

杨 军,唐志赞,徐 刚,等.外加剂对 FTIR 测定改性沥青 SBS 含量影响[J].长安大学学报:自然科学版,2020,40(3):1-10.

YANG Jun,TANG Zhi-yun,XU Gang,et al. Effect of external additives on determination of SBS content in modified asphalt by FTIR[J].  
Journal of Chang'an University:Natural Science Edition,2020,40(3):1-10.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2020.03.001

# 外加剂对 FTIR 测定改性沥青 SBS 含量影响

杨 军,唐志赞,徐 刚,陈先华,龚晓静,卢桂林

(东南大学 交通学院,江苏 南京 211189)

**摘 要:**为了研究外加剂对傅里叶红外光谱法(FTIR)测定改性沥青中 SBS 含量(质量分数)检测精度的影响,采用 Nicolet iS10 红外光谱仪对基质沥青、SBS 改性剂、SBS 改性沥青、橡胶油和硫磺 2 种外加剂进行红外光谱扫描,并结合 OMNIC 软件读取各材料红外光谱图的特征峰面积,包括 SBS 在  $699$ 、 $966\text{ cm}^{-1}$  处与基质沥青在  $1\,377\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰面积,建立 SBS 与基质沥青特征峰面积的比值  $A$ (分别记为  $A_{699}$  和  $A_{966}$ )与 SBS 含量关系的标准曲线。同时为了考虑硫磺掺量和橡胶油掺量对 SBS 含量检测的影响,设计了三因素三水平正交试验,用  $F$  检验对正交试验结果进行了方差分析,并依据标准曲线对正交试验结果进行反算求得 SBS 预测含量。研究表明: $A$  值与 SBS 含量具备良好的正相关关系;外加剂对 SBS 含量检测精度影响较大,3 种因素对 SBS 含量检测的影响程度不同,因素主次顺序依次为 SBS 含量、硫磺掺量和橡胶油掺量,且除了以  $A_{966}$  为指标计算的橡胶油掺量因素  $F$  值小于  $F$  临界值外,其余因素对试验结果均有显著影响,硫磺的加入使  $A$  值减少,橡胶油的加入降低了  $A$  值的增幅;利用标准曲线对正交试验结果反算得到的 SBS 预测含量与实际含量之间的相对误差普遍超过  $10\%$ ,最大值甚至超过  $15\%$ ;外加剂对 FTIR 检测改性沥青 SBS 含量的影响不可忽略,实际工程中采用 FTIR 检测 SBS 含量时应考虑外加剂的影响。

**关键词:**道路工程;SBS 改性沥青;红外光谱;外加剂;正交试验

中图分类号:U416.217

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2020)03-0001-10

## Effect of external additives on determination of SBS content in modified asphalt by FTIR

YANG Jun, TANG Zhi-yun, XU Gang, CHEN Xian-hua, GONG Xiao-jing, LU Gui-lin

(School of Transportation, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of additives on the accuracy of polymer content determination by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Nicolet iS10 infrared spectrometer was used to obtain the infrared spectra of matrix asphalt, SBS modifier, additives such as rubber oil and sulfur. Then, OMNIC software was used to measure the characteristic peak area of infrared spectra of each material, including the characteristic peak area of SBS at  $699$  and  $966\text{ cm}^{-1}$  and the matrix asphalt at  $1\,377\text{ cm}^{-1}$ . A standard curve of the relationship between the characteristic peak area ratios  $A$  (respectively labeled  $A_{699}$  and  $A_{966}$ ) and the SBS content was

收稿日期:2019-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51778140);江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX18\_0044)

作者简介:杨 军(1968-),女,江苏扬州人,教授,博士研究生导师,E-mail:yangjun@seu.edu.cn.

