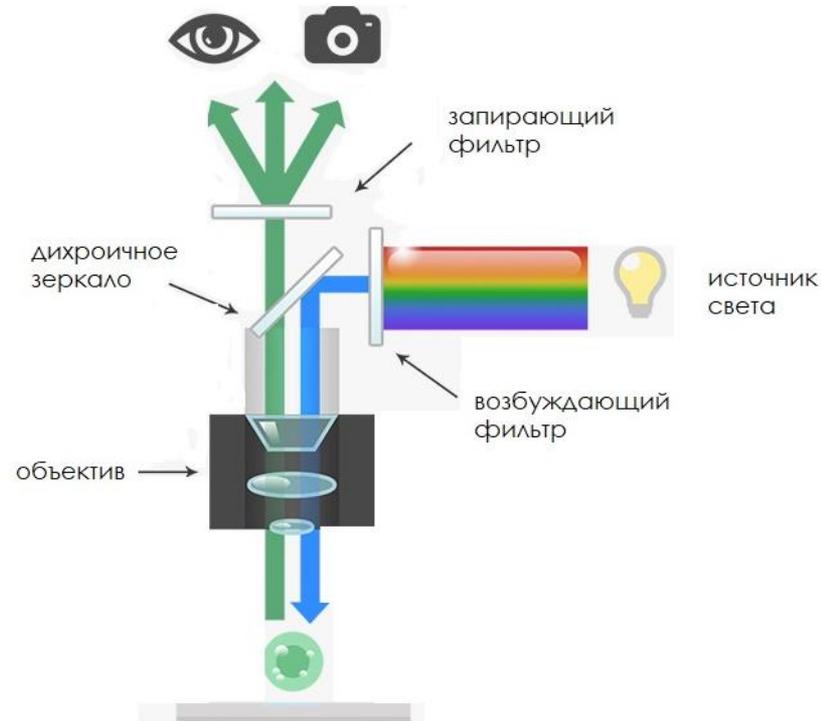
polybutadiene block

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Устройство Флуоресцентного микроскопа

