

文章编号:1671-8879(2019)03-0010-09

基于红外光谱分析的改性沥青 SBS 含量快速测定技术

罗 桑¹, 李 想², 田佳昊², 殷 俊²

(1. 东南大学 智能运输系统研究中心, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学 交通学院, 江苏 南京 210096)

摘 要:为研究改性沥青中 SBS 改性剂含量的快速测定技术, 基于红外光谱分析法, 采用 Bruker Alpha 红外光谱设备获得不同改性剂含量的 SBS 改性沥青红外光谱图, 利用 OPUS 处理软件测定 966、1 456、1 602、2 852、2 921 cm^{-1} 等特征吸收峰处的峰值面积与峰高值, 并建立上述特征参数与 SBS 改性剂含量关系的回归模型, 并对回归模型的准确性进行验证。同时, 为了进一步消除溴化钾压片厚度对试验结果的影响, 选用基质沥青的 2 个特征吸收峰 813、1 377 cm^{-1} , 采用吸光度比值的方法(SBS 改性剂的特征吸收峰参数与其和基质沥青的特征吸收峰参数之和的比值作为回归变量)进行回归分析。研究表明:966 cm^{-1} 特征峰为 SBS 改性剂中碳碳双键上碳氢键的专属弯曲振动峰, 与 SBS 含量之间具有高度的线性相关性; 无论是 813 还是 1 377 cm^{-1} , 采用特征吸收峰值面积均比峰高度值回归的精度更高, 而且 813 cm^{-1} 比 1 377 cm^{-1} 作为特征吸收峰的相关性更好; 最终选用 966 cm^{-1} 的峰值面积与其和 813 cm^{-1} 峰值面积之和的比值作为回归参数, 与 SBS 改性剂含量之间的回归精度高达 0.992 5, 检测结果误差仅为 0.1%。此外, 通过改变 SBS 改性沥青种类、改性剂类型和稳定剂类型, 验证该检测方法的适用性, 其相对误差同样可以控制在 5% 以内。研究结果可为实际工程中 SBS 改性沥青中 SBS 的含量快速、准确测定提供参考。

关键词:道路工程; SBS 含量; 红外光谱分析; 压片法; 快速检测

中图分类号: U414.75

文献标志码: A

DOI: 10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.03.002

Rapid detection of SBS content in modified asphalt based on infrared spectrum analysis

LUO Sang¹, LI Xiang², TIAN JIA-hao², YIN Jun²

(1. Intelligent Transportation System Research Center, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China;

2. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China)

Abstract: In order to study the rapid detection method of styrene-butadiene-styrene (SBS) modifier content in modified asphalt, infrared spectrograms of SBS modified asphalt with different modifier contents were obtained based on infrared spectrum analysis, using a Bruker Alpha infrared spectrometer. The peak areas and peak heights at 966, 1 456, 1 602, 2 852, 2 921 cm^{-1} were measured by OPUS software, and a regression model of the above characteristic parameters and SBS modifier content was also established, and the accuracy of the regression model was

收稿日期:2019-01-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51408125)

作者简介:罗 桑(1983-),男,江西景德镇人,副教授,博士研究生导师,E-mail:101011363@seu.edu.cn。

verified. In order to eliminate the influence of potassium bromide tablet thickness, two characteristic absorption peaks of matrix asphalt, i. e. , 813 and $1\,377\text{ cm}^{-1}$, were selected using the absorbance ratio (the ratio of the characteristic absorption peak parameters of the SBS modifier to the sum of the characteristic absorption peak parameters of matrix bitumen and SBS modifier) as regression variables. The results show that the characteristic peak of 966 cm^{-1} is the specific flexural vibration peak of the SBS modifier, and has a highly linear correlation with SBS content. For both $1\,377$ or 813 cm^{-1} , the regression precision of the peak area is higher than that of the peak height. The characteristic absorption peak of 813 cm^{-1} as the matrix bitumen is better than that of the $1\,377\text{ cm}^{-1}$ characteristic peak. Therefore, the ratio of the peak area of 966 cm^{-1} to the sum of peak area between 813 and 966 cm^{-1} is chosen as a regression parameter. The regression accuracy between the peak area and SBS modifier content is up to $0.992\,5$, and the error of the test results is approximately 0.1% . The applicability of this detection method is also verified by changing the types of SBS-modified asphalt, modifier, and stabilizer. The resulting relative error can also be controlled below 5% . The research results can provide a reference for the rapid and accurate determination of SBS content in SBS-modified asphalt in actual engineering practice. 12 tabs, 12 figs, 24 refs.

Key words: road engineering; SBS modifier content; infrared spectrum; tableting method; rapid detection

0 引言

SBS 改性沥青以其优良的路用性能得到广泛应用,相对而言对其的研究也是最广泛、最深入的。大部分研究者认为 SBS 改性剂对沥青的改善作用最好,可以同时改善沥青的高温性能和低温性能,并且还可以提高沥青混合料的抗疲劳开裂和水稳定性,所以这种改性沥青使用比例也最大^[1-2]。原有的 SBS 沥青质量控制技术是从 SBS 改性沥青原材料和生产工艺入手,通过严格筛选,层层把关,可以解决一些改性沥青质量控制问题。但是随着 SBS 改性沥青的高速发展,SBS 沥青质量控制技术会面临一些新问题新挑战,再加上中国改性沥青市场还不成熟,规范化程度不高,一些改性沥青供应商面对残酷激烈的市场竞争和不断上涨的 SBS 价格,采用降低 SBS 掺量的手段获取高额利润,这种做法不仅对道路工程质量产生严重危害,也会给国家带来经济损失。SBS 改性剂的含量是决定 SBS 改性沥青性能的关键参数,对改性沥青在道路应用过程中的路用性能起着决定性的影响。在通常的含量范围内,SBS 改性沥青的路用性能随着 SBS 改性剂掺量的增加而提高。虽然中国技术规范规定了改性沥青成品的技术性能,这些技术性能也确实随 SBS 掺量减少而降低,但低掺量时 SBS 性能损失完全可通过掺加化学稳定剂来弥补。在相关研究中曾发现,对于