established. Orthogonal experiments were designed to consider the effects of three levels of SBS content, sulfur content and rubber oil content on the detection of SBS content. Variance analysis of orthogonal test results was carried out by F-test, and the SBS prediction content was obtained by inverse calculation of the orthogonal test results based on the standard curve. The results show that A value has a good positive correlation with SBS content. Additives had a great influence on the accuracy of SBS content detection, and the influence of three factors on SBS content was different. It could be inferred that the main and secondary factors were SBS content, sulfur content and rubber oil content. Besides the factors of rubber oil content at  $966\text{ cm}^{-1}$ , other factors had significant influence on the test results. The addition of sulfur reduced the A value and the addition of rubber oil reduced the increase in A value. Furthermore, the relative error between actual SBS contents and predicted contents which could be obtained by inverse calculation of the orthogonal test results according to the standard curve were generally more than 10%, and the maximum values were even more than 15%. The research suggests that the effect of additives on the FTIR detection of modified asphalt SBS content cannot be ignored. In actual engineering, the influence of additives should be considered when we use the FTIR method to detect SBS content. 8 tabs, 9 figs, 25 refs.

**Key words:** road engineering; SBS modified asphalt; infrared spectra; additives; orthogonal test

## 0 引言

SBS 改性沥青具有优良的高低温性能,是国内外普遍使用的改性沥青。SBS 含量对改性沥青的性能有着重要影响,增大 SBS 含量能提高改性沥青的高温抗车辙、低温抗开裂和抗老化等性能。研究表明,当 SBS 含量(质量分数)为 5% 时,改性沥青已具备良好的路用性能,若继续增加改性剂剂量则经济性不优<sup>[1-2]</sup>。为达到效益最大化并保证改性沥青质量,需要准确测定改性沥青中 SBS 含量,为此国内外已有不少学者开展了研究,并取得了一定成果<sup>[3-4]</sup>。最早的研究以性能试验为主,如建立 SBS 含量与改性沥青的软化点和测力延度等的回归曲线,以改性沥青的物理性能确定 SBS 含量<sup>[5]</sup>。性能试验操作简便但精度不高,且改性沥青的物理性能与 SBS 含量相关性不强。

试验技术的发展引入了新的 SBS 含量分析方法。黄卫东等利用荧光显微镜与图像处理技术提出了对聚合物改性沥青量化分析的方法,但该方法对荧光显微镜照相技术要求较高且二值化阈值选取主观性强<sup>[6]</sup>。Kosinska 等使用凝胶渗透色谱法(GPC)测定道路沥青中聚合物改性剂的含量,GPC 的可重复测量误差较小,但它不能很好地区分分子量相似的改性剂<sup>[7]</sup>。Zhong 等用红外光谱法建立光谱图波峰的吸光度与 SBS 含量的标准曲线,以此反算改性沥青的 SBS 含量,其试验精度为

$\pm 0.3\%$ ,较好地实现了对聚合物含量的定量检测<sup>[8]</sup>。Sun 等研究了红外光谱图中不同峰面积比定量检测 SBS 含量的精确度,发现每组峰面积比计算得到的标准曲线相关系数都趋于 1,其中采用 966/810 的吸收峰面积比反算 SBS 含量的相对误差最小<sup>[9]</sup>。事实上,使用傅里叶红外光谱法(FT-IR)对复杂组分和聚合物进行识别,已逐渐成为 SBS 含量检测的主流方法。《聚合物改性乳液的聚合物含量标准试验方法》(AASHTO T302—1999)规范了 FTIR 方法识别聚合物改性沥青(PMB)的程序标准,采用 FTIR 成功监测到 SBS 聚合物<sup>[10]</sup>。浙江省地方标准《改性沥青中 SBS 含量的测定 红外光谱法》(DB 33/T 989—2015)中将改性沥青 SBS 含量测定的红外光谱法纳入其中,选取红外光谱图中  $966\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰与  $1\,377\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰,以两峰面积比值 A 与 SBS 含量建立标准曲线,从而确定试样中 SBS 的含量<sup>[11]</sup>。虽然 FTIR 检测 SBS 含量已被广泛采用,但多数红外快速测定 SBS 含量的研究仅考虑了 SBS 掺量的单一因素,未考虑外加剂对检测结果的影响<sup>[12-14]</sup>。

