

基于聚合物改性沥青的荧光显微镜样品制备方法研究

祁 聪^{1*}, 刘建伟¹, 张文慧¹, 王 贝¹, 魏 伟¹, 毕 飞^{2#}, 林江涛²

¹山东海韵沥青有限公司, 山东 滨州

²山东省交通科学研究院, 山东 济南

收稿日期: 2024年11月27日; 录用日期: 2024年12月23日; 发布日期: 2024年12月31日

摘 要

本研究针对聚合物改性沥青的荧光显微镜样品制备方法进行了系统研究。通过分析不同制备方法对改性沥青显微形态结构观测的影响, 比较了热滴沥青载玻片成型法和冷冻沥青成型折取断面法。研究发现, 加盖玻片的方法能够提高成像清晰度, 但加热载玻片底部会改变沥青相态。基于实验结果, 推荐采用载-盖法样本制作方法, 该方法操作简单、成像清晰, 且具有良好的观测重复性。最终确定的样本制作流程包括: 将加热的改性沥青浇注于载玻片上, 自由下落方式覆盖盖玻片, 室温冷却后进行观测。本研究为改性沥青的微观结构分析提供了标准化的样品制备方法。

关键词

聚合物改性沥青, 荧光显微观测, 样品制备, 显微形态结构

Study on the Preparation Method of Fluorescence Microscope Samples Based on Polymer-Modified Asphalt

Cong Qi^{1*}, Jianwei Liu¹, Wenhui Zhang¹, Bei Wang¹, Wei Wei¹, Fei Bi^{2#}, Jiangtao Lin²

¹Shandong Haiyun Asphalt Co., Ltd., Binzhou Shandong

²Shandong Transportation Research Institute, Jinan Shandong

Received: Nov. 27th, 2024; accepted: Dec. 23rd, 2024; published: Dec. 31st, 2024

Abstract

This study systematically investigates the preparation methods for fluorescence microscope samples

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 祁聪, 刘建伟, 张文慧, 王贝, 魏伟, 毕飞, 林江涛. 基于聚合物改性沥青的荧光显微镜样品制备方法研究[J]. 土木工程, 2024, 13(12): 2448-2456. DOI: 10.12677/hjce.2024.1312268

of polymer-modified asphalt. By analyzing the impact of different preparation methods on the microscopic morphological structure observation of modified asphalt, this research compares hot-drop asphalt slide formation and frozen asphalt formation fracture methods. It is found that the method of covering with a cover slip can improve image clarity, but heating the slide bottom can alter the phase state of asphalt. Based on experimental results, a cover-slip method for sample preparation is recommended, which is simple to operate, clear in imaging, and has good repeatability in observation. The finalized sample preparation process includes pouring heated modified asphalt onto a slide, covering it with a cover slip by free fall, and observing after cooling at room temperature. This study provides a standardized sample preparation method for the microscopic structure analysis of modified asphalt.

Keywords

Polymer-Modified Asphalt, Fluorescence Microscopy, Sample Preparation, Microscopic Morphological Structure

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

分析改性沥青的性能和机理时,显微结构分析技术至关重要。其中,荧光显微镜观察是一种重要的显微结构分析技术。这一技术基于聚合物改性剂与沥青在荧光蓝光激发下反射出不同色彩的特性,使得在荧光显微镜下能够清晰地区分聚合物和沥青的相态。通过这种方法,可以直观地观察到聚合物在沥青基质中的分布和形态。近年来,荧光显微技术在研究聚合物改性沥青的微观结构方面取得了显著进展,并被认为是评估此类材料相态结构的最为有效的工具。

荧光显微镜技术是一种利用紫外线或特定波长的蓝紫色单色光作为激发光源,照射样本并使其发出可见荧光的显微观察方法。这种技术通过显微镜的成像系统将荧光放大,以便进行观察。通常,我们依赖的是材料自身的荧光特性,也就是在紫外线照射下,材料自然发出的可见光。这项技术在显微分析领域中,尤其是在研究材料的微观结构和成分时,发挥着重要作用。

2. 荧光显微样品制备方法

目前,沥青检测方面多使用落射式荧光显微镜。其激发光源来自被检物体的上方,故对透明和非透明的被检物体都适用。这是荧光显微镜在沥青上显微检测的应用优势。一方面,沥青不透明,不能采用透射光源,即使采用透射光源,相应的沥青样品应该很薄,这种状态下,采用涂敷、切割制片都容易造成样品状态和组成分布的改变。另一方面,采用落射式光源,增大了检测制样的灵活度,既可以取沥青的任意断面检测,也可以在块体、薄膜表面进行检测。一般落射式荧光显微镜光路示意如图1所示。

