

文章编号:1671-8879(2019)01-0044-09

改性沥青中 SBS 含量电化学检测法抗干扰指标

冯新军^{1,2}, 赵梦龙², 唐 雄², 朱自强³

(1. 长沙理工大学 道路结构与材料交通行业重点实验室, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 3. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:为了辨别 SBS 改性沥青中是否掺加 SBS 类似物或沥青类似物, 排除其对改性沥青中 SBS 含量电化学检测方法的干扰。以橡胶粉、糠醛抽出油和芳烃油为干扰剂加入改性沥青中, 模拟不良沥青生产商为降低 SBS 掺量而使用其生产改性沥青的情况。对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品进行 SBS 含量电化学分析试验, 建立标准样品滴定体积与 SBS 掺量标准曲线。同时, 对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品分别进行针入度、延度、软化点、弹性恢复和 135℃ 运动黏度试验, 拟合出各技术指标与 SBS 掺量标准曲线。然后, 对不同干扰剂掺量的改性沥青分别进行 SBS 含量电化学检测和上述性能试验, 并建立相应的关系曲线。将掺干扰剂的改性沥青试验关系曲线与改性沥青标准样品试验标准曲线进行对比分析, 得到能够识别改性沥青中是否添加上述干扰剂的指标, 并对提出的改性沥青中 SBS 含量电化学检测方法的抗干扰指标进行了可靠性分析。结果表明: 延度可用于识别改性沥青中是否掺加了橡胶粉, 延度和软化点 2 个指标可用于识别改性沥青中是否添加了糠醛抽出油和芳烃油, 且延度和软化点与 SBS 含量的相关系数均达 0.937 以上, 通过了显著性检验。

关键词:道路工程; 抗干扰性指标; 电化学检测法; 技术性能试验; SBS 改性沥青

中图分类号: U414

文献标志码: A

Anti-interference index of electrochemical detection technology for SBS content of modified asphalt

FENG Xin-jun^{1,2}, ZHAO Meng-long², TANG Xiong², ZHU Zi-qiang³

(1. Key Laboratory of Road Structure and Material of Ministry of Transport, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, Hunan, China; 2. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, Hunan, China; 3. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: In order to identify whether SBS modified asphalt was mixed with SBS analogs or asphalt analogs, and eliminate the interference of that in the modified asphalt to SBS content electrochemical detection technology. Rubber powder, furfural extract oil, and aromatic oil were added to modified asphalt to simulate the production of modified asphalt with them, in order to reduce the SBS content. Electrochemical tests for the SBS content of the modified asphalt standard sample with different SBS contents were carried out, and the standard curve of the titration

收稿日期: 2018-10-07

基金项目: 道路结构与材料交通行业重点实验室开放基金项目(kfj160301);

湖南省研究生科研创新项目(CX2017B469); 国家自然科学基金项目(51578080)

作者简介: 冯新军(1971-), 男, 江西宜春人, 教授, 硕士研究生导师, 工学博士, E-mail: fxjasphalt@aliyun.com.

volume to the SBS content of the standard sample was established. At the same time, the penetration, ductility, softening point, elastic recovery, and 135 °C kinematic viscosity of the modified asphalt samples with different SBS contents were tested, the curves of the technical indexes to the standard SBS content were fitted. Then, the modified asphalt samples with different contents of interferences agents were tested by electrochemical detection of the SBS content and the above mentioned performance tests, and the corresponding relationship curves were established. By comparing and analyzing the relation curves obtained from the tests on the modified asphalt samples, with the interference agents and the standard curves obtained from the tests on the modified asphalt standard samples, the indexes that can identify whether or not interference agents were added to modified asphalt could be obtained. The reliability of the proposed index of the electrochemical detection technology for the SBS content of modified asphalt was studied. The results show that ductility can be used to identify whether rubber powder is added to modified asphalt, and the ductility and softening point can be used to identify whether furfural extract oil and aromatic oil are added to modified asphalt. The correlation coefficients of ductility and softening point with SBS content are all above 0.937, which has passed the significance test. 6 tabs, 14 figs, 21 refs.

Key words: road engineering; anti-interference index; electrochemical detection technology; technical performance test; SBS modified asphalt

0 引言

由于 SBS 改性沥青能有效兼顾低高温及感温性能,在高速公路的建设中得到了广泛应用^[1-3],但是聚合物 SBS 改性剂价格昂贵,其掺量的变化对工程成本影响显著^[4-6]。因此,一些不良沥青生产商往往在改性沥青生产中偷工减料,减少 SBS 改性剂掺量,使得改性沥青及混合料的路用性能无法达到预期目标,导致沥青路面容易出现各种早期病害。因此,在实际工程中亟需研发一种能够精确测定改性沥青中 SBS 含量的技术,以保证改性沥青的质量和沥青路面的耐久性。