由于 SBS 与沥青在表面张力、黏度和分子量等方面差异较大,在不添加外加剂的情况下,制作的 SBS 改性沥青混合物体系不稳定,因此在改性沥青生产过程中,为减少离析及促进 SBS 的溶胀并形成网状结构,常加入一定量的外加剂,如稳定剂硫磺和增溶剂橡胶油等<sup>[15]</sup>。其中硫磺主要用于

改善 SBS 改性沥青的离析问题,Feng 等对 SBS 改性沥青进行离析试验,结果表明,在 SBS 改性沥青中添加少量的硫磺后能大幅改善其存储稳定性<sup>[16]</sup>。橡胶油能促进 SBS 的溶胀并提高沥青的流动性,改善沥青低温性能,减少生产能耗等<sup>[17]</sup>。硫磺和橡胶油等外加剂的加入使沥青在 SBS 改性过程中发生一系列物理化学反应。少数研究分析了硫磺和橡胶油的加入对红外光谱测试 SBS 改性沥青特征峰值的影响,结果表明橡胶油及硫磺的加入均会影响检测结果,但其研究没有定量分析峰值变化趋势,对 SBS 含量预测的指导性不强<sup>[18]</sup>。罗桑等改变了 SBS 改性沥青种类、改性剂类型和稳定剂类型验证 FTIR 方法的适用性,得出其相对误差小于 5% 的结论,但该研究数据量小,结果说服力不强,且没有考虑外加剂的掺量对检测结果的影响<sup>[19]</sup>。

为了弥补现有研究的单一性及局限性,本文通过傅里叶变换红外光谱仪的透射扫描试验,获取 2 种不同的基质沥青、SBS 改性剂、硫磺、橡胶油、不同 SBS 掺量的改性沥青及加入 2 种外加剂的 SBS 改性沥青红外光谱图,分析 SBS 的特征吸收峰与改性沥青中 SBS 含量的关系,从而建立 SBS 含量预测标准曲线。随后采用正交试验方法设计 SBS 含量、橡胶油掺量和硫磺掺量三因素三水平的  $L_9(3^4)$  正交试验。通过正交试验的掺量预测结果,研究多因素综合作用下改性沥青 SBS 含量检测精度的变化情况,定性及定量分析外加剂对红外光谱快速检测 SBS 含量的影响。

## 1 红外光谱法测试方法

### 1.1 试验原材料

基质沥青为进口韩国 SK70<sup>#</sup> 石油沥青与中石油集团生产的石油沥青;SBS 改性剂为韩国锦湖 LG-501;橡胶油为环烷基橡胶油 KN4010,江苏宝利沥青股份有限公司提供;硫磺为纯度为 99% 以上的硫磺粉末,南京中东化玻仪器有限公司提供;四氢呋喃为国药集团化学试剂有限公司生产。实验室测得基质沥青和 SBS 改性剂的主要技术指标见表 1、表 2,试验各原材料及 SBS 改性沥青见图 1。

### 1.2 红外光谱试验及改性沥青样品制备

红外光谱试验仪器为美国 Thermo Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪。采用液泡法进行红外试验:分别将基质沥青,SBS 及由高速剪切

表 1 基质沥青技术性能检测结果		
Tab. 1 Technical performance test results of matrix asphalt		
技术指标	SK70 <sup>#</sup> 石油沥青	中石油沥青
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm	67.6	69.2
软化点(环球法)/℃	48.6	49.0
延度(15 ℃,5 cm·min <sup>-1</sup> )/cm	>100	>100
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.02	1.03
PG 分级	PG64	PG64

表 2 SBS 改性剂技术性能检测结果				
Tab. 2 Technical performance test results of SBS				
结构类型	嵌段比	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	熔融指数/(g·(10 min <sup>-1</sup> ))
线形	30/70	800	26	0.5