4.6% 的 SBS 掺量(质量分数,下同),不加化学稳定剂时软化点为 $72\text{ }^{\circ}\text{C}$,而掺加 0.2% 、 0.4% 的某化学稳定剂时,软化点则升为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$;低温延度和动力黏度也有类似的规律^[3]。现阶段,中国公路行业还没有颁布统一的关于改性沥青 SBS 含量检测方法的试验标准,市场上缺乏有效、快速、准确的 SBS 改性剂含量检测手段^[4-5]。

目前,国内外学者主要从光学、化学以及有机物分子等领域提出了许多测量 SBS 改性剂含量的试验方法,但基于工程应用的复杂性,至今尚未得出一个统一的检测标准^[6-7]。傅里叶红外光谱(FTIR)测试的原理:当红外线照射试样时,波在一定能量水平下,不同原子和分子结构的能量吸收各不相同,吸收光谱的峰值和吸收带的波长可用于识别试样的成分。Wei 等利用 FTIR 和高效凝胶渗透色谱(HP-GPC)结合方式,利用 965 和 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 下吸收峰的比例估计改性剂的含量,并得出了聚合物改性剂含量线性回归模型^[8]。奥本大学的 Curtis 等利用 FT-IR 试验测量了沥青中聚合物的含量^[9],随后弗吉尼亚交通运输委员会的 Diefenderfer 也证实了 AASHTO T 302-05 中的 FTIR 可用来研究沥青中聚合物含量^[10]。2015 年浙江省颁布了基于红外光谱法测定改性沥青中 SBS 含量的地方标准,但标准中规定的试验方法需要耗时 $4\sim 6\text{ h}$,不适用于改性沥青 SBS 含量的快速检测^[11-12]。张争奇试验发现,

从失重温度和失重率 2 个参数精确计算出 SBS 的实际含量是比较困难的,仅能够利用热分析法对 SBS 含量进行定性判断^[13]。高光涛等利用化学分析法将 SBS 从沥青各组分中分离计算出 SBS 含量,该方法测量精度较高,且不受 SBS 含量的影响,但操作复杂、测量时间长、测量结果人为因素影响较大,不适合在工程现场进行快速检测^[14]。随着色谱仪精度的提升,SHRP 基于凝胶渗透色谱(GPC)的规格化色谱图发现,SBS 特征峰值面积与基质沥青特征峰值面积的比值与 SBS 含量成线性关系^[15]。Daly 等制定了一套 GPC 测试聚合物改性剂含量的标准流程,但是该方法尚未被美国大多数州的交通管理部门使用^[16]。SHRP 研究人员还通过核磁共振方法对掺量 1%、3%和 6%的 SBS 改性的 PG64-22 沥青进行测试,但其认为便携式核磁共振仪不可用于沥青中聚合物含量的测定^[17]。

为了实现实际工程中对 SBS 改性剂含量的快速、便捷、准确测定,本文基于红外光谱检测法提出了一种改性沥青 SBS 含量快速测定技术,通过不同特征峰的选取和线性回归方法的应用,最终使得测量精度可以控制在 0.1%以内,并通过改变沥青种类、改性剂类型和稳定剂类型,对检测方法的可靠性和适用性进行了验证。

1 试验部分

1.1 原材料

本文改性沥青由壳牌 70# 基质沥青、791-H 型 SBS 改性剂、芳香烃、稳定剂等原材料采用 PRIMIX 公司生产的小型高速剪切仪在室内实验室剪切制得,其中 SBS:稳定剂为 30:1~50:1,芳香烃为沥青质量的 1.4%,SBS 改性剂掺量按照外掺法计算。各项材料的性能指标测试参见《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011),其结果如表 1~表 4 所示。

选用 Bruker Alpha 红外光谱仪作为测试设备,并采用设备自带的 OPUS 软件对红外光谱图进行处理,相关原材料和仪器设备如图 1、图 2 所示。

1.2 基本原理

不同物质具有不同的分子结构,在受到红外光照射后,利用傅里叶变换红外光谱仪能够得到不同的谱带,可以实现对物质的定性分析^[18-19]。谱带的强度(峰值面积、峰高)与样品浓度呈正比,其中稳定性好、能够灵敏反映组分浓度的谱带又称为物质的特征谱带,通过测量特征谱带的强度,可以实现对物

表 1 壳牌 70# 基质沥青技术性能检测结果
Tab. 1 Technical performance test results of Shell 70# matrix bitumen

技术指标		检测结果	技术要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm		64.1	60~80
延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		>100	≥100
软化点(环球法)/℃		48.7	>47
针入度指数 PI		-0.81	-1.5~1.0
蜡含量/%		1.75	<2.2
溶解度/%		99.6	≥99.5
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)		1.010	
旋转薄膜老化(RT-FOT)后	质量变化/%	0.19	-0.8~0.8
	针入度比/%	64	>54

表 2 791-H 型 SBS 改性剂技术性能检测结果
Tab. 2 Technical performance test results of 791-H SBS modifier