获取荧光显微镜图像主要涉及两个关键步骤:样本制备和图像获取。图像获取方面,随着高分辨率摄像头和先进光电图像采集系统的不断进步,已经得到了有效的解决。只要配备有先进的硬件设施和掌握正确的拍摄技巧,就能拍摄出清晰且真实的高质图像。然而,对于样本制备这一环节,其影响因素尚未受到足够的关注和深入研究。

冯新军[1]、黄卫东[2]等直接将加热熔融的改性沥青滴在载玻片上,然后轻轻放上盖玻片将沥青压成薄的试样进行观察。樊亮[3]则是取少量改性沥青置于载玻片上,盖好盖玻片后加热使其均匀分布;康爱

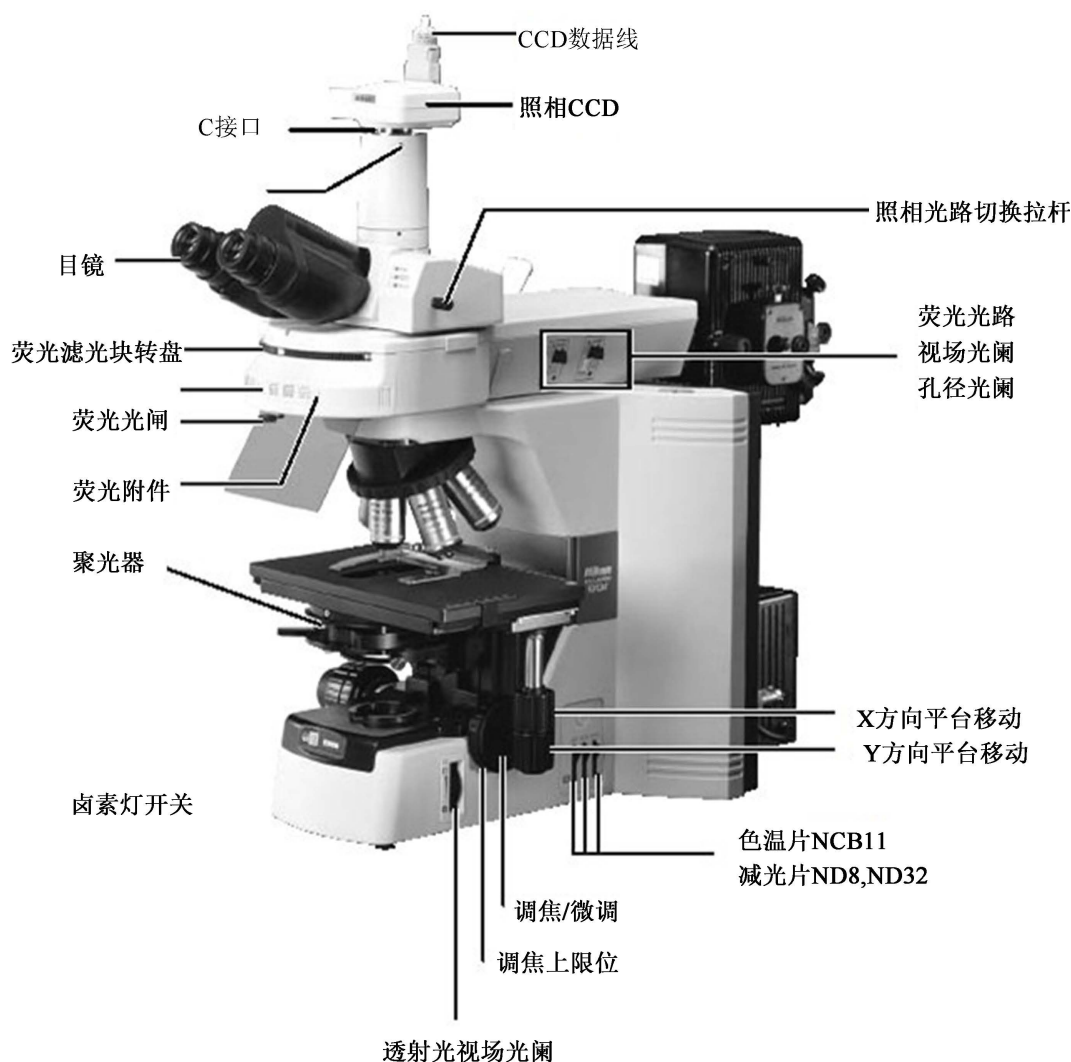


Figure 1. Fluorescence microscope and schematic diagram of microscopy
图 1. 荧光显微镜及显微示意图