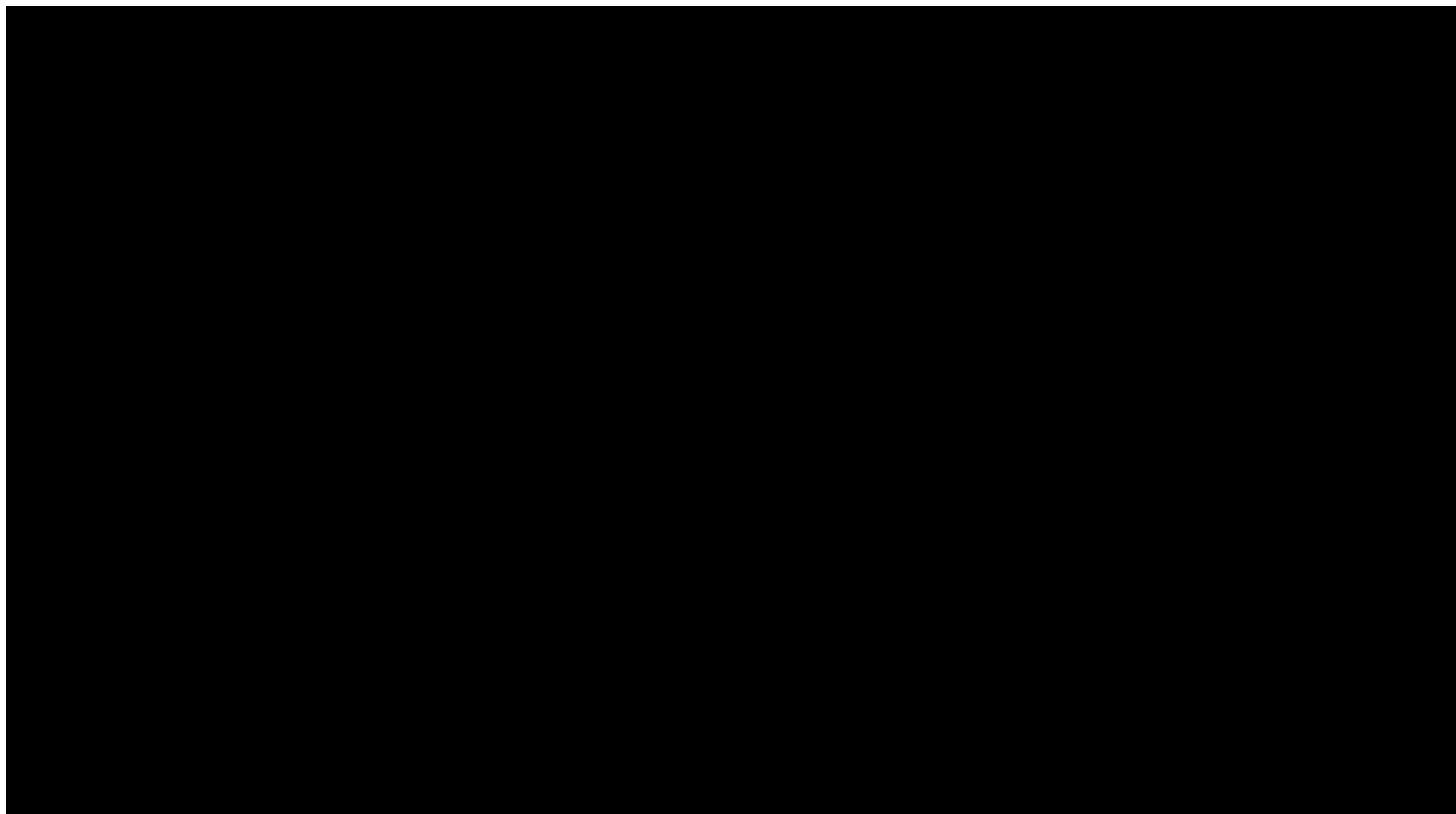


**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Устройство Флуоресцентного микроскопа

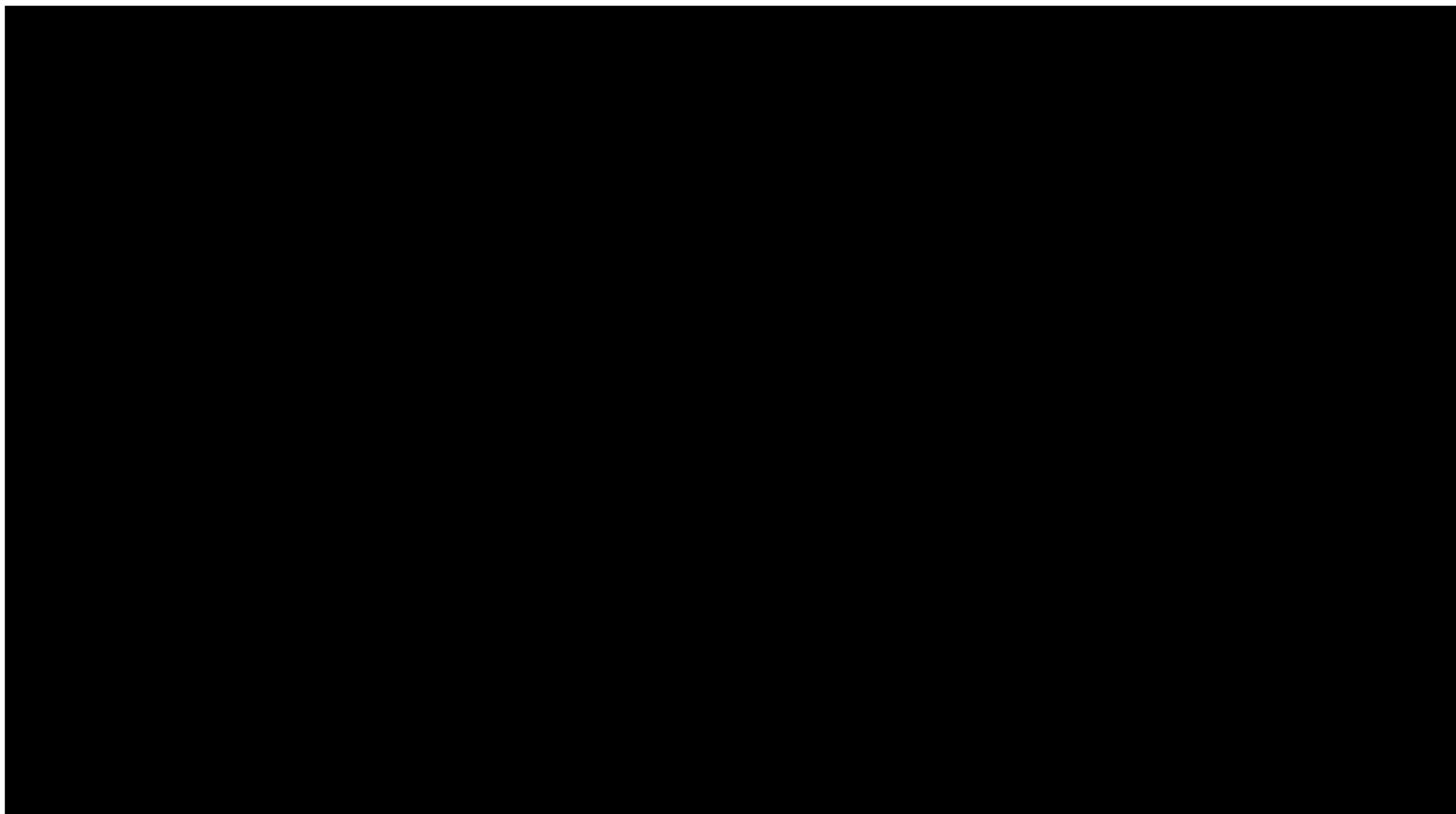


**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Оптический и флуоресцентный микроскоп



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# особенности флуоресцентного микроскопа

- Специализированные объективы. Объективы скорректированы для работы с флуоресценцией. Имеют маркировку «FLUAR» или «FLUOR»
- Цифровые камеры для флуоресценции должны быть оснащены **охлаждающим элементом Пельтье.**



# Подготовка образцов

Важно!

В любом измерении или исследовании достоверность получаемых результатов напрямую зависит от подготовки образцов

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Подготовка образцов

основное оборудование:

- Выпарительная чашка объемом прибл. 600 мл.
- Емкость из алюминиевой фольги диам. прибл. 70мм, высот. прибл. 35мм.
- Морозильник либо сосуд Дьюара с твердым диоксидом углерода
- Острый инструмент для скалывания образцов

# Подготовка образцов



Чашка выпарительная



Емкость  
из алюминиевой  
фольги



Песчаная баня с емкостью

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)

