

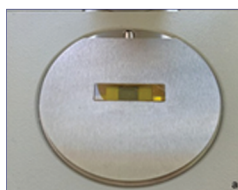


ПРИСТАВКИ ДЛЯ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРОВ ФТ-801/803

ПРИСТАВКИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ НПВО/НПВО-А/НПВО-АТ/МНПВО

Предназначены для экспресс-анализа жидких, пастообразных и твердых веществ, в том числе порошков с минимальными линейными размерами от 300 мкм.

Вещество прижимается (или наливается на призму – элемент НПВО) и снимается спектр приграничного слоя вещества, касающегося призмы. Высокое качество и повторяемость результатов достигается благодаря отсутствию влияния толщины образца на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Все приставки имеют встроенную видеокамеру для отображения измеряемой области на мониторе компьютера. Приставки используются для регистрации спектров поглощения растворов, суспензий, масел, цельных эластичных образцов (резиновых и полимерных фрагментов произвольной формы, лакокрасочных покрытий, частиц пластика и т. д.), порошков (наркотиков, фармпрепаратов, взрывчатых веществ), образцов в виде тонких пленок или волокон.



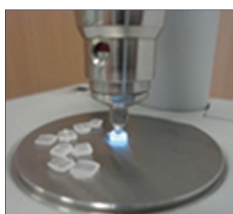
Элемент МНПВО
из селенида цинка



Приставка МНПВО



Приставка НПВО-А



Подогреваемый
элемент НПВО
с алмазом



Блок
термоконтроллера

Для анализа особо твердых и химически активных веществ применяют алмазный элемент, имеющий большой срок службы, приставки с алмазным элементом имеют дополнительно встроенный экран.

Для анализа веществ с высоким показателем преломления (черные резины и др.) применяют элемент из германия.

Для расширения возможностей метода НПВО имеется подогрев элемента из алмаза, с контроллером температуры до 220 °C.

В приставках используется быстросрабатывающее прижимное устройство с микрометрическим винтом для регулировки давления, что предохраняет элемент НПВО/МНПВО из селенида цинка от случайного повреждения.

Ко всем приставкам НПВО прилагается вкладыш с эталонным зеркалом для получения спектров зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца.

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МЕТОДОМ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ "СИМЕКС" ФТ-801

УДК 543.421/.424,
543.421/.422,
543.422.3-74
ВАК 02.00.02

Карстен О.И., Ежовская Т.Б. к.т.н., ООО НПФ "СИМЕКС", Новосибирск, simex@simex-ftir.ru

Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), или модифицированные битумы, широко применяются в российском дорожном строительстве. Модификация битума полимерными добавками позволяет значительно улучшить его эксплуатационные свойства: эластичность, износоустойчивость, сопротивляемость нагрузкам, морозостойкость и др. В статье предложен способ определения добавок в битумах при помощи ИК фурье-спектроскопии с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения.

Полимерно-битумные вяжущие, или модифицированные битумы, в настоящее время все шире используются в производстве асфальтов и асфальтобетонов. В современных условиях эксплуатации (высокая интенсивность движения, большие нагрузки на ось транспортных средств, применение шипованной резины) традиционные асфальты на нефтяных битумах не могут обеспечить долговечность верхних слоев дорожных покрытий. Развитие автомобильного транспорта требует усиливать сопротивление покрытий формированию необратимых деформаций при высоких температурах; трещиностойкость при низких отрицательных температурах; устойчивость против выкрашивания, шелушения и выбоин под действием воды и переменного замораживания-оттаивания; усталостную прочность.

Во всем мире, в том числе и в России, проводятся работы по повышению долговечности дорожных покрытий. Одно из направлений такой деятельности – модификация битума различными полимерными добавками с получением полимерно-битумных вяжущих. Они отличаются от битумов повышенными показателями когезии, теплоустойчивости, трещиностойкости, эластичности и устойчивости к старению. В качестве добавок обычно используются разнообразные органические полимеры: латексы, бутадиен-стирольные композиции SBS или SBR; пластомеры этилен-винилацетат EVA, этилен-метилакрилат ЕМА; полиэтилены высокой и низкой плотности.