技术指标	检测结果
结构类型	线形
嵌段比	30:70
挥发分含量/%	0.5
灰分含量/%	0.2
300%定伸应力/MPa	2.0
拉伸强度/MPa	18
扯断伸长率/%	750
扯断永久变形/%	30
邵氏硬度	75
熔体流动速率/(g·10 min ⁻¹)	1.5

表 3 芳香烃技术性能检测结果
Tab. 3 Technical performance test results of aromatic

技术指标	检测结果	技术要求
馏程范围/℃	138.2	137.5~141.5
密度(20 ℃)/(g·cm ⁻³)	0.866	0.86~0.87
总含硫量/(mg·kg ⁻¹)	2.2	≤3
中性试验	中性	

表 4 稳定剂技术性能检测结果
Tab. 4 Technical performance test results of stabilizer

技术指标	检测结果	技术要求
外观	黄色片状固体	
金属含量/%	27.2	27~28
水分含量/%	0.32	<0.5
相对密度	1.9	

质的定量分析^[20-21]。SBS 改性剂与基质沥青 2 种物质热力学不相容,可以通过测定改性沥青的红外光谱图实现对 SBS 改性剂的定性分析与定量分析。

1.3 特征谱带的选取

在实验室按外掺法制备 2%、3%、4%、5%和 6% SBS 掺量的改性沥青标样,用红外光谱设备得到不同 SBS 掺量下改性沥青样品的红外光谱图,选

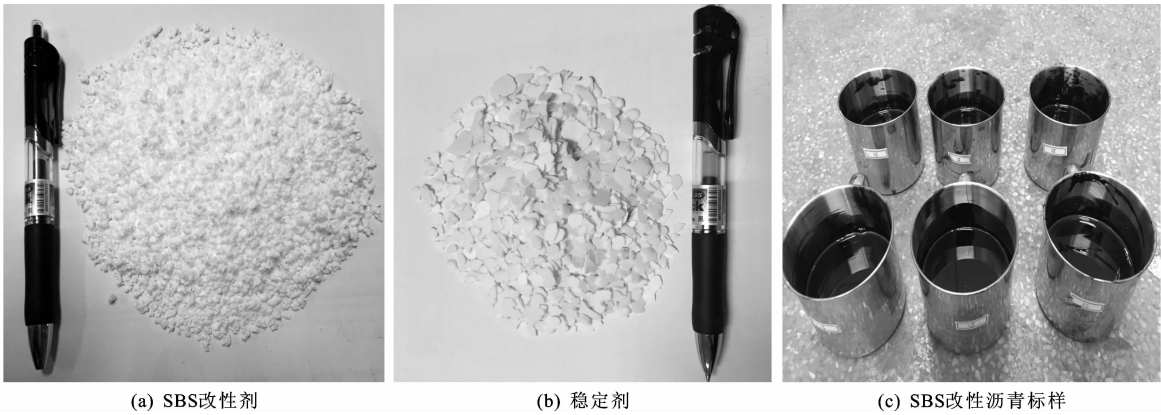


图 1 试验原材料及 SBS 改性沥青标样

Fig. 1 Raw materials and SBS modified asphalt samples

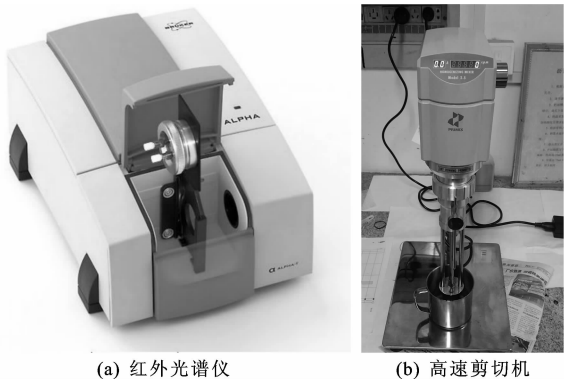


图 2 试验设备

Fig. 2 Test equipments

取红外光谱图中强度较高的谱带,用 OPUS 软件测量特征谱带处的吸收峰 Q 的峰值面积和峰高,并分析这些特征参数随 SBS 掺量的变化。由于峰值面积和峰高的结果类似,因此,本文中只给出了峰值面积的检测结果,如图 3、图 4 所示。

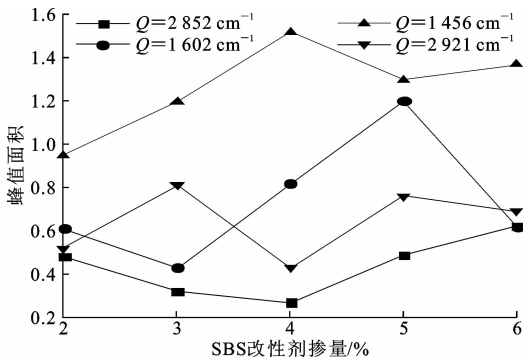


图 3 不同 SBS 改性剂掺量下特征峰值面积曲线

Fig. 3 Curves of characteristic peak area change with different SBS contents

由图 3 可以看出,1 456、2 852、1 602、2 921 cm^{-1} 处峰值面积变化与 SBS 含量不存在线形关系,这是因其均为基质沥青与 SBS 改性剂的重迭谱带,

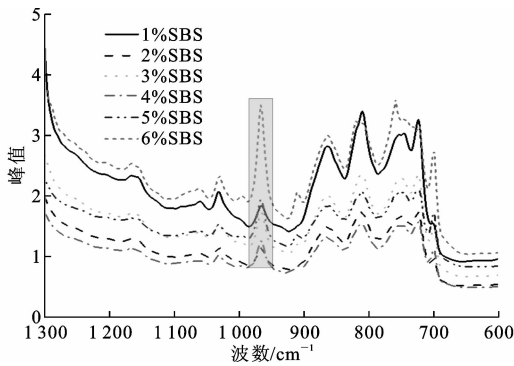


图 4 不同 SBS 掺量下 966 cm^{-1} 处红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra at 966 cm^{-1} with different SBS contents