武建民等采用灰色关联度系统分析了 SBS 掺量与改性沥青性能指标的关系,确定了与 SBS 掺量关联密切的指标,建立了 SBS 改性沥青的软化点、弹性恢复、135 °C 运动黏度与 SBS 掺量的变化关系模型,用来确定改性沥青中 SBS 的含量^[7-8]。孙大权等分别对基质沥青、SBS 和 6 种 SBS 掺量的 SBS 改性沥青进行了红外光谱测试,建立了 SBS 掺量与红外光谱特征吸收峰的线性关系,实现了改性沥青中 SBS 掺量的准确测定^[9-11]。Sengoz 等利用荧光显微成像技术探究了 SBS 改性沥青的微观结构形态,并结合荧光显微图像和 Qwin Plus 图像处理软件计算了改性沥青中 SBS 相的面积百分比^[12-14]。耿九光等对不同 SBS 掺量的改性沥青分别进行凝

胶渗透色谱(GPC)试验,建立了 SBS 掺量与 GPC 测试值的关系模型,并采用已知 SBS 剂量的改性沥青进行了验证,发现测试相对误差均在 5% 以内,该方法可用于 SBS 改性沥青质量快速检测^[15-16]。综上,现有关于 SBS 含量检测技术存在误差较大、效率较低、精度不高或检测成本高等问题。

刘正春等在分析总结前人研究成果的基础上,提出了基于电化学分析的 SBS 含量检测方法,实现了改性沥青中 SBS 含量的快速、精确检测(检测时间不超过 60 min、检测精度在 0.1% 内),为改性沥青生产质量控制提供了一种有效监管方法^[17-18]。该方法的检测原理为:通过电位滴定法准确获得改性沥青中碳碳双键加成试剂的化学计量反应终点,建立碳碳双键与 SBS 掺量之间的定量函数关系,从而实现对改性沥青中 SBS 掺量的准确测定。当添加 SBS 类似物(废橡胶粉)或沥青类似物(芳烃油等)调节 SBS 改性沥青配方时,由于这类物质中也含有碳碳双键,采用电化学分析法进行 SBS 含量检测将得到错误的结果,因此,需要对改性沥青中 SBS 含量电化学检测方法的抗干扰指标进行研究。为此,本文以橡胶粉、糠醛抽出油和芳烃油为干扰剂,对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品和参加了干扰剂的改性沥青样品分别进行 SBS 含量电化学检测试验,并测试针入度、延度、软化点、弹性恢复和 135 °C 运动黏度,建立标准样品滴定体积与 SBS 掺

量关系曲线、掺干扰剂样品实测 SBS 含量与干扰剂掺量关系曲线、各样品性能指标与 SBS 含量关系曲线。通过对掺干扰剂改性沥青样品的各关系曲线与标准曲线分析,对比加入干扰剂前后各指标的变化幅度以及变化趋势,得到能识别改性沥青中是否添加上述干扰剂的指标。最后,对 SBS 掺量与标准样品各性能指标进行相关性研究,以验证本文指标的可靠性。

1 主要原材料

1.1 基质沥青

试验选用的基质沥青为江阴 α -70[#] A 级石油沥青,其各项指标的测试参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011),试验结果如表 1 所示。

表 1 基质沥青的主要技术指标
Tab. 1 Main technical indexes of base asphalt

试验项目		试验值	技术要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm		60.5	60.0~80.0
针入度指数		-1.19	-1.50~1.00
延度	(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	>100	≥100
	(10 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	133.7	≥15.0
软化点/℃		48.7	≥46.0
闪点/℃		287	≥260
RTFOT 后残 留物	质量变化/%	-0.13	-0.8~0.8
	针入度比(25 ℃,100 g,5 s)/%	68.6	≥61.0
	残留延度	105.7	≥15.0
	(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		
	残留延度	8.4	≥6.0
	(10 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm		

注:RTFOT 为旋转薄膜烘箱试验。

1.2 SBS 改性剂

SBS 改性剂属于热塑性弹性体材料,能够较好兼顾高低温及感温性能^[19]。SBS 改性剂外观呈白色爆米花状,质量轻,一般可分为线形与星形 SBS 改性剂。SBS 改性剂是一种以 1,3—丁二烯和苯乙烯为单体,采用阴离子聚合法制得的嵌段共聚物。试验选用岳阳石油化工厂生产的道改二号(星形)SBS 改性剂,其实物如图 1 所示,主要性能指标如表 2 所示,符合《苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBS)》(Q/SH 1085 037—2010)技术要求。