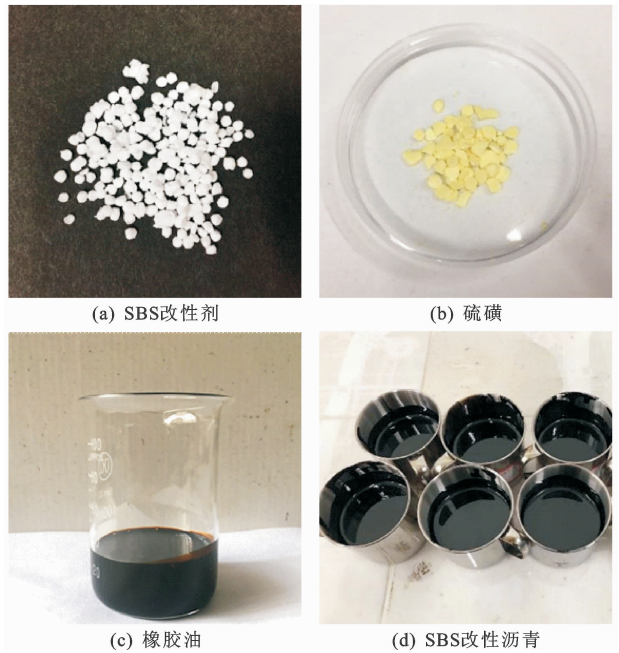


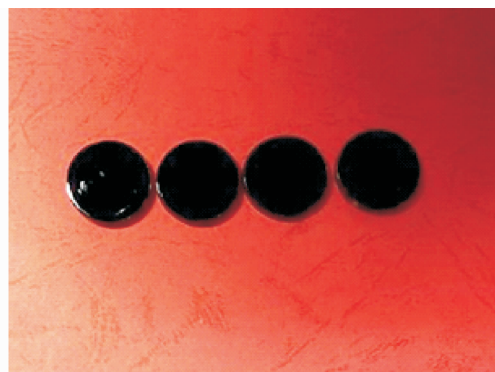
图 1 试验原材料及 SBS 改性沥青  
Fig. 1 Test raw materials and SBS modified asphalt

发育后的 SBS 改性沥青溶解于质量分数约为 10% 的四氢呋喃中,用专用试管将其涂抹至 KBr 盐片,涂抹均匀后置于专用红外干燥灯下 30 min,待溶剂完全挥发后制成红外光谱样品。红外试验光谱采集区间为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,红外光谱样品及仪器见图 2。用 SK70<sup>#</sup> 石油沥青与中石油沥青配制 SBS 含量为 2%、4%、6% 的改性沥青,每种配比制备 5 个平行试样,取其平均值作为计算结果。

## 2 结果与分析

### 2.1 SBS 改性沥青红外光谱分析

采用 OMINIC 软件读取红外光谱仪测得的 SBS、基质沥青和改性沥青光谱数据,本文以校正峰



(a) 红外光谱样品



(b) Nicolet iS10红外光谱仪

图2 红外光谱样品及仪器

Fig. 2 Infrared spectrum samples and instrument

面积作为选取的峰面积。图3为SBS改性剂、SK70<sup>®</sup>石油沥青与SBS改性沥青在400~1400 cm<sup>-1</sup>波数处的红外光谱图。可知,基质沥青在1377 cm<sup>-1</sup>附近存在甲基或亚甲基伸缩振动产生的吸收峰,SBS及SBS改性沥青在699、966 cm<sup>-1</sup>处存在2个较强的吸收峰,前者是苯环中C—H(聚苯乙烯)的面外摇摆振动形成的,后者是反式丁二烯=CHC<sub>2</sub>(聚丁二烯)的面外摇摆振动形成的<sup>[20]</sup>。后2个峰为SBS所特有,在改性沥青中根据SBS特征峰的有无可判断SBS的存在性。