不具有特征性。 966 cm^{-1} 处的红外吸收峰能较清楚地反映改性沥青中 SBS 改性剂的浓度变化,同时结合已有研究成果^[22-23]可知, 966 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 SBS 改性剂的专属吸收峰,并且不受基质沥青等物质干扰,因此本文选取 966 cm^{-1} 作为 SBS 改性剂的参考特征吸收峰。根据文献^[22]和文献^[24]的研究成果,选取 $1\,377$ 、 813 cm^{-1} 作为基质沥青的参考特征吸收峰。

1.4 SBS 改性剂含量检测方法

为了得到物质的红外光谱图,必须采用合适的方法制备样品。常规的方法有薄膜法、卤化物压片法、溶液法、裂解法等。其中,薄膜法是采用溶液铸膜、热压成膜等方法将待测物质制成薄膜样品进行测试;溶液法是用四氯化碳等红外吸收少的溶剂将样品稀释后再进行测试;卤化物压片法(常用的是溴化钾)是将样品与在中红外区透明的卤化物一起研磨成粉末,充分混合,再用模具压成一个薄片进行测试^[12]。浙江省地方标准中的窗片法是基于溶液法与压片法的基本原理,把改性沥青用四氯化碳溶解后,滴于溴化钾窗片上,待四氯化碳挥发后测试样品

的红外光谱图^[11]。该方法存在以下问题:溴化钾窗片成本高,为了便于将样品从窗片上擦除实现重复利用,不能直接涂抹改性沥青,需要借助四氯化碳对改性沥青进行稀释,但 2 种物质充分溶解耗时过长,且四氯化碳溶液难以挥发干净,残留的四氯化碳溶液会影响测试精度。

为了解决上述问题,本文提出一种新的测试方法,即采用溴化钾压片法,实现 SBS 改性沥青中改性剂含量快速准确检测的要求。试验过程分为准备阶段与测试阶段,准备阶段即溴化钾压片的制备过程,如图 5 所示。首先取少许溴化钾晶片置于玛瑙研磨器内研磨至粉末状,将粉末加入模具,将装好的模具放在压片机上,用 20 MPa 的压力进行压片得到所需的溴化钾压片,制备好的压片需要放置于干燥瓶中备用。

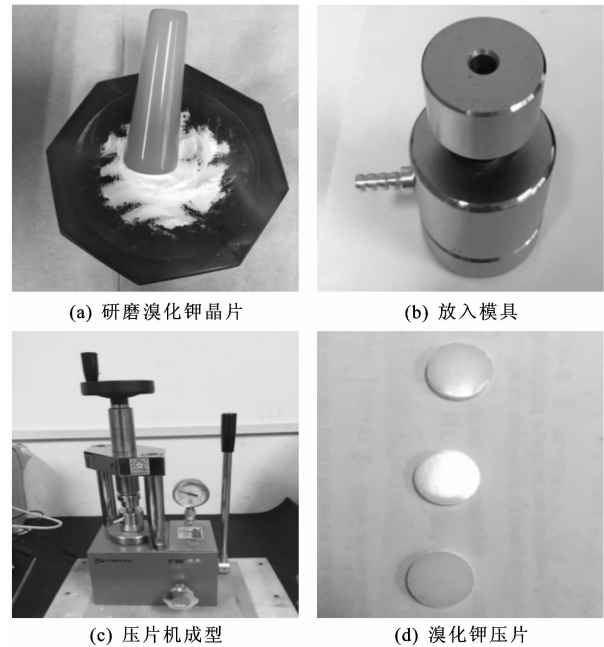


图 5 溴化钾压片制备

Fig. 5 Preparation of potassium bromide tablets

取出制备好的溴化钾压片,进行 SBS 改性沥青 SBS 改性剂的含量检测。将 SBS 改性沥青标样在恒温烘箱中加热至 160 ℃~180 ℃,用玻璃棒充分搅拌,待标样呈均匀流动、黏稠液体状时,将沥青(约 1 滴)涂抹于压片上,涂抹完成后,用镊子将压片放入磁性薄膜夹具内,然后放入红外光谱仪中测试样品的红外光谱图。

溴化钾压片法中所用压片由溴化钾晶片研磨压实制得,降低了成本,可以实现溴化钾压片使用的一次性,无需将沥青溶解于四氯化碳溶液,提高了试验的精度,同时缩短了试验时间,前期准备完成后可直

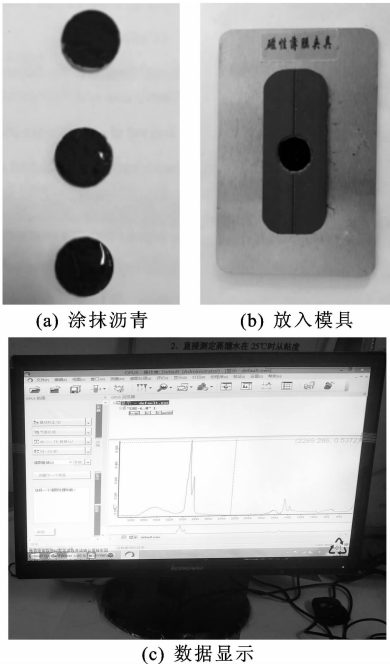


图 6 SBS 改性沥青的含量检测

Fig. 6 SBS modified asphalt content testing

接涂抹沥青进行测试,试验耗时少于 10 min。

需要注意的是,在准备阶段应对溴化钾晶片进行充分的研磨,还应使环境保持干燥,避免水分的干扰,保证压片的透明度。建议将压片的厚度控制在 1.5 mm 左右,过薄的压片在操作中容易破碎,过厚会造成不必要的浪费。在涂抹沥青样品时,应尽量使沥青薄膜的厚度薄而均匀,并完全覆盖整个压片,如果样品过厚,红外光谱图上的一些主要谱带会吸收至顶且连成一片,对下一步的数据分析造成影响。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱数据分析