1.3 稳定剂

稳定剂的主要作用是使聚合物和沥青形成稳定的胶体体系,提高改性沥青的热稳定性,解决改性沥



图 1 星形 SBS

Fig. 1 Star SBS

青因长时间热储存而带来的离析问题^[20-21]。本文试验选用硫磺作为 SBS 改性沥青的稳定剂,硫磺稳定剂呈黄色粉末状,其实物如图 2 所示。



图 2 硫磺稳定剂

Fig. 2 Sulfur stabilizer

1.4 干扰剂

不良沥青生产商在选择 SBS 含量电化学检测方法干扰剂时必须考虑 2 个条件:含有碳碳双键,使改性沥青在减少 SBS 掺量时仍能通过 SBS 含量电化学检测;能改善 SBS 改性沥青的某方面性能,使改性沥青在减少SBS掺量时仍能满足技术要求。因此,本文首先通过室内试验研究了 SBS 改性沥青常用添加剂如增容剂、稳定剂、温拌剂、橡胶粉等对 SBS 含量电化学检测方法的影响,筛选出橡胶粉、糠醛抽出油和芳烃油 3 种影响 SBS 含量电化学检测结果的干扰剂。经过废轮胎的回收再加工得到橡胶粉,是一种黑色细颗粒物质。在沥青中掺入适量的橡胶粉,可以提高改性沥青的高温性能、低温性能及抗老化性能,延长沥青路面的使用寿命。试验中使用的橡胶粉是由四川双流天利民橡胶有限公司生产,其实物如图 3 所示,技术指标如表 3 所示,符合《橡胶沥青及混合料设计施工技术指南》的技术要求。

表 2 SBS 改性剂的主要技术指标

Tab. 2 Main technical indexes of SBS modifier

主要技术指标	结构类型	嵌段比	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断永久变形/%	邵氏硬度	熔体流动速率/(g·0.1 min ⁻¹)	分子量/10 ⁴
指标值	星形	30/70	2	14	650	30	77	0.01	<20



图 3 橡胶粉

Fig. 3 Rubber powder

表 3 橡胶粉技术指标

Tab. 3 Technical indexes of rubber powder

技术指标		指标值
物理指标	相对密度	1.16
	水分含量/%	0.410
	金属含量/%	0.002
	纤维含量/%	0.520
	粒度/mm	0.25
化学指标	灰分含量/%	3.100
	丙酮抽出物含量/%	19.400
	炭黑含量/%	
	橡胶烃含量/%	47.600

注:含量均为质量分数,下同。

糠醛抽出油呈墨绿色黏稠状液体,是基础油生产过程中的副产品,其组分可认为由饱和烷烃、少量胶质和沥青质构成,其实物如图 4 所示,按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)测试,技术指标如表 4 所示。



图 4 糠醛抽出油

Fig. 4 Furfural extract oil

表 4 糠醛抽出油各组分含量

Tab. 4 Content of each components of furfural extract oil %

组分	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
含量	21.75	55.30	15.70	7.25

芳烃油由湖南宝利沥青有限公司生产,呈黄黑色黏稠状液体,在沥青中加入适量的芳烃油,可以改善改性沥青的热储存稳定性,同时增加延度,提高低温性能,芳烃油实物如图 5 所示。



图 5 芳烃油

Fig. 5 Aromatics oil

2 SBS 改性沥青制备与方案设计

2.1 SBS 改性沥青制备

采用高速剪切乳化机来制备改性沥青,具体加工工艺为:称取一定量的基质沥青置于剪切桶中,加热到 175 ℃~180 ℃,先在 500 r/min 的剪切速度下加入 SBS 改性剂剪切 5~10 min,维持温度在 175 ℃~180 ℃,然后将剪切速度调至 5 000 r/min,剪切 30 min;将样品转至分散搅拌机,在 175 ℃~180 ℃下以 500 r/min 转速搅拌发育 2 h,然后添加 0.2% 掺量(质量分数,下同)的硫磺稳定剂,继续搅拌发育 3 h 后改性完成。

按上述工艺制备的 SBS 改性沥青标准样品和待测样品的配方如表 5 所示,各掺量均以基质沥青质量为基准。

2.2 SBS 改性沥青标准曲线的建立

对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品进行 SBS 含量电化学检测,得到各标准样品滴定体积与 SBS 掺量之间的关系。

对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品进行改

表 5 SBS 改性沥青配方

Tab. 5 Formula of SBS modified asphalt %

各成份掺量	SBS	硫磺	橡胶粉	糠醛抽出油	芳烃油
标准样品	3.5、4.5、5.5、6.5	0.2			
掺橡胶粉待测样品	4.5	0.2	2、4、6		
掺糠醛抽出油待测样品	4.5	0.2		1、2、3	
掺芳烃油待测样品	4.5	0.2			2、4、6