图3还表明SBS对基质沥青改性的过程是物理相混的过程,在该过程中SBS改性沥青红外光谱为SBS的光谱图与基质沥青光谱图的简单叠加,不存在新峰的出现和已有峰的消失,这与文献[21]等的研究结果一致。SBS改性沥青在699、966 cm<sup>-1</sup>处保留了明显的SBS特征吸收峰,同时在1377 cm<sup>-1</sup>处具有基质沥青特征吸收峰。因此,可基于Lambert-Beer定律实现SBS改性沥青改性剂的定量分析<sup>[22]</sup>。Lambert-Beer定律表明某一波数 $\nu$ 处的吸光度与物质样品的浓度和光程长有关,其关系式为

$$A(\nu) = \lg\left(\frac{1}{T(\nu)}\right) = a(\nu)bc$$

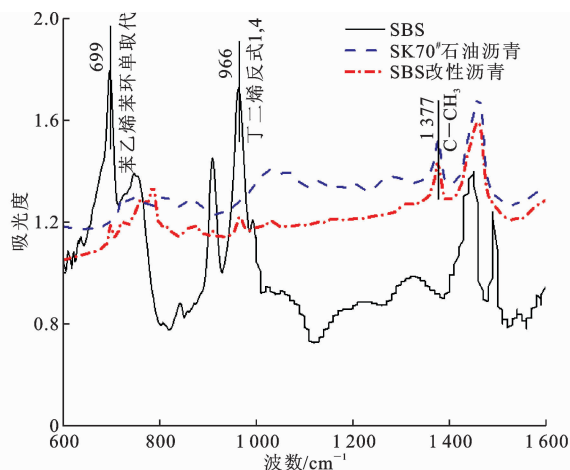


图3 SBS、基质沥青与SBS改性沥青红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of SBS, matrix asphalt and SBS modified asphalt

式中: $A(\nu)$ 为波数 $\nu$ 处的吸收强度(吸光度); $T(\nu)$ 为 $\nu$ 处的透光率; $a(\nu)$ 为 $\nu$ 处的吸光度系数; $b$ 为光程长(样品厚度,mm); $c$ 为物质样品的浓度(%)。

Lambert-Beer定律表明,SBS特征吸收峰面积或峰高与SBS含量成线性关系。本文选用吸收峰面积作为红外试验的吸收强度表征,在室内通过已知SBS含量的改性沥青红外光谱测试,建立SBS特定吸收峰面积比与SBS含量之间关系的标准曲线,实现对SBS含量的定量检测。

## 2.2 定量分析曲线的建立

利用红外光谱仪扫描制备好的SBS改性沥青样品,在OMINIC软件中选取特征峰位置,自动读取699、966、1377 cm<sup>-1</sup>波数处的特征峰面积,峰面积为峰两端最低点连线的上部分面积,如图4所示。在不同SBS含量(2%、4%、6%)的改性沥青红外光谱图中,波数699、966 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰特征明显,局部放大后可看出不同掺量下该处特征峰差异显著,说明SBS改性剂含量与波数699、966 cm<sup>-1</sup>处特征峰面积存在一定关系。一般采用同一个红外试验中SBS特征峰面积与基质沥青特征峰面积的比值来表征物质浓度,这种方法试验过程简单且准确度较高<sup>[23]</sup>。本文将特征峰699 cm<sup>-1</sup>面积与特征峰1377 cm<sup>-1</sup>面积的比值定义为 $A_{699}$ ,将特征峰966 cm<sup>-1</sup>面积与特征峰1377 cm<sup>-1</sup>面积的比值定义为 $A_{966}$ 。

以此建立吸收峰面积比值与SBS含量之间的标准曲线,拟合方程如表3所示。从表3可以看出:2种基质沥青的 $A_{699}$ 和 $A_{966}$ 值都随着SBS含量增加而增加,利用线性关系拟合发现其判断系数 $R^2$ 皆