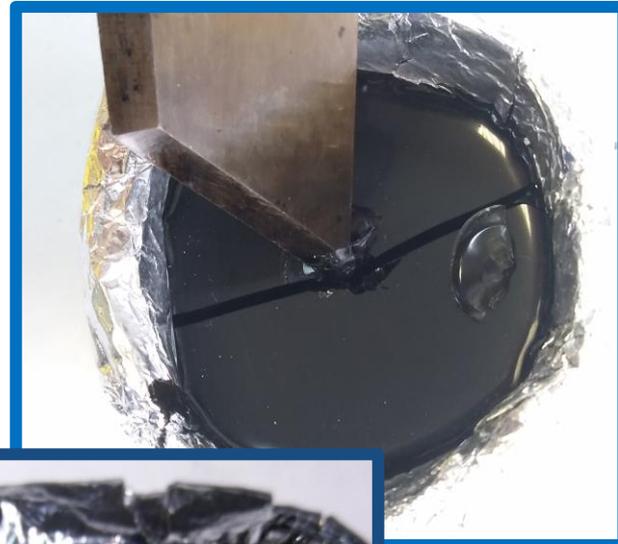


# Подготовка образцов

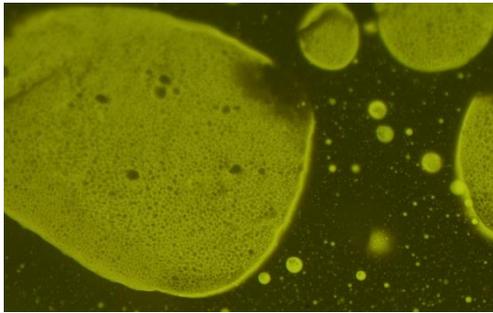
- Разогрев пробы при  $t \sim t(KuШ) + 100^{\circ}C$ . (Но не более  $200^{\circ}C$ )
- Перемешивание при этой температуре от 1 до 5 минут
- Заливка в форму из фольги, расположенную в песчаной бане
- Понижение температуры до комнатной
- Охлаждение ниже минус 20 (не менее 3 часов)

# Подготовка образцов

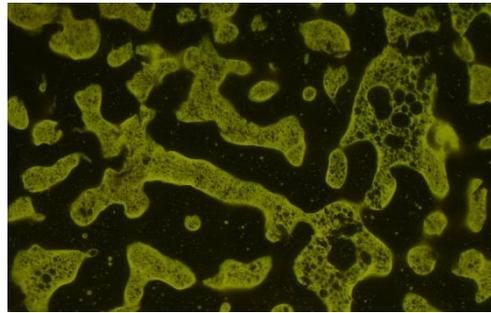
- Откалывают или срезают маленькие кусочки материала
- Размещают образец на предметном стекле
- Устанавливают покровное стекло



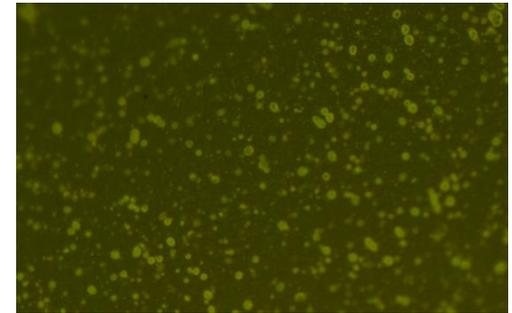
# Результаты исследования



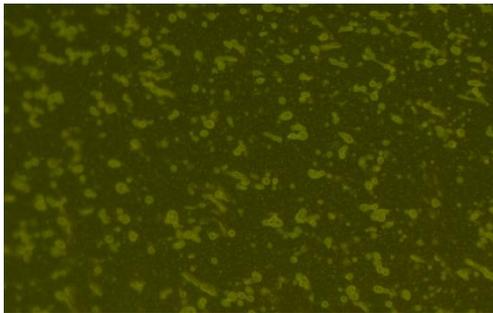
B/I/SL/R



P/I/SL/o



B/I/L/o



B/I/L/o



B/I//Lo



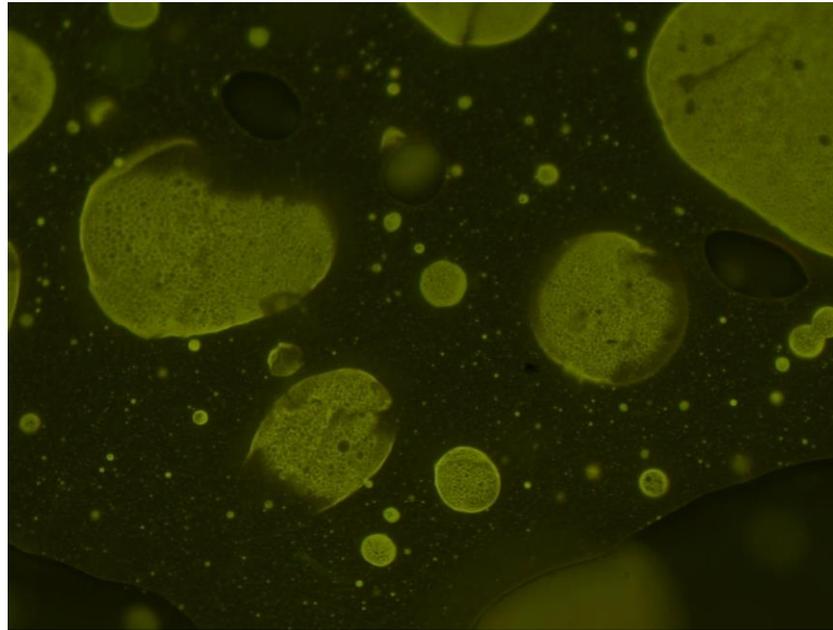
P/H/S/o

Результатом исследования может быть. Как сохраненное изображение, так и комбинация из букв обозначающая морфологию битумного вяжущего.