红[4]认为,在制备切片时,只需将热熔的沥青直接滴在载玻片上,然后轻轻放上盖玻片,确保盖玻片水平即可。孔宪明[5]等采用冷冻法,在改性沥青混合过程中取样制作厚 3~5 mm 的片材,冷冻、折断,放在载玻片上直接观察断面图像;李军[6]将试样倒在类似瓶盖的容器中,冷却至室温,放入冰箱冷冻 1 h,取出冷冻的试样,掰断后取一较平整的断面,将试样放在物镜下进行观测;康爱红[7]教授等对荧光显微用于 SBS 改性沥青的观测进行了系统的研究,从制样方法、过程及图像处置等方法都进行了深入研究,对于样本制作过程进行了详细的描述并提出相关标准试验方法。

荧光显微技术在研究 SBS 改性沥青的相容性和性能方面取得了进展,但样本制备方法的不一致性和缺乏标准化影响了结果的准确性。本文归纳了两种样本制备技术:热滴沥青载玻片成型法和冷冻成型折取断面法,指出了它们各自的问题,如热滴法中加热和施压的不一致性,以及冷冻法中沥青脆性和变形问题。为了提高观测结果的准确性和重现性,本文计划通过实验探讨样本制备的影响因素,旨在建立一套科学的样本制备方法,为改性沥青的性能评估提供可靠的科学依据。

为对比上述几种制作方法,本文随机选取几种 SBS 改性沥青作为原材料,分别进行荧光显微样本的制作并进行观测。本次观测采用的荧光显微镜为 Leica DM2500,曝光时间统一为 2999.9 ms,蓝色激发光

源波长为 $400\text{ nm}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，观测倍数为 10×40 倍。

2.1. 冷冻折断法

按照欧盟 EN13632 标准(Bitumen and Bituminous Binders—Visualisation of polymer dispersion in polymer modified bitumen; German version EN 13632:2010)，采用荧光显微镜评价聚合物改性沥青的分散性，该方法的基本实验过程是：将铝盒放置于砂浴中，使沥青的温度与砂浴相同，浇注沥青于铝盒中，然后降温冷却；将样品放置于 -20°C 的温度中冷却 3 h，或者在保温真空瓶中使用固体二氧化碳进行冷却，时间为 10 min，然后使用切割工具将冷冻后变脆的沥青材料切割成小块进行观测，通过目测法进行改性剂分布状态的描述。我们进行了相关的尝试。