性沥青技术性能试验,测试技术指标包括针入度、针入度指数、延度、软化点、弹性恢复、135 ℃运动黏度,建立 SBS 改性沥青各技术指标标准曲线。

2.3 掺干扰剂 SBS 改性沥青技术指标关系曲线的建立

采用刘正春等研发的改性沥青 SBS 含量检测仪对掺干扰剂的各改性沥青样品进行检测^[17],根据检测得到的滴定体积和已建立的电化学检测标准曲线,可以计算出各掺干扰剂改性沥青样品中 SBS 含量。



图 6 改性沥青 SBS 含量检测仪

Fig. 6 SBS content detector for modified asphalt

对掺干扰剂的各改性沥青样品进行技术性能试验,测试技术指标包括针入度、针入度指数、延度、软化点、弹性恢复、135 ℃运动黏度,根据各技术指标与 SBS 含量检测值的关系,建立掺干扰剂的各改性沥青技术指标关系曲线。

3 抗干扰指标的提出

3.1 干扰剂对电化学检测方法的干扰性影响

对改性沥青标准样品和掺干扰剂改性沥青样品分别进行 SBS 含量电化学检测,对每个样品均进行了 3 次平行试验,试验结果的相对标准差均小于 0.5%,由检测结果建立的改性沥青样品的电化学试

验标准曲线如图 7 所示;掺干扰剂改性沥青样品 SBS 实测含量与干扰剂掺量关系曲线如图 8 所示。

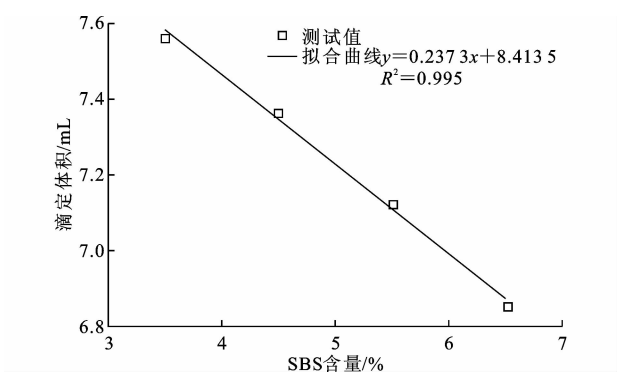


图 7 电化学试验标准曲线

Fig. 7 Electrochemical test standard curve

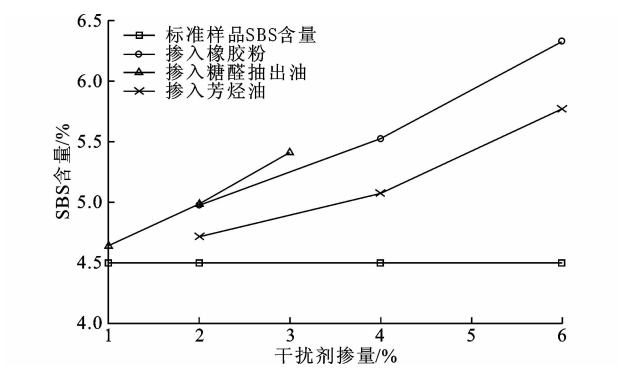


图 8 改性沥青 SBS 含量检测值和真实值对比

Fig. 8 Values of measured content and actual content of SBS modified asphalt

由图 8 可知,随着改性沥青中干扰剂含量的增加,电化学检测结果逐渐偏离标准样品 SBS 含量。其中,当橡胶粉掺量为 2%时,与标准样品 SBS 含量的偏离程度为 10.5%,而当橡胶粉掺量为 6%时则达到 40.6%。当糠醛抽出油掺量为 1%时,与标准样品 SBS 含量的偏离程度为 3.1%,而当糠醛抽出油掺量为 3%时可达到 20.2%。当芳烃油掺量为 2%时,与标准样品 SBS 含量的偏离程度为 4.8%,而当芳烃油掺量为 6%时则达到 28.2%。

造成掺干扰剂改性沥青中实测 SBS 含量偏离真实 SBS 含量的原因是:电化学检测方法的基本原理为韦氏试剂与改性沥青中 SBS 的特定碳碳双键存在定量加成反应关系,而橡胶粉、糠醛抽出油、芳烃油这 3 类干扰剂中均存在类似的碳碳双键,因此影响了其检测结果,且干扰剂掺量越大,对检测结果的影响程度也越大^[19]。

3.2 技术指标曲线对比

由改性沥青标准样品与掺干扰剂改性沥青样品试验结果建立的各项技术指标曲线如图 9~图 14 所

示,并通过对比以确定能够识别是否添加干扰剂的指标。当干扰剂的掺入使技术指标变化较大,或随着干扰剂掺量的增加,掺干扰剂的各改性沥青样品与标准样品技术指标发展趋势逐步偏离时,该指标便可有效区分改性沥青中是否添加了干扰剂。