# Результаты исследования

обозначение морфологии образца	
Непрерывность фазы	<b>P</b> непрерывная полимерная фаза <b>B</b> непрерывная битумная фаза <b>X</b> обе фазы
Описание фазы	<b>H</b> гомогенно (однородно) <b>I</b> негомогенно (неоднородно)
Описание размера	<b>S</b> маленький (<10мкм) <b>M</b> средний (от10 до 100мкм) <b>L</b> большой (>100мкм)
Описание формы	<b>r</b> округлый <b>s</b> вытянутый <b>o</b> иной формы

# Результаты исследования



**B//SL/r**

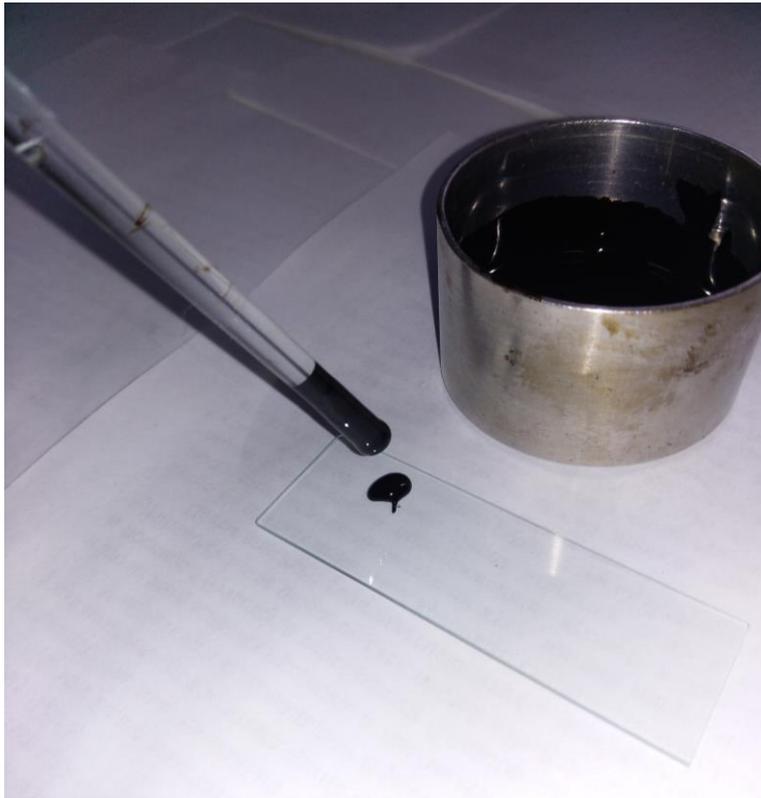
Непрерывная битумная фаза/не гомогенный/маленький; большой/округлая форма