基于上述阶段测试出的红外光谱数据,采用 OPUS 软件以谱带两侧拐点的连线作为测量基线,读取 SBS 改性沥青特征峰 966 cm^{-1} 和基质沥青特征峰 1 377、813 cm^{-1} 的峰值以及峰值面积数据。

由于压片法试验过程中改性沥青样品采用人工涂抹的方法,厚度不容易测量,且无法保证整个涂片厚度均匀,为尽可能消除样品厚度对试验带来的误差,采用吸光度比值的方法来进行数据分析。分别对 966 cm^{-1} 与 1 377 cm^{-1} 、966 cm^{-1} 与 813 cm^{-1} 下的峰值比和峰值面积比与 SBS 含量的关系进行回归拟合,结果如图 7~图 10 所示。图中, x 、 y 、 R 分别为自变量、变量、相关系数。

对比上述线性回归结果,得到以下结论。

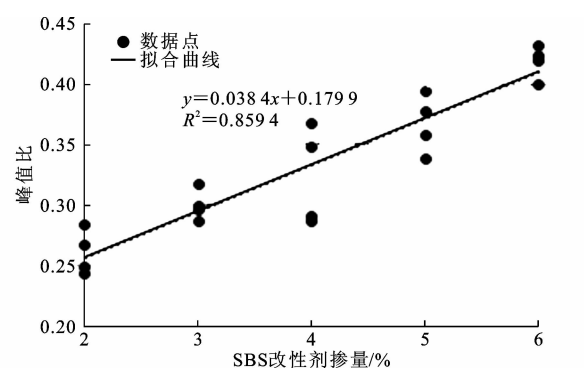


图 7 966 与 1 377 cm⁻¹峰值比与 SBS 含量关系
Fig. 7 Relationship between ratios of 966 and 1 377 cm⁻¹ peak values and SBS contents

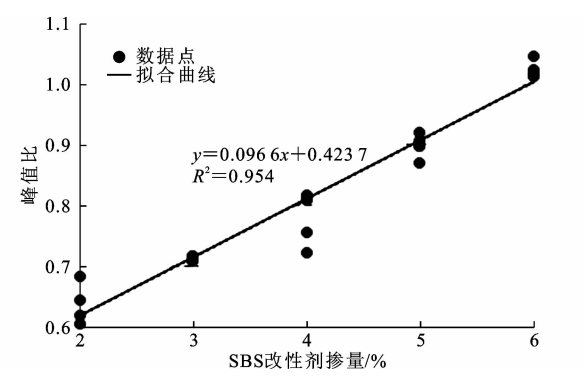


图 8 966 与 813 cm⁻¹峰值比与 SBS 含量关系
Fig. 8 Relationship between ratios of 966 and 813 cm⁻¹ peak values and SBS contents

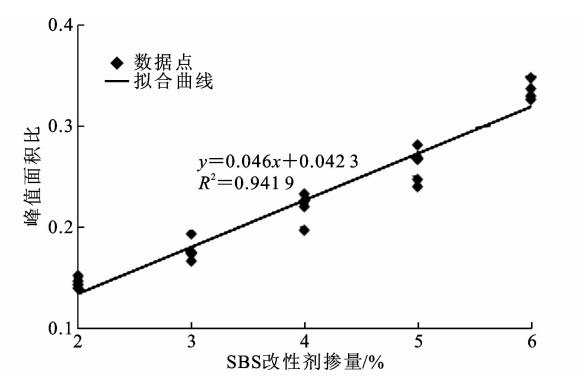


图 9 966 与 1 377 cm⁻¹峰值面积比与 SBS 含量关系
Fig. 9 Relationship between ratios of 966 and 1 377 cm⁻¹ peak values area and SBS contents

(1) 红外光谱图的特征峰值面积和特征峰值都可与改性沥青中 SBS 含量建立较好的线性回归模型,但同一波段下峰值面积模型比峰值模型得到的回归精度更高。这主要是物质发生转动能级的跃迁所需要的能量远小于发生振动能级的跃迁,所以振动能级跃迁发生的同时往往伴随着物质转动能级的跃迁。同样,宽的谱带所具有的能量一定比窄的谱带大。采用峰值来表征谱带强度不能反映出谱带的

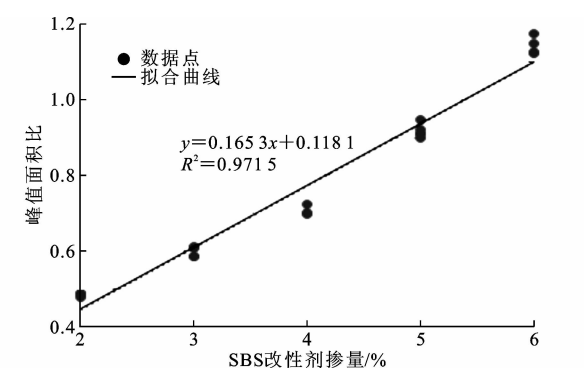


图 10 966 与 813 cm⁻¹峰值面积比与 SBS 含量关系
Fig. 10 Relationship between ratios of 966 and 813 cm⁻¹ peak values and SBS contents