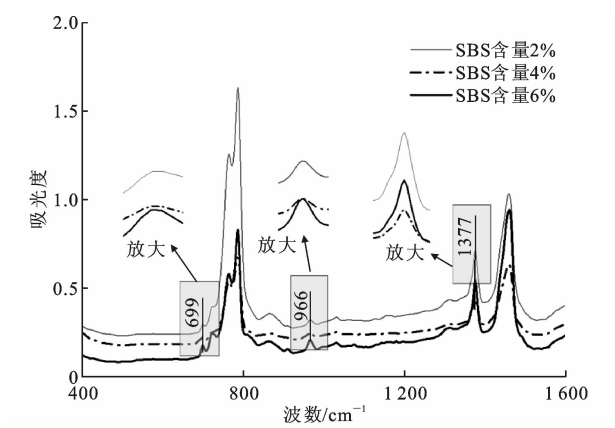


图 4 不同 SBS 含量的 SBS 改性沥青红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of SBS modified asphalt with different SBS contents

趋近于 1,说明两处吸收峰面积比值与 SBS 含量成良好的线性关系; $A_{699}$  和  $A_{966}$  值均可作为改性沥青中 SBS 含量确定的依据,与基质沥青种类无关,但 2 种基质沥青的标准方程有一定差异。所以采用该方法预测 SBS 含量时须采用相应基质沥青的标准曲线,如图 5 所示,不能用不同来源的基质沥青标准曲线代替。

表 3 不同波数处(699、966  $\text{cm}^{-1}$ )  $A$  值  
随 SBS 掺量变化的标准曲线

Tab. 3 Standard curves of $A$ values with SBS contents at different absorbances (699 and 966 $\text{cm}^{-1}$ )		
波数/ $\text{cm}^{-1}$	699	966
改性沥青(SK70 $\#$ )	$y=0.036\ 5x-0.0082$ $R^2=0.989\ 9$	$y=0.045\ 6x+0.003\ 7$ $R^2=0.998$
改性沥青(中石油)	$y=0.034\ 5x-0.006\ 9$ $R^2=0.990\ 9$	$y=0.048\ 1x+0.011\ 9$ $R^2=0.989\ 8$

注: $x$ 、 $y$  分别为拟合方程自变量和因变量。

2.3 外加剂对 SBS 含量 FTIR 检测精度的影响

2.3.1 正交试验方案设计

为研究稳定剂、增溶剂等因素对红外光谱方法应用的影响,制备了不同的 SBS、硫磺和橡胶油掺量的改性沥青,涉及 3 种影响因素,每种因素包含 3 个试验水平,各因素与水平见表 4。采用正交试验方法进行试验设计,满足要求的最优正交表为  $L_9(3^4)$  正交试验表,即 9 行(需要做的试验次数)4 列(最多能安排的因素)正交表。

将 SBS 含量为 2%、4%、6% 的改性沥青与 0%、0.1%、0.2% 的硫磺和 0%、2%、4% 的橡胶油混合,制备 9 种改性沥青,每种改性沥青制作 5 个平行试样,对各试样进行红外光谱扫描,读取相应吸收峰面积,计算各样品的红外光谱  $A$  值作为试验指标。表