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Влияние подготовки образцов



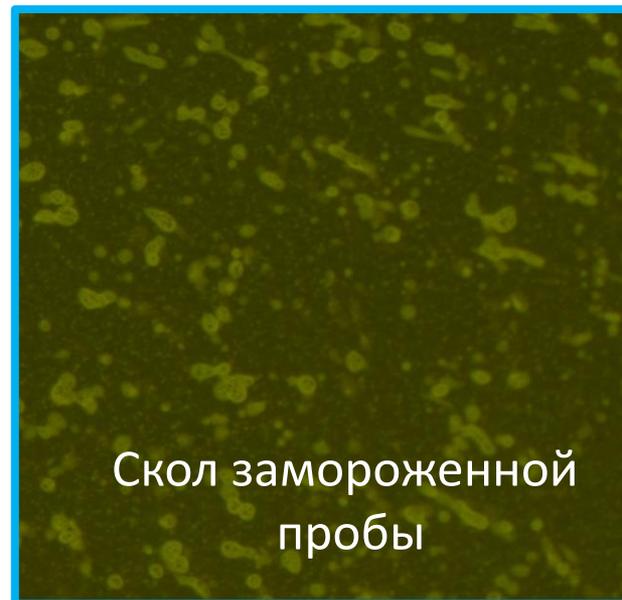
Методика подготовки образца  
путем нанесения капли  
горячего материала

Простота выполнения, НО  
Не моделирует условий  
технологического процесса  
и как следствие получение  
недостоверного результата

# Влияние подготовки образцов

Образец полимерно-битумного вяжущего ПБВ60 по  
ГОСТ Р 52056

под увеличением X200 подготовленный различными  
способами



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Влияние термоистории образца на распределение полимера и физические характеристики материала

Было подготовлено два образца одного вяжущего марки ПБВ60 по ГОСТ Р 52056 двумя различными способами

*Первый способ:*

материал разогрели в сушильном шкафу до температуры 130°C, перемешали в течение десяти секунд

*Второй способ:*

материал разогрели в сушильном шкафу до температуры 180°C, перемешали в течение трех минут

**Большая разница?**

**Давайте взглянем в микроскоп!!!**

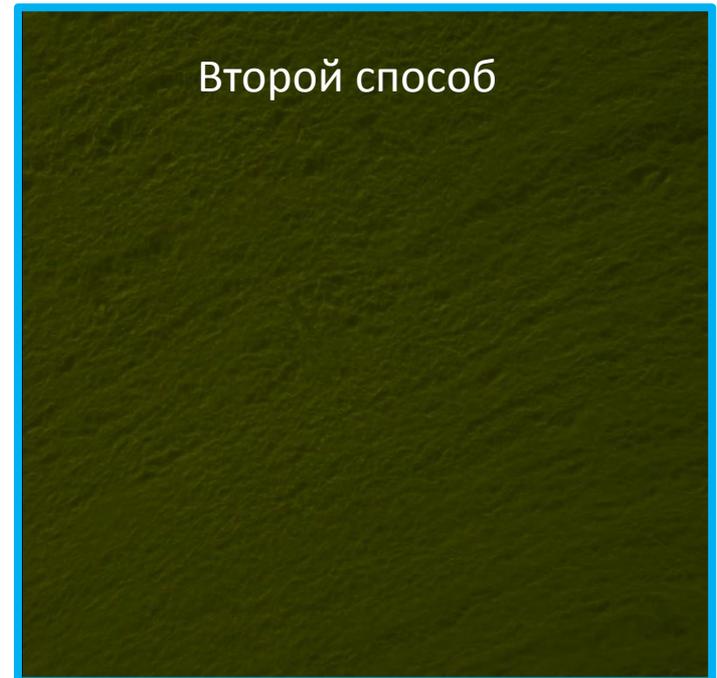
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Влияние термоистории образца на распределение полимера и физические характеристики материала

Один и тот же материал, но разные условия подготовки образцов  
ПБВ60 по ГОСТ Р 52056 увеличение X200