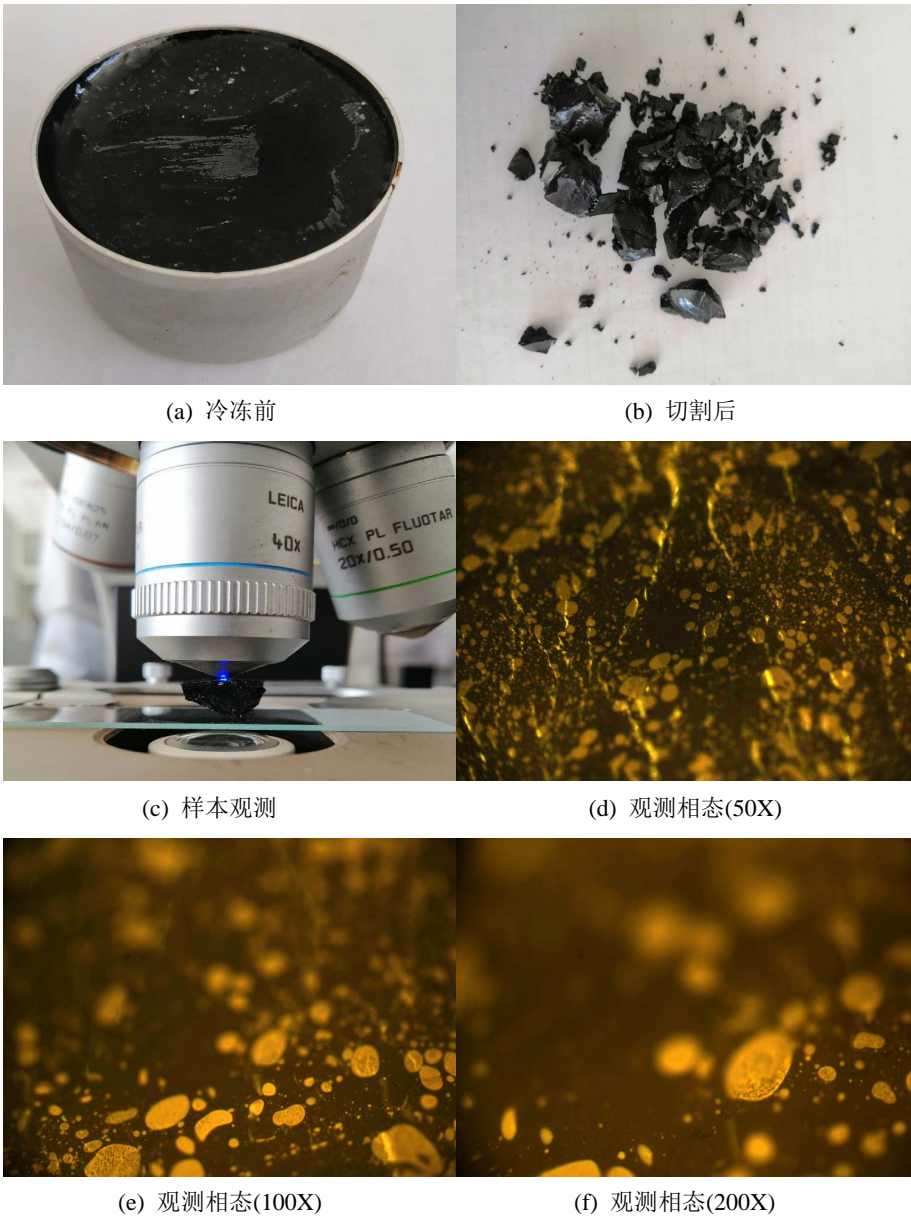


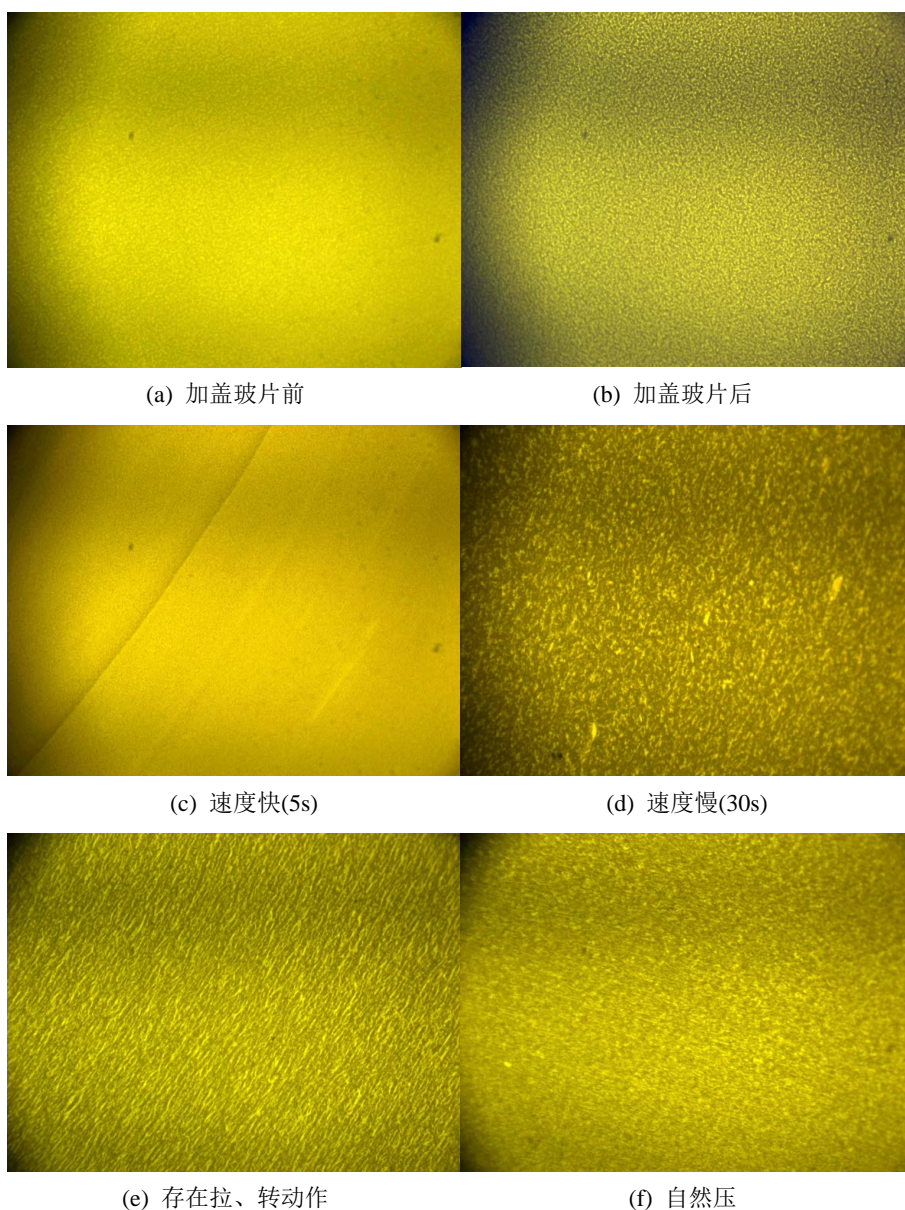
Figure 2. Observation process and results of asphalt by cold fracture method
图 2. 冷冻折断法观察沥青的过程及结果图