Актуальна задача количественного анализа состава ПБВ, поскольку даже небольшое изменение содержания (3–6%) полимерной добавки в битуме существенно меняет его свойства. Помощником в определении добавок может стать классическая инфракрасная спектроскопия. Есть два обстоятельства, способствующие выбору именно этого метода анализа. Первое: полимеры являются органическими веще-

ствами с развитой структурой, которая хорошо определяется именно методами молекулярной спектроскопии. Второе: ИК-спектр битума, который химически представляет собой смесь предельных углеводородов, беден полосами поглощения, так как алифатические углеводороды состоят только из CH_2 - и CH_3 - групп, а это значит, что на фоне такого спектра будут хорошо заметны полосы добавок.

За рубежом разработаны и успешно применяются методы количественного анализа содержания модифицирующих добавок в битуме. Для примера рассмотрим стандарт [1]. Методика основана на измерении высот пиков в спектре поглощения исследуемого продукта, которые пропорциональны соответствующим концентрациям компонентов добавки. Измерения обеспечивают вполне надежные результаты, однако к методике есть претензии в части подготовки проб. Модифицированные битумы – плотные, почти твердые, чрезвычайно вязкие и липкие вещества черного цвета. При использовании метода пропускания для того, чтобы исследуемый образец был достаточно прозрачным для ИК-излучения, на подложку нужно нанести очень тонкий слой пробы, что не представляется возможным с учетом консистенции материала. Поэтому методика преподлагает нанесение на подложку битумного раствора с последующим высушиванием растворителя. Это довольно длительная процедура. Но главная неприятность состоит в том, что в качестве растворителя стандарт предписывает использование толуола. Толуол высоколетуч, токсичен и пожароопасен. Применение его в лабораториях требует использования средств индивидуальной защиты, специальных условий хранения и в обязательном порядке вытяжной вентиляции. В результате простой анализ становится долгим, громоздким и небезопасным для персонала. В то время как в рутинной лабораторной практике весьма

желательно использовать методики простые, быстрые и безопасные.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В сентябре 2021 года сотрудники новосибирской научно-производственной фирмы "СИМЕКС" – разработчика и производителя оборудования для ИК-спектроскопии – провели испытание альтернативного подхода к исследованию битумных вяжущих методом инфракрасной спектроскопии с целью исключить сложную и небезопасную процедуру пробоподготовки. Основным лабораторным оборудованием для этой работы послужил ИК-фурье-спектрометр "СИМЕКС" ФТ-801.

Вместо метода пропускания через тонкие слои осадка ПБВ на подложках был использован метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), при котором излучение взаимодействует только с прилегающим к кристаллу слоем вещества, фактически со слоем толщиной всего несколько десятков микрон. Высокое качество и повторяемость результатов в методе НПВО достигаются благодаря отсутствию влияния всей толщины образца на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Поэтому ПБВ можно без пробоподготовки наносить непосредственно на кристалл НПВО. В работе использовали приставки НПВО-АТ (с подогреваемым алмазом) и МНПВО трехкратного отражения с призмой из селенида цинка. При работе с приставкой НПВО-АТ маленькая порция (~1 мкл) легкоплавкого битума, нанесенная на кристалл НПВО, нагретый до 120° С, моментально становилась жидкой, после чего удаление пробы с кристалла уже не представляло проблемы – она легко смывалась тампоном с каплей бензина во время очистки прибора. Приставка МНПВО не имела подогрева, но ее использовали, чтобы оценить прирост чувствительности метода за счет многократных отражений в кристалле МНПВО.

На рис.1 представлен исследовательский комплекс для анализа ПБВ образцов, использованный в экспери-

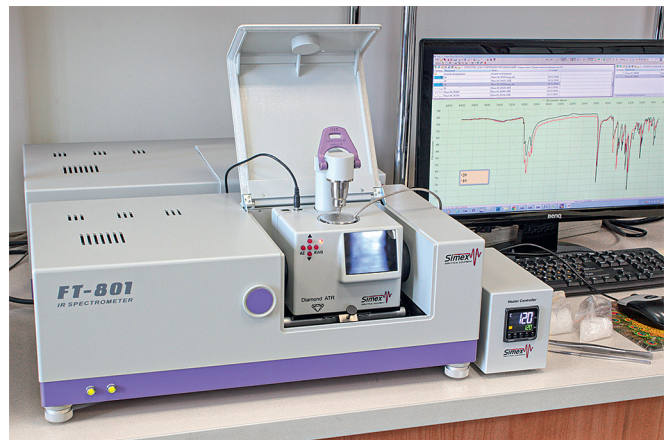


Рис.1. Приставка НПВО-АТ в кюветном отсеке спектрометра ФТ-801

менте: ИК фурье-спектрометр ФТ-801 с приставкой НПВО-АТ в кюветном отсеке. Съемная термоячейка с алмазным элементом НПВО установлена на верхней панели приставки. Справа от прибора расположен блок контроллера температуры.