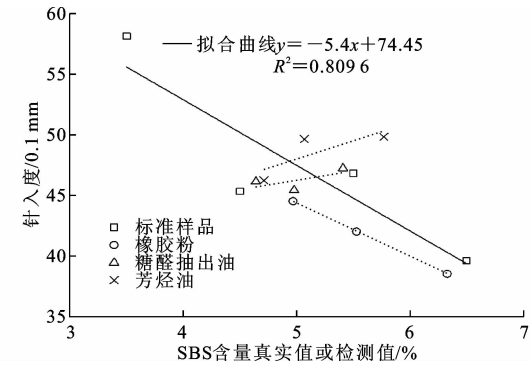


图 9 针入度对比分析
Fig. 9 Penetration contrast analysis

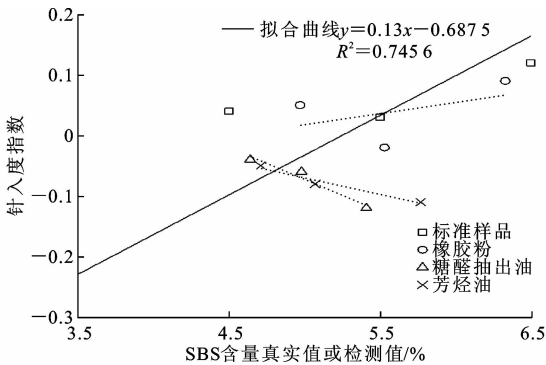


图 10 针入度指数对比分析
Fig. 10 Penetration indexes contrast analysis

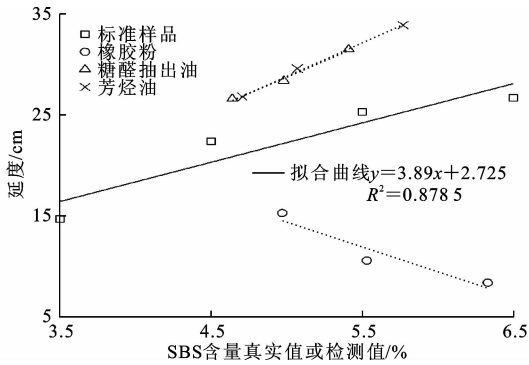


图 11 延度对比分析
Fig. 11 Ductilities contrast analysis

由图 9 可知:改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,针入度逐渐降低;橡胶粉改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加(对应于橡胶粉掺量增加),针入度也逐渐降低,针入度偏离标准曲线值的程度逐渐变小,偏离程度由橡胶粉掺量为 2% 时的 6.5% 降低至橡胶粉掺量为 6% 时的 4.4%;掺糠醛

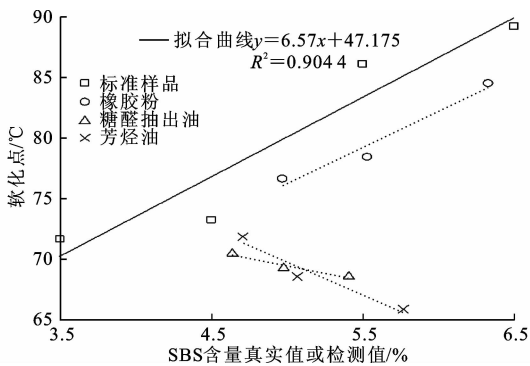


图 12 软化点对比分析
Fig. 12 Softening points contrast analysis

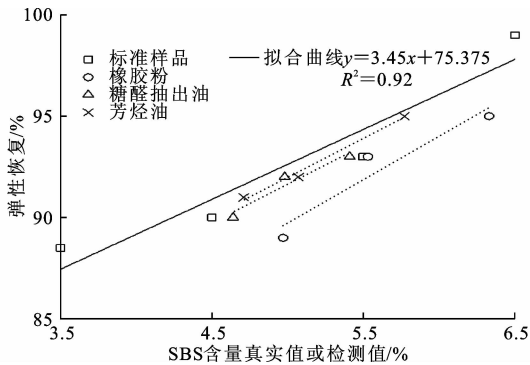


图 13 弹性恢复对比分析
Fig. 13 Elastic restitution contrast analysis

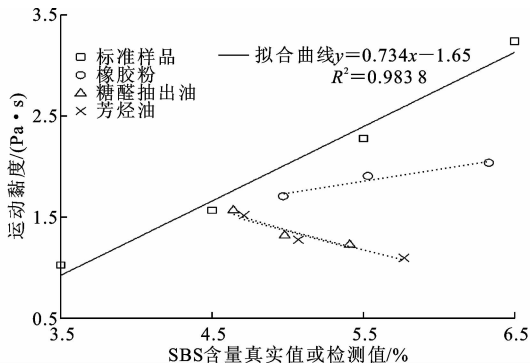


图 14 135 °C 运动黏度对比分析
Fig. 14 135 °C kinematic viscosity contrast analysis

抽出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青均随 SBS 含量检测值的增加(对应于糠醛抽出油或芳烃油掺量增加),针入度逐渐增大,且其针入度趋势线与标准样品针入度趋势线均相交,偏离标准曲线的程度先减小后增大。由此可见,针入度指标对掺 3 类干扰剂的改性沥青区分度不足。