Разницу можно увидеть

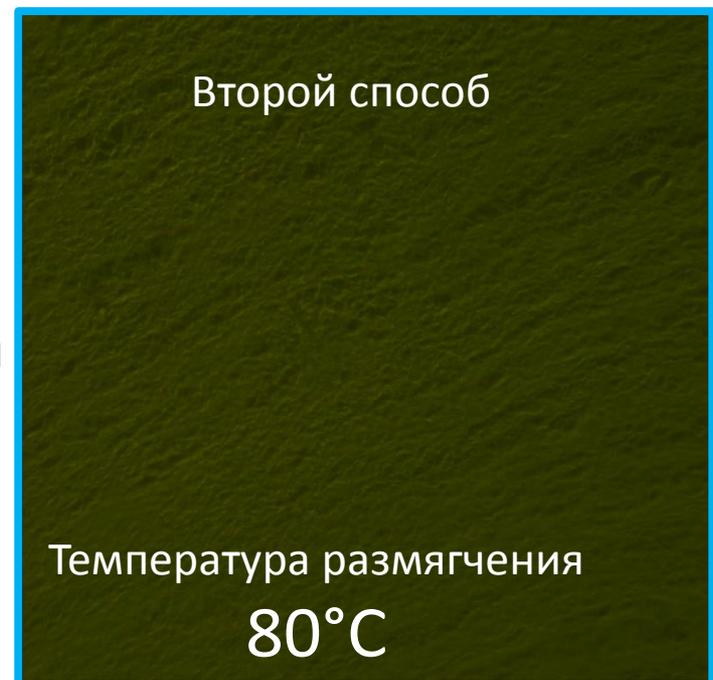
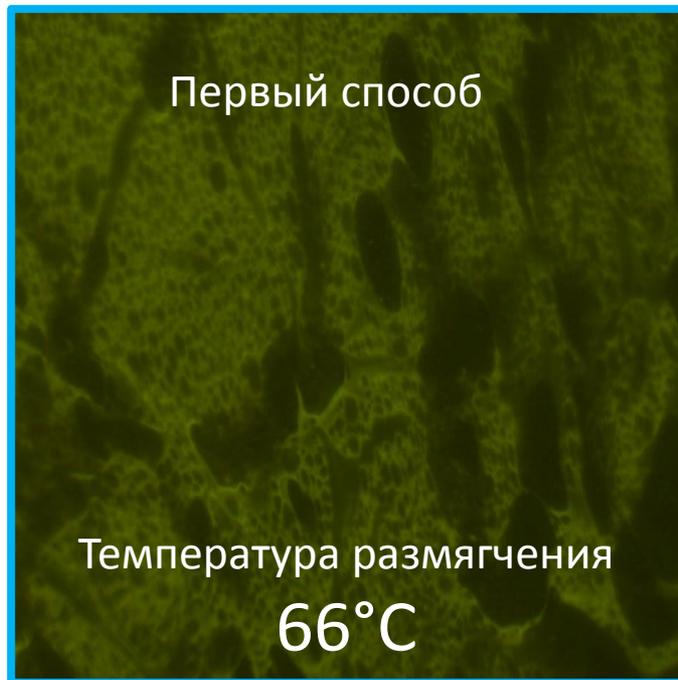
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Влияние термоистории образца на распределение полимера и физические характеристики материала

Один и тот же материал, но разные условия подготовки образцов ПБВ60 по ГОСТ Р 52056 увеличение X200



Разница  
14°C !!!

и измерить

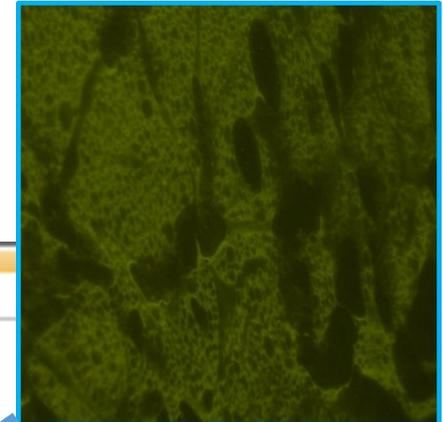
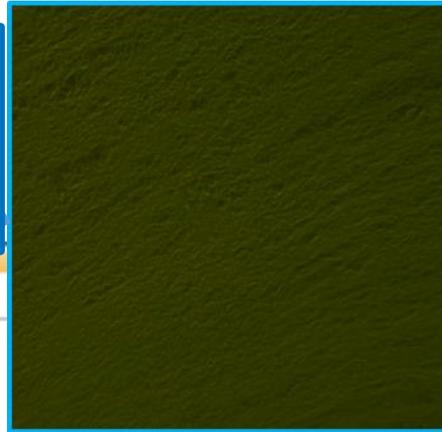
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)