通过实测试验过程及图 2 看出,该方法成型的样品在低倍镜下,可以获取相对清晰的视野;但是在高倍镜成像状态下,成像不清晰,视野不完整;同时采用该方法最大的问题是试验过程繁琐,时间耗时较长,同时沥青变脆后,沥青的切割是难以进行控制的,切割面的平整度难以保证;沥青在室温切割时,温度上升快,由于粘弹性特点,更难以进行切割;由于沥青材料的温度敏感性和粘弹性特性,其切割表面在观察时的温度条件下很容易迅速发生形变,导致表面变得不平整。此外,将折断的样本保持水平并固定在显微镜的观测台上也是一个挑战,这增加了显微观测的难度。

2.2. 热滴载玻片法

该方法通常是将处于热熔的沥青直接浇注在载玻片上,有添加盖玻片、不添加盖玻片两种方式;而对于观测表面水平的调整也具有两种方式,即通过人为按压调整或通过加热载玻片底部调整。

1) 盖玻片对相态影响



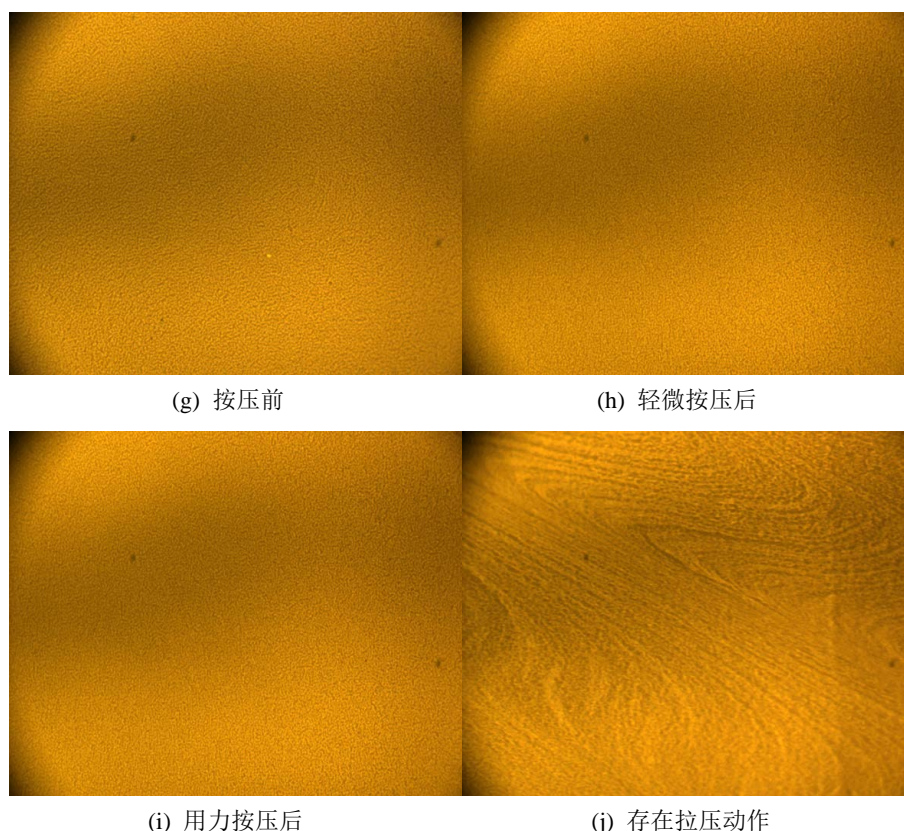


Figure 3. Fluorescence images showing the impact of cover slips on phase morphology

图 3. 盖玻片对相态影响的荧光图片

通过上述系列图表明, 盖玻片的添加与否对 SBS 改性沥青的相态具有明显影响; 首先, 添加盖玻片可以明显提高荧光显微镜的成像清晰度, 相态观测更清晰; 其次, 盖玻片盖片速度对相态产生一定影响。例图 3(c)、图 3(d)显示, 当盖片速度快(浇注样品后 5 s 内盖片)时, 相态呈现均匀状态; 当盖片速度慢(浇注样品后 30 s 内盖片)时, 相态呈现絮状形态, 此处同样说明, 温度对于相态的影响。