宽窄所表征出的能量上的差异,而峰值面积能够较好地反映物体在产生振动跃迁时全部吸收能量的大小,具有更加明确的理论意义,数据也更加精确。因此,推荐使用峰值面积法对物质特征光谱的强度进行分析。

(2) 比较 1 377、813 cm⁻¹ 红外光谱特征峰发现,813 cm⁻¹ 作为 SBS 含量测定中的基质沥青参考特征峰的回归模型拥有更高的精度。

进一步研究发现,利用 SBS 改性剂和基质沥青特征吸收峰之和作参考变量会提升回归模型的精度,结果如图 11 所示。

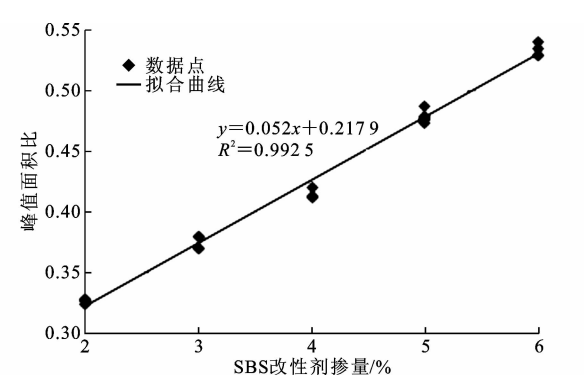


图 11 966 与 (966+813) cm⁻¹峰值面积比与 SBS 含量关系
Fig. 11 Relationship between ratios 966 and (966+813) cm⁻¹ peak values and SBS contents

综上,推荐使用 SBS 改性沥青红外光谱图中 966 与 (966+813) cm⁻¹ 峰值面积比作为参数变量建立回归模型,得到标准曲线,分析待测改性沥青中 SBS 改性剂的含量。

2.2 检测方法的可靠性分析

采用 70# 重交道路石油沥青、YH-801 星形 SBS 改性剂和掺量 12% 的硫磺(作为稳定剂)重新制备与上述种类不同的 SBS 改性沥青,掺量为 1%、2%、3%、4%、5%、6% 的样品各 1 种,其中 70# 重交道路

石油沥青、YH-801 星形 SBS 改性剂和硫磺的技术指标分别如表 5~表 7 所示。利用 OPUS 软件进行红外光谱分析,对标样 966 与 $(966+813)\text{cm}^{-1}$ 的特征峰值面积比采用最小二乘法回归拟合,得到 $y=0.045\ 6x+0.028\ 53$,判定系数 $R^2=0.977\ 3$ 。利用上述曲线对该批次已知含量的 SBS 改性沥青(1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%)分析测试,结果如表 8 所示。中石化 70#、90# 沥青技术性能检测结果分别见表 9、表 10,SBS 改性剂技术性能检测结果见表 11。

表 5 70# 重交道路石油沥青技术性能检测结果

Tab. 5 Technical performance test results of 70# heavy traffic road asphalt

技术指标		检测结果	技术要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm		61.8	60~80
延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		>100	≥100
软化点(环球法)/℃		55.6	>47
针入度指数 PI		0.2	-1.5~1.0
蜡含量/%		1.68	<2.2
溶解度/%		99.6	≥99.5
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)		1.018	
RTFOT 后	质量变化/%	0.05	-0.8~0.8
	针入度比/%	59	>54

表 6 YH-801 SBS 改性剂技术性能检测结果

Tab. 6 Technical performance test results of YH-801 SBS modifier

技术指标	检测结果
结构类型	星形
嵌段比	30/70
挥发分含量/%	0.5
灰分含量/%	0.2
300%定伸应力/MPa	2.0
拉伸强度/MPa	14
扯断伸长率/%	650
扯断永久变形/%	30
邵氏硬度	82
熔体流动速率/(g·10 min ⁻¹)	0.2

表 7 硫磺技术性能检测结果

Tab. 7 Technical performance test results of sulfur %

技术指标	检测结果	技术要求
硫含量	99.6	≥99.5
水分含量	1.2	≤2.0
灰分含量	0.08	≤0.1
酸度含量(以硫酸计)	0.002	≤0.005
有机物含量	0.12	≤0.3

由表 8 可以看出,5 个样品的检测值与真实值之间略有差别,但绝对误差控制在 0.1%以内,属于可接受的范围。说明本文检测方法满足规定的精度

要求,具有很好的可靠性。

表 8 SBS 改性沥青含量检测结果

Tab. 8 SBS modified asphalt content test results %

SBS 掺量	检测值	绝对误差	相对误差
1.500 0	1.475 1	-0.024 9	1.660
2.500 0	2.425 4	-0.074 6	2.984
3.500 0	3.502 1	0.002 1	0.060
4.500 0	4.540 4	0.040 4	0.898
5.500 0	5.486 2	0.013 8	0.251

表 9 70# 沥青技术性能检测结果

Tab. 9 Technical performance test results of 70# asphalt

技术指标	检测结果		技术要求
	中石化 70#	东海牌 70#	
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm	66.6	69.4	60~80
延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	>100	>100	≥100
软化点(环球法)/℃	48.8	50.3	>47
针入度指数 PI	-1.4	0.4	-1.5~1.0
蜡含量/%	1.26	1.77	<2.2
溶解度/%	99.6	99.8	≥99.5
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)	1.014	1.019	
RTFOT 后	质量变化/%	0.02	-0.8~0.8
	针入度比/%	70	>54