由图 10 可知:改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,针入度指数逐渐增加,表明 SBS 改性剂使沥青温度敏感性降低;橡胶粉改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,针入度指数也缓慢增加,偏离标准曲线的程度先变小后变大。掺糠醛抽

出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青随 SBS 含量检测值的增加,针入度指数均逐渐减小,且其偏离标准曲线的程度也呈先减小后增大的趋势。掺 3 类干扰剂改性沥青与改性沥青标准样品的针入度指数趋势线均存在交点,在交点附近其针入度指数较为接近,故针入度指数难以区分改性沥青中是否添加干扰剂。

由图 11 可知,改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,其延度逐渐增加,表明 SBS 改性剂可使沥青的低温变形能力得到提高。橡胶粉改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,其延度逐渐变小,且偏离标准曲线的程度逐渐变大,偏离程度由橡胶粉掺量为 2% 时的 31.1% 增加到橡胶粉掺量为 6% 时的 69.7%。由此可知,橡胶粉的掺入会使沥青的塑性变形性能变差,且随橡胶粉掺量的增大,延度偏离改性沥青标准曲线的程度增大,可以利用延度有效区分改性沥青中是否添加了橡胶粉。

对于掺糠醛抽出油改性沥青,当糠醛抽出油掺量为 1% 时,延度偏离标准曲线的程度为 27.6%;对于芳烃油改性沥青,当芳烃油掺量为 2% 时,延度偏离标准曲线的程度为 26.8%。掺糠醛抽出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,延度均逐渐增加,且偏离标准曲线的程度均逐渐增大。因此,延度可有效区分改性沥青中是否添加了糠醛抽出油和芳烃油。

由图 12 可知,改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,软化点逐渐升高,表明 SBS 改性剂可以提高沥青的高温性能。橡胶粉改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,软化点也逐渐升高。当橡胶粉掺量为 2% 时,软化点偏离标准曲线仅为 3.2℃,随着橡胶粉掺量的增加,其偏离标准曲线的程度仅稍变大,因此,软化点对改性沥青中橡胶粉识别度较差。掺糠醛抽出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,软化点均逐渐降低,且其偏离标准曲线的程度均逐渐增大。对于掺糠醛抽出油改性沥青,当糠醛抽出油掺量为 1% 时,其软化点与标准曲线偏离 7.3℃,而当掺量为 3% 时,软化点偏离标准曲线 14.2℃。对于芳烃油改性沥青,当芳烃油掺量为 2% 时,其软化点与标准曲线偏离 6.3℃,而当掺量为 6% 时,软化点偏离标准曲线达到 19.3℃,因此软化点对改性沥青中是否掺入糠醛抽出油和芳烃油的识别能力较强。

由图 13 可知,改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,弹性恢复逐渐增加,表明 SBS 掺

量的增加可以提高沥青的弹性性能。随着干扰剂掺量的增加,掺干扰剂的改性沥青样品,改性沥青的弹性恢复均增大,且其偏离标准曲线的程度均逐渐减小,因此,弹性恢复对改性沥青中是否掺入 3 类干扰剂的识别能力较弱。

由图 14 可知,改性沥青标准样品随着 SBS 含量真实值的增加,135℃ 运动黏度逐渐增加,表明 SBS 改性剂的掺入使改性沥青的流动性能变差,施工和易性降低,表现出非牛顿流体特征。随着橡胶粉改性沥青 SBS 含量检测值的增加,135℃ 运动黏度也逐渐增加,且偏离标准曲线的程度越来越大。但当橡胶粉掺量为 2% 时,其偏差仅为 0.3 Pa·s,不足以区分改性沥青中是否添加橡胶粉。

掺糠醛抽出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青随着 SBS 含量检测值的增加,135℃ 运动黏度逐渐减小。对于掺糠醛抽出油改性沥青,当糠醛抽出油掺量为 1% 时,135℃ 运动黏度与标准曲线值仅差 0.2 Pa·s。对于掺芳烃油改性沥青,当芳烃油掺量为 2% 时,135℃ 运动黏度与标准曲线值仅差 0.3 Pa·s。因此,与改性沥青标准样品相比,虽然掺糠醛抽出油改性沥青和掺芳烃油改性沥青均与标准样品 135℃ 运动黏度趋势线相反,但仍不足以区分改性沥青中是否添加糠醛抽出油和芳烃油。