再次, 盖片的动作方式也会产生明显影响, 在现实操作中一般会存在三种类型的动作, 即拉、转及压; 若盖玻片在表面接触热沥青后, 操作人员存在拉、转等动作, 这样形成沥青在与盖玻片接触面发生滑动移动, 会造成相态呈现出丝状(线状)的形态, 见图 3(e); 采用按压方式对相态也会产生影响, 但是这种影响是可控的, 角度微调式的按压对相态基本无影响(见图 3(h)、图 3(i)), 这是因为添加盖玻片后, 盖玻片与沥青界面间已经进行了固定, 后期通过微调按压等手段, 沥青表面仍然附着于盖玻片表面维持该相态稳定不变; 当按压用力较大, 致使整个样本的制作厚度都发生了较大改变时, 这种按压会对相态产生影响(见图 3(j)), 应避免此类按压动作。

综上所述, 为保持改性沥青相态具备良好的观测重复性, 添加盖玻片时, 应当使用盖玻片自然下落的方式压在沥青样本上, 不应存在拉、转等使观测样本出现滑移的动作; 若盖玻片存在倾斜的现象, 可待沥青降至室温后, 通过轻轻按压的方式调整角度, 使观测面保持水平。

2) 底部加热对相态的影响

试验载玻片底部加热分为两种情形, 一种是添加盖玻片, 另外一种是不加盖玻片。该方法是通过加热载玻片的底部使沥青软化产生流动, 在沥青流动过程中进行角度调整, 使观测面平整以获取清晰的观测视野。针对上述方法, 我们对制备样本进行了相应的观测, 观测结果如图 4 所示:

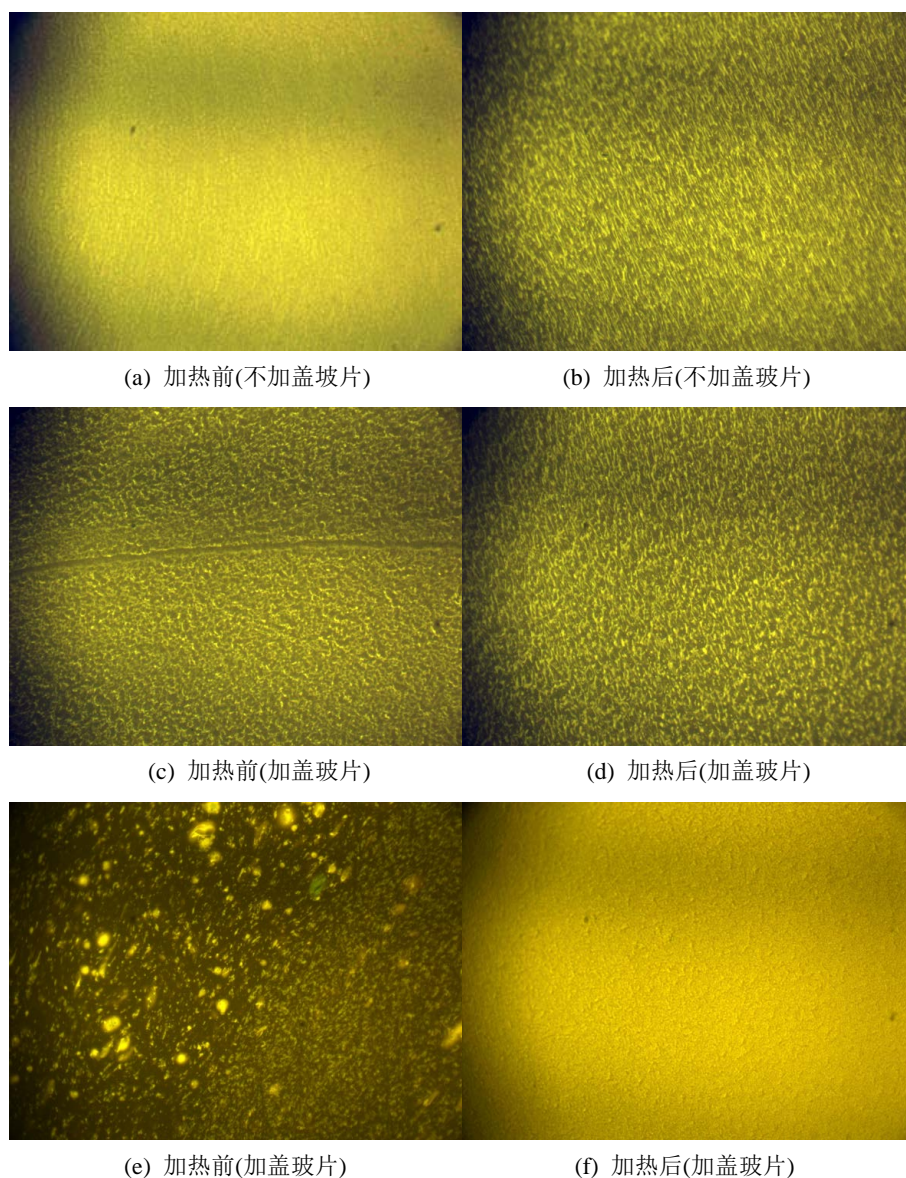
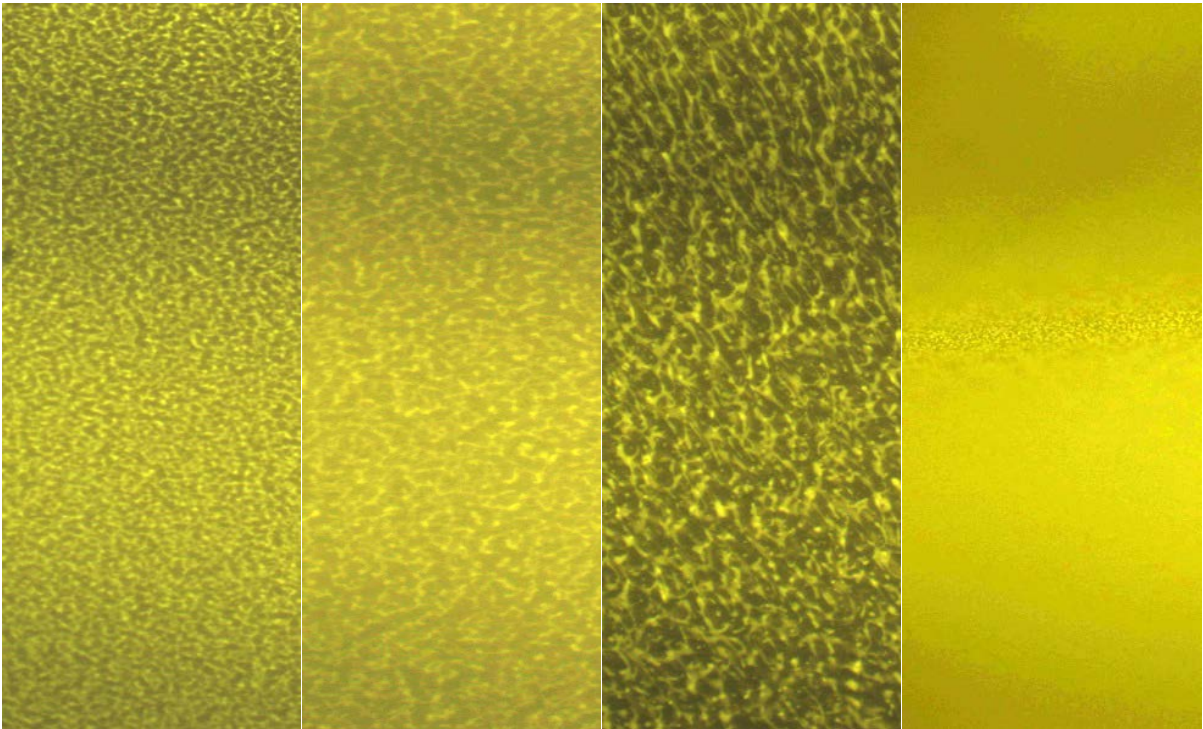