表 10 90# 沥青技术性能检测结果

Tab. 10 Technical performance test results of 90# asphalt

技术指标		检测结果	技术要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm		85.7	80~100
延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		>100	≥100
软化点(环球法)/℃		55.6	>45
针入度指数 PI		0.2	-1.5~1.0
蜡含量/%		1.68	<2.2
溶解度/%		99.6	≥99.5
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)		1.02	
RTFOT 后	质量变化/%	0.16	-0.8~0.8
	针入度比/%	62	>57

表 11 SBS 改性剂技术性能检测结果

Tab. 11 Technical performance test results of SBS modifier

技术指标	检测结果	
	SBS(4303)	SBS(3501)
结构类型	星形	线形
嵌段比	30/70	30/70
挥发分含量/%	0.3	0.17
灰分含量/%	0.2	0.11
300%定伸应力/MPa	3.2	2.9
拉伸强度/MPa	13	16
扯断伸长率/%	650	550
扯断永久变形/%	22	25
邵氏硬度	75	76
熔体流动速率/(g·10 min ⁻¹)	0.8	0.7

2.3 检测方法的适用性分析

SBS 含量检测方法应该具有较好的适用性,即对于不同的 SBS 改性沥青产品都应能进行符合精度要求的含量检测。因此,需要分析不同沥青、改性剂、稳定剂对测试结果的影响。分别将原材料中的壳牌 70# 沥青替换为中石化 70#、东海牌 70# 和中石化 90# 道路石油沥青,改性剂替换为 SBS(4303)改性剂、SBS(3501)改性剂,并添加橡胶油(掺量 4.5%)作为稳定剂制备改性沥青标样,橡胶油技术性能检测结果见表 12。试验过程中采用变量控制法,即每次试验只改变其中一个变量,共计 6 组试验结果。对标样进行红外光谱分析并绘制标准曲线,利用该曲线对特定批次已知含量的 SBS 改性沥青进行测试,验证各组份对 SBS 含量检测可能产生的影响,检测结果如图 12 所示。

表 12 橡胶油技术性能检测结果

Tab. 12 Technical performance test results of rubber oil

技术指标	检测结果	技术要求
运动黏度(40 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19	8~37
闪点/℃	260	>220
凝点/℃	-12	
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)	0.98	0.96~1.046

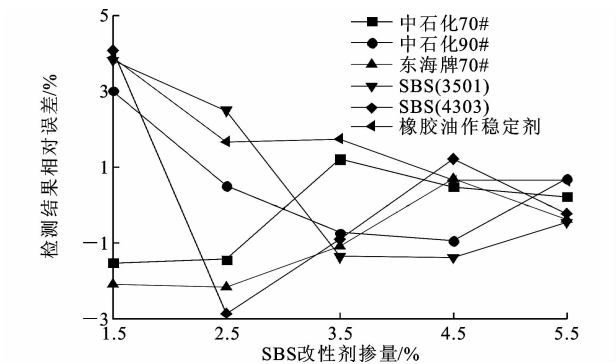


图 12 检测方法的适用性检测结果

Fig. 12 Test methods applicability test results

由图 12 可知,不同沥青、改性剂、稳定剂种类所得到的试验结果相对误差绝对值均控制在 5% 以内,说明该检测方法对不同类型的改性沥青适用性较好。不难发现,只要保证标准样品与待测样品的制作工艺相同,其检测结果可靠性和适用性均较好。

3 结 语

(1)基于红外光谱分析提出了一种改性沥青 SBS 含量快速测定方法,即溴化钾压片法,对于 SBS 改性沥青中改性剂含量的检测时间可控制在 10 min 之内,测试误差控制在 0.1%,试验方法具有高度的

可靠性和适用性,满足工程上对 SBS 改性剂含量快速准确检测的实际需求。

(2)基于大量数据分析发现,相比于常规的采用 1 377 cm⁻¹ 作为基质沥青的特征峰,采用 813 cm⁻¹ 时能够更准确地表征基质沥青的含量。

(3)采用 SBS 改性剂特征吸收峰(966 cm⁻¹)峰值面积与其和基质沥青特征吸收峰(813 cm⁻¹)峰值面积之和的比值作为分析变量,二者具有良好的线性关系,判定系数为 0.992 5。

(4)本文为工程应用提供了一种快速测量 SBS 改性剂含量的方法,试验设备便携,操作容易,而且试件准备和测试程序简单。因此,可以逐步对市场存在的不同种类的 SBS 改性沥青进行红外光谱分析,建立 SBS 含量模型数据库;同时进一步规范溴化钾压片的制作工艺,量化溴化钾粉末用量和沥青涂抹厚度,为该技术的推广应用奠定基础。

参考文献:

References:

[1] 黄卫东,傅星恺,李彦伟,等. SBS 类改性沥青低温性能评价及指标相关性分析[J]. 建筑材料学报,2017,20(3):456-463.

HUANG Wei-dong, FU Xing-kai, LI Yan-wei, et al. Evaluation of low temperature performance and correlation analysis on low temperature indexes of SBS modified asphalts[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(3): 456-463.

[2] CONG P, LUO W, XU P, et al. Investigation on recycling of SBS modified asphalt binders containing fresh asphalt and rejuvenating agents[J]. Construction and Building Materials, 2015, 91: 225-231.

[3] 徐建波,陈键和,陈京治. SBS 改性道路沥青[J]. 石油沥青,1999,13(4):25-34.