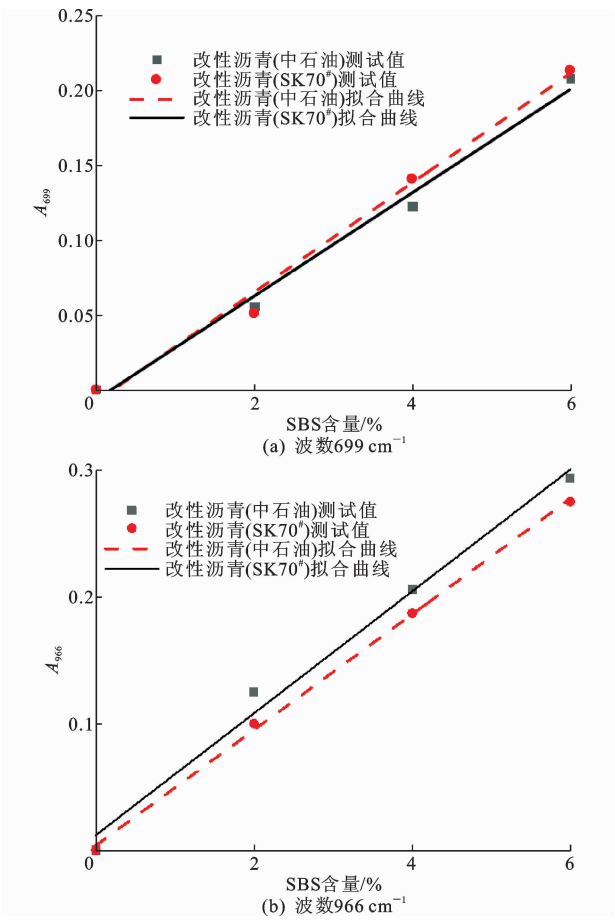


图 5 标准曲线

Fig. 5 Standard curves

表 4 因素水平

Tab. 4 Levels of different factors %

水平	因素 B (SBS 含量)	因素 C (硫磺掺量)	因素 D (橡胶油掺量)
I	2	0.0	0
II	4	0.1	2
III	6	0.2	4

5 为试验方案及各方案计算得到的  $A$  值。表 5 中的空列也称误差列,用来估计试验误差及各因素间相互作用的影响。

2.3.2 正交试验结果分析

以特征峰面积比  $A$  值为试验指标,采用方差分析法对正交试验结果进行分析。方差分析法通常用于 2 个或 2 个以上样本数据差别的显著性检验,又称 F 检验或变异性分析,相比极差分析法,方差分析法能精确估计各因素试验结果影响的重要程度,保证正交试验结果精确可靠<sup>[24]</sup>。

正交试验的方差分析可以利用 SPSS 数据分析软件进行。对  $A_{699}$ 、 $A_{966}$  分别进行方差分析,影响因素为 SBS 含量、硫磺掺量和橡胶油掺量,假定

表 5 正交试验方案  
Tab. 5 Orthogonal test plan

试验号	因素 B	因素 C	因素 D	空列	$A_{699}$	$A_{966}$
1	I	I	I	I	0.049	0.128
2	I	II	II	II	0.037	0.107
3	I	III	III	III	0.045	0.104
4	II	I	II	III	0.110	0.204
5	II	II	III	I	0.120	0.210
6	II	III	I	II	0.074	0.149
7	III	I	III	II	0.197	0.319
8	III	II	I	III	0.176	0.269
9	III	III	II	I	0.168	0.258

三者的效应之间相互独立,不存在相互关系。采用 SPSS 方差分析中无交互作用的多因素单变量模型,对三因素三水平进行比较分析。多因素方差分析采用 F 检验,其零假设为  $H_0$ ,各因素不同水平下的观测变量值无显著性差异。SPSS 将自动计算  $F$  值, $F$  值越大,其相应的因素对试验的影响程度越高,故能根据  $F$  值的大小排列出因素的主次程度,并根据  $F$  值分布给出相应的概率  $P$  值。通过比较  $P$  值与显著性水平  $\alpha$  的大小关系来判断各因素的不同水平对观测变量是否产生了显著性影响。

利用 SPSS21.0,以  $A_{699}$ 、 $A_{966}$  值为试验指标,分别进行多因素单变量方差分析,采用系统默认的显著性水平  $\alpha=0.05$ ,方差分析结果见表 6、表 7。

表 6 三因素主体间效应的检验( $A_{699}$ )

方差来源	离均差平方和	自由度	均方差	$F$ 值	$P$ 值
校正模型	0.152	6	0.025	131.704	$1.000\times10^{-13}$
截距	0.474	1	0.474	2 462.990	$1.000\times10^{-13}$
因素 B	0.145	2	0.072	376.333	$1.000\times10^{-13}$
因素 C	0.004	2	0.002	10.373	$2.771\times10^{-4}$
因素 D	0.002	2	0.001	6.094	$5.255\times10^{-3}$
误差	0.007	36	0.000		
总计	0.642	43			
校正总计	0.159	42			