Figure 4. Fluorescence micrographs showing the impact of bottom heating on phase morphology
图 4. 底部加热对相态影响的荧光显微图

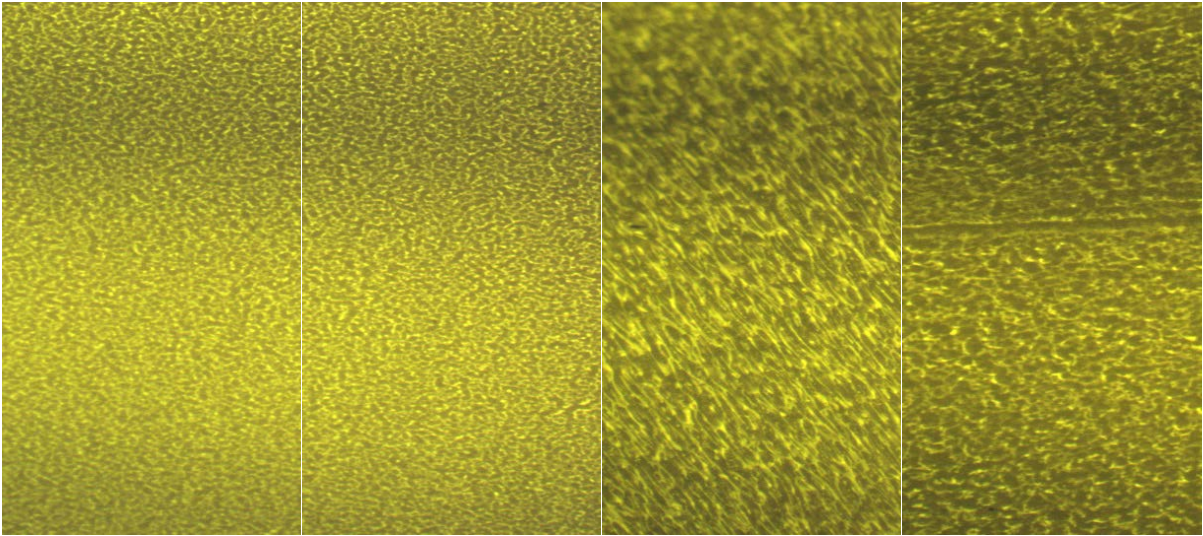
从上述结果来看, 无论是否添加盖玻片, 采用加热玻璃片底部的方式调整观测样本都会对 **SBS** 相态结构产生明显的影响。加热的本质是改变改性沥青的温度, 这表明温度变化会对 **SBS** 改性沥青的相态产生明显影响。