XU Jian-bo, CHEN Jian-he, CHEN Jing-zhi. SBS modified road asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 1999, 13(4): 25-34.

[4] SUN N, WANG D, SUN Y, et al. Improvement of traditional method for determination of SBS content in modified asphalt[J]. Modern Chemical Industry, 2015 35(10): 179-181.

[5] 林 杰. SBS 改性沥青技术性能评价与质量控制研究[D]. 西安:长安大学,2011.

LIN Jie. Research on technical performance evaluation and quality control of SBS modified asphalt[J]. Xi'an: Chang'an University, 2011.

[6] LI Y, WU S, PANG L, et al. Investigation of the

- effect of Mg-Al-LDH on pavement performance and aging resistance of styrene-butadiene-styrene modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 172:584-596.
- [7] LIN P, HUANG W, TAI N, et al. Understanding the low temperature properties of terminal blend hybrid asphalt through chemical and thermal analysis methods[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169:543-552.
- [8] WEI J B, SHULL J C, LEE Y J, et al. Characterization of asphalt binders based on chemical and physical properties[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 1996, 3(1):33-58.
- [9] CURTIS C W, HANSON D I, CHEN S T, et al. Quantitative determination of polymers in asphalt cements and hot-mix asphalt mixes[J]. *Transportation Research Record*, 1995(1488):52-61.
- [10] DIEFENDERFER S D. Detection of polymer modifiers in asphalt binder[R]. Richmond: Virginia Transportation Research Council, 2006.
- [11] DB 33/T 989—2005, 改性沥青中 SBS 含量的测定 红外光谱法[S].
DB 33/T 989—2005, Determination of SBS quantity in modified asphalt: FTIR method[S].
- [12] GB/T 6040—2002, 红外光谱分析方法通则[S].
GB/T 6040—2002, General rules for infrared analysis [S].
- [13] 张争奇. 聚乙烯塑料改性沥青性能研究[J]. *重庆交通学院学报*, 2000, 21(4):14-18.
ZHANG Zheng-qi. Study on properties of polyethylene plastic modified bitumen [J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University*, 2000, 21(4):14-18.
- [14] 高光涛, 朱玉堂, 王立志. LDPE/SBS 共混物改性沥青体系的反应共混行为[J]. *合成橡胶工业*, 2003, 26(2):98-100.
GAO Guang-tao, ZHU Yu-tang, WANG Li-zhi. Reaction blending behavior of LDPE/SBS blend modified asphalt system[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2003, 26(2):98-100.
- [15] SHRP. Evaluating applications of field spectroscopy devices to fingerprint commonly used construction materials[M]. Washington DC: Transportation Research Board.
- [16] DALY W H, NEGULESCU I I, YEH P H. Preparation and characterization of asphalt blends containing synthetic polymers [M]//CUNNINGHAM S D, HUANG J W, CHEN J, et al. Abstracts of Papers of the American Chemical Society. Washington DC: American Chemical Society, 1998:862-862.
- [17] SHRP. Evaluating applications of field spectroscopy devices to fingerprint commonly used construction materials[R]. Washington DC: Strategic Highway Research Program, 2012.
- [18] 陈颖娣, 涂娟, 章波, 等. 红外光谱法分析 SBS 改性沥青的影响因素探讨[J]. *石油沥青*, 2014, 28(1):67-72.
CHEN Ying-di, TU Juan, ZHANG Bo, et al. Discussion on influence factors of SBS modified asphalt by infrared spectroscopy[J]. *Petroleum Asphalt*, 2014, 28(1):67-72.
- [19] ELKASHEF M, WILLIAMS R C, COCHRAN E. Thermal stability and evolved gas analysis of rejuvenated reclaimed asphalt pavement (RAP) bitumen using thermogravimetric analysis—Fourier transform infrared (TG-FTIR) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2):865-871.
- [20] FERROTTI G, RAGNI D, LU X, et al. Effect of warm mix asphalt chemical additives on the mechanical performance of asphalt binders[J]. *Materials and Structures*, 2017, 50(5):1-13.
- [21] 杨荣臻, 肖鹏. 基于红外光谱法的 SBS 改性沥青共混机理分析[J]. *华东公路*, 2006(3):529-532.
YANG Rong-zhen, XIAO Peng. Analysis of blending mechanism of SBS modified asphalt based on infrared spectroscopy [J]. *East China Highway*, 2006(3):529-532.
- [22] 刘薇, 张季男. 改性沥青中 SBS 含量检测技术应用研究[J]. *石油沥青*, 2017, 31(1):68-72.
LIU Wei, ZHANG Ji-nan. Research on the application of SBS content detection technology in modified asphalt[J]. *Petroleum Asphalt*, 2017, 31(1):68-72.
- [23] 卢杰, 曹东伟, 刘俊德, 等. 改性沥青 SBS 含量测定技术及其工程应用[J]. *公路交通科技*, 2016, 12(6):25-26.
LU Jie, CAO Dong-wei, LIU Jun-de, et al. Determination technology and engineering application of SBS content in modified asphalt[J]. *Journal of Highway and Transportation Research and Development*, 2016, 12(6):25-26.
- [24] 徐志荣, 陈忠达, 常艳婷, 等. 改性沥青 SBS 含量的红外光谱分析[J]. *长安大学学报: 自然科学版*, 2015, 35(2):7-12.
XU Zhi-rong, CHEN Zhong-da, CHANG Yan-ting, et al. Application of infrared spectroscopy to detect the dosage of SBS in modified asphalt[J]. *Journal of Chang'an University: Natural Science Edition*, 2015, 35(2):7-12.