На рис.2а показаны образцы полимерно-битумных вяжущих в контейнерах, использованные в эксперименте: модельные смеси битума с бутадиен-стирольной композицией SBS. На рис.2б показано, как выглядит порция образца, размещенная на алмазном кристалле НПВО. Для масштаба на снимке присутствует зубочистка с каплей битума. На рис.2в – вкладыш МНПВО с призмой из селенида цинка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Общий вид спектров, полученных на НПВО-АТ, приведен на рис.3. На нем показан спектр чистого битума (кривая красного цвета), спектр модифицирующей добавки (кривая зеленого цвета) и битума с добавлением модифицирующей добавки на основе бутадиен-стирольного сополи-

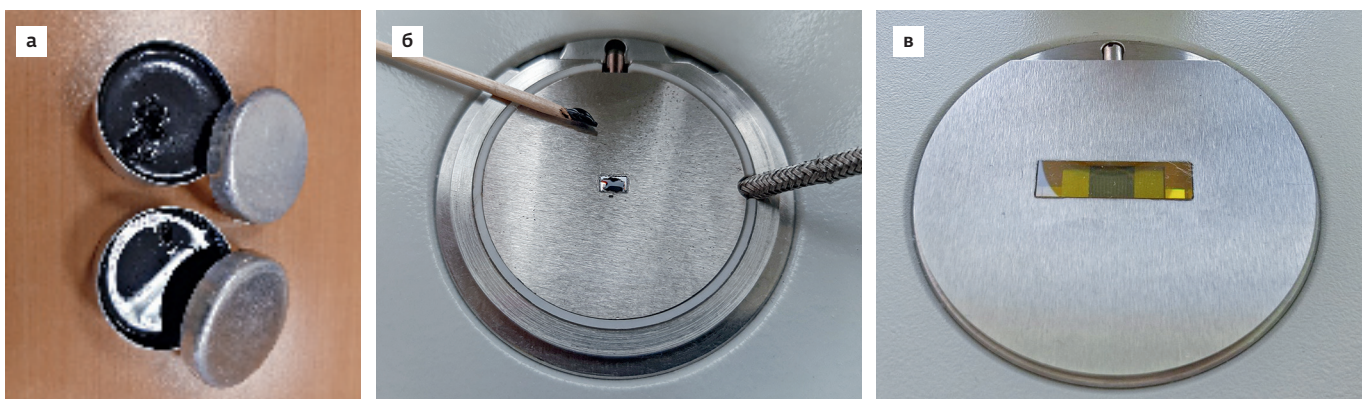


Рис.2. а – образцы модельных смесей битума в контейнерах, б – порция модельной смеси ПБВ, помещенная на кристалл НПВО, в – призма МНПВО