3. 样本制备方法选择

课题组将上述几种制备方法进行汇总分析, 结果见图 5(a)。结果显示, 方法 1、方法 3 制备样品的成像最为清晰, 其次为方法 2、方法 4, 这表明加盖玻片更有利于保证相态清晰。这是因为盖玻片可以保证观测面的平整, 而当不加盖玻片时, 由于沥青表面张力作用使样本表面不平整, 在高倍镜观测状态下易出现视野模糊等现象; 采用方法 4 时, 更难以保证折断面的平整性。考虑到成像清晰度及防止样品污染, 显然方法 1、方法 3 最为合适, 因此需要进一步对方法 1、方法 3 进行比选。



(1) 载 - 盖法(不加热) (2) 载玻片法 (3) 载 - 盖法(加热) (4) 折断法(无盖片)
(a) 不同成型方法相态(10×40 倍)



(1) 按压前 (2) 按压后 (3) 加热 1 (4) 加热 2
(b) 相态(10×40)

Figure 5. Fluorescence micrographs of asphalt with different molding methods and preparation techniques
图 5. 不同成型方法及制备方式的沥青荧光显微图

方法 1、方法 3 都是采用添加盖玻片的方式，其不同点是方法 1 是采用人为按压方式进行表面找平，方法 3 是通过酒精灯加热使沥青自主流动找平，图 5(b)是两种方式的相态对比情况；图 5(b)已经表明，冷却状态下人为按压盖玻片实际对沥青相态的影响较小；不同酒精灯加热状态下，沥青相态表现出明显不同，这表明采用方法 1 进行沥青样本制备更为稳定。同时，酒精灯加热对相态的影响其本质是温度对

相态的影响,即样本制作温度对相态是有影响的,而酒精灯加热对加热温度难以进行控制。

4. 分析与结论

本研究通过对比不同的荧光显微镜样品制备方法,发现载-盖法样本制作方法在操作上更为简便,成像清晰度高,且具有良好的观测重复性。该方法通过将加热的改性沥青浇注于载玻片上,利用自由下落方式覆盖盖玻片,并在室温冷却后进行观测,能够有效保持改性沥青的相态结构,为改性沥青微观结构分析提供了一种标准化的样品制备方法。

此外,实验结果表明,加盖玻片能够提高成像清晰度,但加热载玻片底部会改变沥青的相态,因此推荐采用不加热的载-盖法以保持样品的稳定性和可靠性。这一发现对于评估改性沥青的性能具有重要的科学意义和应用价值。

参考文献

- [1] 冯新军,郝培文. SBS 聚合物改性沥青热储存稳定性取样方法和评价指标[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2006, 3(2): 1-6.
- [2] 黄卫东,孙立军. 聚合物改性沥青显微结构及量化研究[J]. 公路交通科技, 2002, 19(3): 9-11.
- [3] 樊亮,马士杰,林江涛,王林. 荧光显微分析技术在沥青研究中的应用[J]. 公路工程, 2011, 36(6): 70-73.
- [4] 康爱红,张吴红,孙立军. 改性沥青荧光显微观测样本制备方法[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2012, 44(2): 154-158.
- [5] 孔宪明,余剑英. 热塑性弹性体 SBS 改性沥青的相容稳定性[C]//中国硅酸盐学会房建材料分会防水材料专业委员会. 全国第六次防水材料技术交流会论文集. 北京:中国硅酸盐学会, 2004: 4.
- [6] 李军. 聚合物改性沥青多相体系形成和稳定的研究[D]: [博士学位论文]. 青岛:中国石油大学(华东), 2008.
- [7] 康爱红,寇长江,刘轩宇. 基于数字图像分析技术的 SBS 改性沥青分散均匀性评价[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2014, 46(1): 172-176.