综上所述,可用延度识别改性沥青中是否掺加了橡胶粉,而对于糠醛抽出油和芳烃油则可用延度和软化点 2 个指标来识别。

4 抗干扰指标的可靠性

为了验证延度和软化点作为改性沥青中 SBS 含量电化学检测方法抗干扰指标的可靠性,对改性沥青标准样品、掺干扰剂改性沥青样品的延度和软化点与 SBS 含量检测值进行相关性研究。利用 SPSS19.0 软件进行数据处理,其结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出,改性沥青标准样品的延度和软化点与 SBS 含量真实值的相关性系数都达到 0.937 以上,而掺干扰剂改性沥青样品则均达到 0.953 以上,表明其通过了显著性检验。

综上所述,本文提出识别 SBS 改性沥青中是否掺加 SBS 类似物或沥青类似物的方法,具体如下:

(1) 对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品进行 SBS 含量电化学分析试验,建立标准样品滴定体积与 SBS 掺量关系标准曲线。

(2) 对不同 SBS 掺量的改性沥青标准样品进行延度和软化点试验,分别拟合出延度、软化点与 SBS

表 6 相关性系数
Tab. 6 Correlation coefficient

参数		标准样品 SBS 含量真实值	掺橡胶粉样品 SBS 含量检测值	掺糠醛抽出油样品 SBS 含量检测值	掺芳烃油样品 SBS 含量检测值
延度	Pearson 相关性	0.937	-0.953 *	0.996 * *	0.998 * *
	显著性(双侧)	0.063	0.047	0.004	0.002
	样本数	4	3	3	3
软化点	Pearson 相关性	0.951 *	0.979 *	-0.976 *	-0.971 *
	显著性(双侧)	0.049	0.021	0.024	0.029
	样本数	4	3	3	3

注: * * 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

掺量关系标准曲线。

(3)对待测样品进行 SBS 含量电化学检测,根据检测得到的滴定体积和已建立的电化学检测标准曲线,计算出待测样品中 SBS 含量。

(4)将待测样品 SBS 含量检测值代入延度、软化点与 SBS 掺量关系标准曲线拟合方程中,得到待测样品预估延度和软化点,同时测定待测样品实际延度和软化点,当实际延度比预估延度低 30% 以上或高 25% 以上,或实际软化点比预估软化点低 5℃ 以上,表明待测样品中添加了橡胶粉或芳烃油等干扰剂。

5 结 语

(1)通过添加橡胶粉、糠醛抽出油、芳烃油 3 种干扰剂而降低 SBS 真实掺量,对电化学检测方法均会造成不同程度的干扰。通过比较掺 3 种干扰剂改性沥青的电化学检测结果,可知添加橡胶粉后的电化学检测结果偏差最大,其次是芳烃油,偏差最小的是糠醛抽出油。

(2)与 SBS 改性沥青标准样品相比,橡胶粉的加入使其延度有较大程度降低,且呈现相反的变化规律,因此推荐采用延度来识别改性沥青中是否添加橡胶粉;糠醛抽出油和芳烃油的加入使其延度和软化点均有较大程度的改变,且使软化点呈相反的变化规律,因此推荐采用延度和软化点来识别改性沥青中是否添加糠醛抽出油和芳烃油。

(3)延度和软化点作为改性沥青中 SBS 含量电化学检测法抗干扰指标,与 SBS 掺量的相关系数均在 0.937 以上,通过了显著性检验。在此基础上,提出了识别 SBS 改性沥青中是否掺加 SBS 类似物或沥青类似物的方法。

(4)本文仅选取了橡胶粉、糠醛抽出油、芳烃油 3 种干扰剂进行了研究,在实际工程中 SBS 改性沥青添加剂类型多样,下一步可选取对电化学检测方

法造成干扰的其他类型干扰剂进行研究。

参考文献:

References:

[1] BULATOVIC V O,REK V,MARKOVIC K J. Influence of polymer types on bitumen engineering properties[J]. Materials Research Innovations,2013,17(3): 189-194.

[2] AL-HADIDY A I,TAN Y Q. Effect of styrene-butadiene-styrene on the properties of asphalt and stone-matrix-asphalt mixture [J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2011,23(4):504-510.

[3] 董文龙,关维阳,黄卫东. 不同老化状态下 SBS 改性沥青的低温性能分析[J]. 建筑材料学报,2018,21(2):268-272.

DONG Wen-long, GUAN Wei-yang, HUANG Wei-dong. Low temperature performance analysis of SBS modified asphalt under different aging process [J]. Journal of Building Materials,2018,21(2):268-272.

[4] AWANTI S S,AMARNATH M S,VEERARAGAVAN A. Laboratory evaluation of SBS modified bituminous paving mix[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2008,20(4):327-330.

[5] 杨 成,刘德仁,王 旭,等. 永古高速公路 SBS 改性沥青试验研究 [J]. 硅酸盐通报,2014,33(8): 1956-1961.