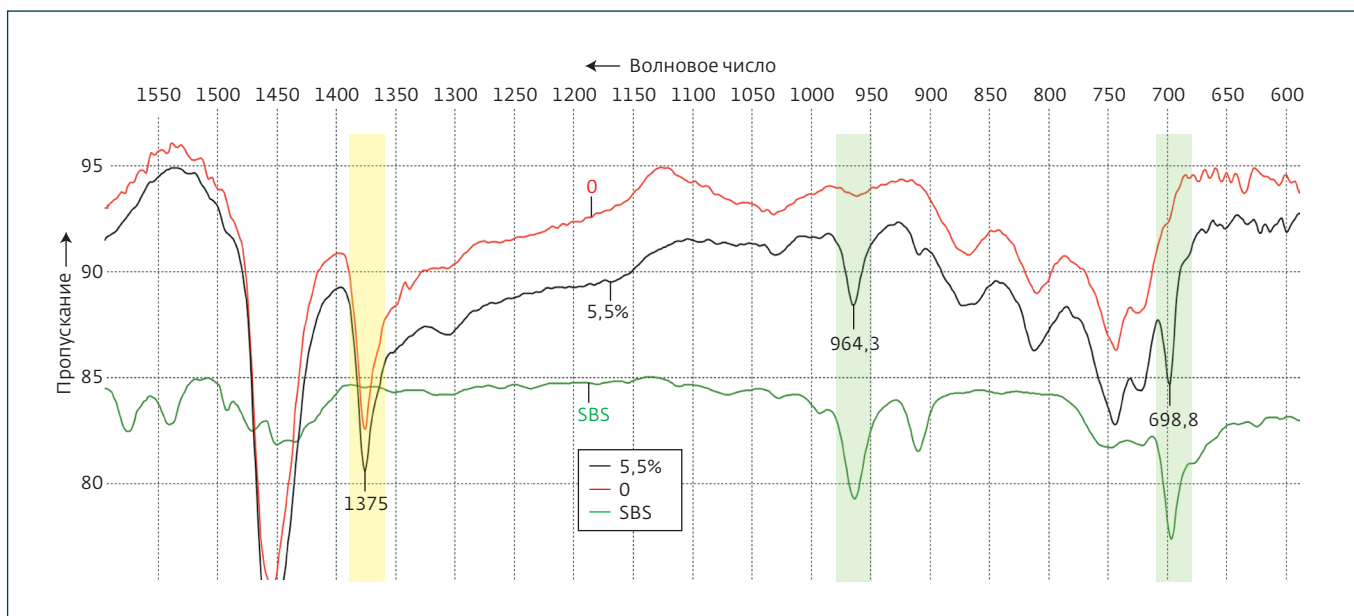


Рис.3. Общий вид спектров чистого битума (красный), добавки (зеленый) и битума с добавкой на основе бутадиен-стирольного сополимера в концентрации 5,5% (черный). Разноцветными полосами выделены диагностически значимые пики (см. пояснения в тексте). Спектры записаны на фурье-спектрометре ФТ-801 и приставке НПВО с алмазной термоячейкой

мера в концентрации 5,5 % (кривая черного цвета). Общее время регистрации спектра одного образца занимало не более одной минуты. Разноцветными полосами на рисунке обозначены диагностические пики. Желтым выделен пик 1375 см⁻¹, характерный для спектров предельных углеводов. Этот пик отсутствует в спектре добавки и исполь-

зуется как репер. Два пика (970±10) см⁻¹ и (700±10) см⁻¹, выделенные зеленым, являются индикаторами бутадиеновой и стирольной компонент-добавки соответственно. Для выяснения их количественного вклада нужно измерять высоты этих пиков. Программа управления спектрометром ZaiR 3.5 выполняет это автоматически.