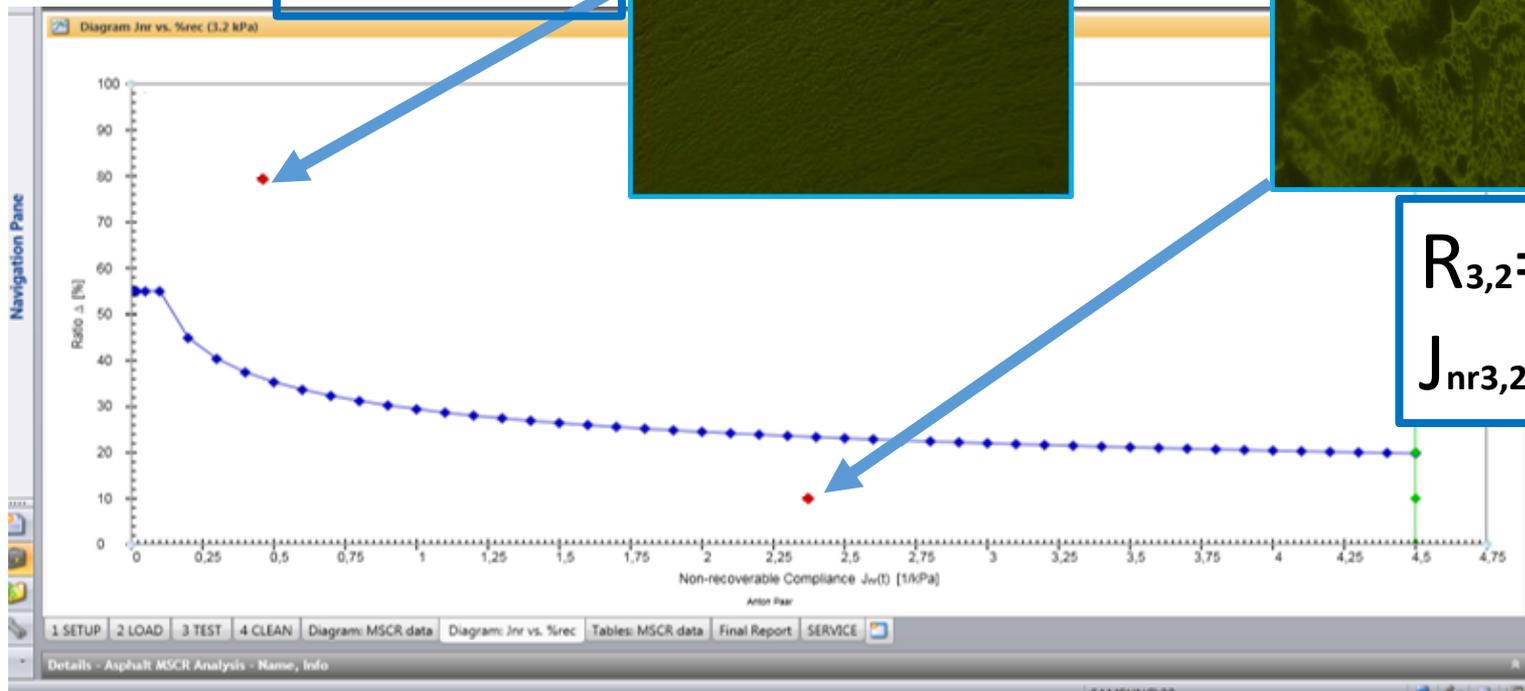


# Влияние термоистории образца на распределение полимера и физические характеристики материала

$R_{3,2}=79\%$   
 $J_{nr3,2}=0,46$



$R_{3,2}=13\%$   
 $J_{nr3,2}=2,36$



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



Стоит отметить, что флуоресцентная микроскопия не может дать окончательную оценку качества материала, но может дать важную информацию о параметрах, которые могут повлиять на конечное качество.

Спасибо за внимание!

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# Изменения в битумном вяжущем в процессе старения



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)



# а образцов



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРАНСПОРТНО-СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА**

[www.niitsk.ru](http://www.niitsk.ru)