YANG Cheng, LIU De-ren, WANG Xu, et al. Research on SBS modified asphalt of Yongdeng to Gulang Expressway[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(8):1956-1961.

[6] 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 the low-temperature indexes of SBS modified asphalts [J]. Journal of Building Materials,

- 2017,20(3):456-463.
- [7] 武建民,张雪林,陈忠达,等. 改性沥青中 SBS 含量检测方法[J]. 交通运输工程学报,2012,12(3):1-8.
WU Jian-min, ZHANG Xue-lin, CHEN Zhong-da, et al. Test method of SBS content in modified asphalt [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2012, 12(3): 1-8.
- [8] 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. Study on technical performance evaluation and quality control of SBS modified asphalt [D]. Xi'an: Chang'an University, 2011.
- [9] 孙大权,张立文. SBS 改性沥青中 SBS 含量测试方法研究[J]. 建筑材料学报,2013,16(1):180-184.
SUN Da-quan, ZHANG Li-wen. Quantitative determination of SBS content in SBS modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(1): 180-184.
- [10] 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.
- [11] 刘 鹏,史福泉,王 鹏,等. SBS 改性沥青红外光谱快速检测方法研究[J]. 山东建筑大学学报,2018,33(4):13-18.
LIU Peng, SHI Fu-quan, WANG Peng, et al. Research on fast detection method of infrared spectrum of SBS modified asphalt [J]. Journal of Shangdong Jianzhu University, 2018, 33(4): 13-18.
- [12] SENGÖZ B, ISIKYAKAR G. Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150 (2): 424-432.
- [13] 娄可可,康爱红,寇长江. SBS 改性沥青相态结构的参数化表征方法[J]. 材料科学与工程学报,2016,34(4):638-642.
LOU Ke-ke, KANG Ai-hong, KOU Chang-jiang. Parametric characterization method for morphological structure of SBS modified asphalt [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(4): 638-642.
- [14] 胡 魁,韩 森,石 伟,等. 聚合物改性沥青中 SBS 面积比的确定及其对沥青使用性能的影响[J]. 北京工业大学学报,2015,41(5):749-754.
HU Kui, HAN Sen, SHI Wei, et al. Research on SBS area ratio calculation and impact on SBS modified asphalt performance [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, 41(5): 749-754.
- [15] 耿九光,张 倩,戴经梁. 基于凝胶渗透色谱法的改性沥青中 SBS 降解行为研究[J]. 新型建筑材料,2011,38(5):87-90.
GENG Jiu-guang, ZHANG Qian, DAI Jing-liang. Degradation process of SBS in modified asphalt based on gel permeation chromatography analysis [J]. New Building Materials, 2011, 38(5): 87-90.
- [16] 王瑞林,张 坤. 基于液相色谱改性沥青剂量黏度和针入度测试法研究[J]. 公路工程,2016(2):173-177.
WANG Rui-lin, ZHANG Kun. Study on measurement of dose viscosity and penetration of modified asphalt based on liquid chromatography [J]. Highway Engineering, 2016(2): 173-177.
- [17] 刘正春,牛艳芳,朱自强,等. 基于电位滴定分析的改性沥青中苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)质量分数检测[J]. 中南大学学报:自然科学版,2015,46(6):2221-2226.
LIU Zheng-chun, NIU Yan-fang, ZHU Zi-qiang, et al. Determination of styrene-butadiene-styrene block copolymer in modified asphalt by potentiometric titration [J]. Journal of Central South University: Natural Science Edition, 2015, 46(6): 2221-2226.
- [18] 唐洁琼. 沥青材料的快速识别与分析方法研究[D]. 北京:北京化工大学,2015.
TANG Jie-qiong. Research on rapid recognition and analysis of asphalt materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [19] 孙 培,韩 森,高 榕,等. 适用于 SBS 改性沥青针入度的测试方法研究[J]. 铁道科学与工程学报,2017,14(10):2130-2137.
SUN Pei, HAN Sen, GAO Rong, et al. Research on penetration test method for SBS modified asphalt [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2017, 14(10): 2130-2137.
- [20] 李永振,武世超,高 涵,等. 添加剂对 SBS 改性沥青性能的影响[J]. 中外公路,2016,36(1):235-238.
LI Yong-zhen, WU Shi-chao, GAO Han, et al. Effect of additives on performance of SBS modified asphalt [J]. Chinese and Foreign Highways, 2016, 36(1): 235-238.
- [21] 冯新军,折广兵,朱自强. 增容剂和稳定剂对 SBS 改性沥青技术性能的影响研究[J]. 公路,2015(3):159-163.
FENG Xin-jun, SHE Guang-bing, ZHU Zi-qiang. Effect of compatibilizer and stabilizer on technical properties of SBS modified asphalt [J]. Highway, 2015(3): 159-163.