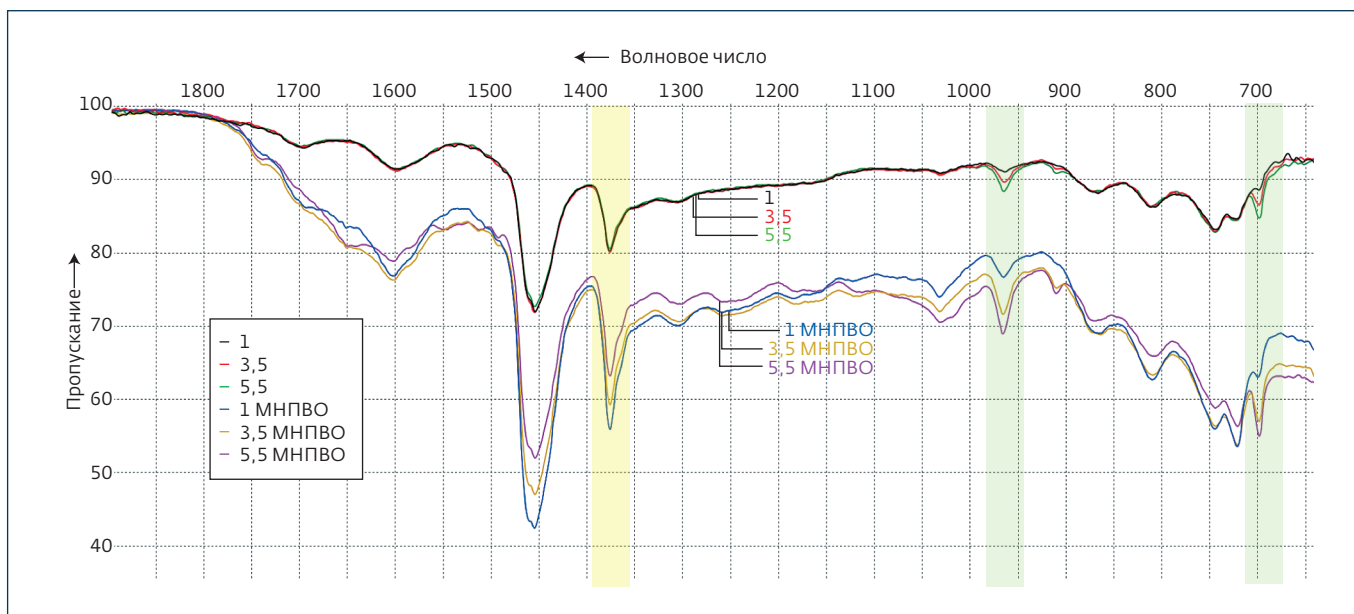


Рис.4. Диагностически значимые фрагменты спектров полимерно-битумных вяжущих с концентрациями добавки 1, 3,5 и 5,5%, снятые на приставках НПВО-АТ и МНПВО

Для количественных измерений на фурье-спектрометре, как на многих других приборах, необходимо предварительно откалибровать оборудование по спектрам эталонов с известными концентрациями. В качестве диагностических данных используются отношения высот пиков: $700 \text{ к } 1375 \text{ см}^{-1}$ для определения количества стирольного компонента и $970 \text{ к } 1375 \text{ см}^{-1}$ – бутадиенового. Общий процент содержания добавки вычисляется суммированием компонент [1].

Далее на приставке НПВО-АТ, а затем на приставке МНПВО, были записаны спектры модельных смесей ПБВ с концентрациями добавки на основе бутадиен-стирольного сополимера SBS: 1, 3,5 и 5,5%. Результаты показаны на рис.4.

Верхняя группа спектров снята на приставке НПВО-АТ, нижняя группа записана на приставке МНПВО. Эксперимент подтвердил, что, во-первых, с поверхности нагретого кристалла НПВО образец действительно очень легко удаляется. Во-вторых, интенсивности значимых для анализа полос при записи методом МНПВО намного больше, что очень важно для целей количественного анализа, так как относительная ошибка измерения снижается за счет увеличения интенсивности пика.

В данной постановке эксперимента нагрев образца на приставке МНПВО не производился, однако можно ожидать, что при его наличии воспроизводимость результатов будет лучше, чем в случае приставки однократного НПВО, поскольку для анализа на призме нужно брать на порядок большее количество образца, и это будет способствовать лучшему усреднению возможных неоднородностей смеси.

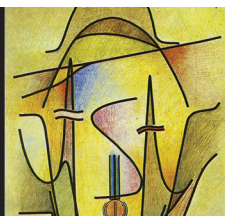
Таким образом, в поставленном эксперименте показана принципиальная возможность использования метода НПВО/МНПВО для определения полимерных добавок в модифицированных битумах. Этот метод позволяет исключить из техники анализа сложную и длительную процедуру пробоподготовки с растворением образцов в толуоле. Для реализации метода на практике мы считаем перспективным совмещение метода многократного нарушенного полного отражения и стабильного постоянного нагрева поверхности кристалла, на которую наносится битум, до температуры 120° C , что позволит существенно упростить процесс его очистки. Технически это означает разработку и изготовление приставки МНПВО с нагреваемым элементом, и это вполне реализуемо на производственной базе НПФ "СИМЕКС".

ЛИТЕРАТУРА.

1. Test method T521 Quantification of polymer modified binders using infrared spectrum
2. <https://roads-waterways.transport.nsw.gov.au/business-industry/partners-suppliers/documents/test-methods/t521.pdf>

РЕКЛАМА

RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES



11th International
FRUMKIN
SYMPOSIUM



OCTOBER | 18–21
2021 | Moscow
Russia, RAS

11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии, посвященный 125-летней годовщине со дня рождения А.Н.Фрумкина

18–21 октября 2021 года, Москва, Россия

ОРГАНИЗАТОРЫ: Отделение химии и материаловедения РАН, Министерство науки и высшего образования РФ, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, редакционная коллегия Russian Journal of Electrochemistry.

СЕКЦИИ

Фундаментальные аспекты электрохимии
Электрохимия материалов
Электрохимическое преобразование и накопление энергии
Биоэлектрохимия и биомедицинские приложения электрохимии

Электроанализ
Электрохимия ионно-проводящих сред
Электрохимические методы в ядерной химии: проблемы и решения
Электрохимическая коррозия и защита металлов
Студенческая секция

ЯЗЫК СИМПОЗИУМА: английский

Подробная информация на сайте: www.frumkinsymp.ru