由表 6 可以看出:3 个因素的影响主次为  $F_B$  (SBS 含量的  $F$  值)、 $F_C$  (硫磺掺量的  $F$  值)、 $F_D$  (橡胶油掺量的  $F$  值),表明对红外光谱图吸光度  $A_{699}$  值产生影响的因素主次顺序为 SBS 含量、硫磺掺量和橡胶油掺量。此外,2 自由度 3 因素显著性水平  $\alpha=0.05$  的临界值  $F_{(2,3)0.05}=19.164$ ,而  $F_B=376.333>F_{(2,3)0.05}$ , $F_C=10.373<F_{(2,3)0.05}$ , $F_D=6.094<F_{(2,3)0.05}$ ,说明 SBS 含量在 0.05 的显著性水

平上受试验因素的影响显著。SBS 含量、硫磺掺量、橡胶油掺量的  $P$  值分别为  $1\times10^{-13}$ 、 $2.771\times10^{-4}$ 、 $5.255\times10^{-3}$ ,可见各因素间差异是由误差造成的概率趋近于 0,均小于显著性水平  $\alpha=0.05$ ,说明这 3 个因素对红外光谱吸光度  $A_{699}$  值均有影响,但三者的影响程度具有较大的差异,SBS 含量因素的  $F$  值为 376.333,远大于硫磺掺量和橡胶油掺量的  $F$  值,因此 SBS 含量变化因素是显著性因素。

表 7 三因素主体间效应的检验( $A_{966}$ )

方差来源	离均差平方和	自由度	均方差	$F$ 值	$P$
校正模型	0.246	6	0.041	162.999	$1.000\times10^{-13}$
截距	1.533	1	1.533	6 093.735	$1.000\times10^{-13}$
因素 B	0.222	2	0.111	441.598	$1.000\times10^{-13}$
因素 C	0.017	2	0.008	33.542	$5.970\times10^{-9}$
因素 D	0.005	2	0.002	9.867	$3.832\times10^{-4}$
误差	0.009	36	0.000		
总计	1.824	43			
校正的总计	0.255	42			

由表 7 可以看出:对红外光谱的吸光度  $A_{966}$  值来说,SBS 含量、硫磺掺量、橡胶油掺量的概率  $P$  值均小于显著性水平  $\alpha=0.05$ ,因此,这 3 个因素都会对吸光度  $A_{966}$  值产生显著性影响。同时,比较三因素的  $F$  值发现,SBS 含量的  $F$  值远大于硫磺掺量和橡胶油掺量的  $F$  值,且硫磺掺量也大于橡胶油掺量的  $F$  值,3 个因素的影响主次与以  $A_{966}$  为指标时相同, $F_C=33.542>F_{(2,3)0.05}$ , $F_D=9.867<F_{(2,3)0.05}$ ,表明 SBS 含量和硫磺掺量在 0.05 的显著性水平上对试验影响表现为显著,橡胶油掺量对试验结果影响较小。利用 SPSS 剔除其他变量影响,计算出各因素不同水平下  $A_{966}$  的均值,即估算边际均值。图 6 为以  $A_{699}$  和  $A_{966}$  为指标计算得到的各因素估算边际均值图。

2.4 正交试验结果与标准曲线对比

根据表 3 中改性沥青(SK70<sup>#</sup>)对应的  $A_{699}$  和  $A_{966}$  曲线拟合公式,用掺加 3 种外加剂的正交试验样品 A 值反算改性沥青中 SBS 的含量,计算其与实际含量的相对误差,分析橡胶油和硫磺掺量对 SBS 含量预测效果的影响,结果如表 8 所示。

由表 8 可以看出:采用  $A_{966}$  值预测的 SBS 含量与实际含量的相对误差普遍小于  $A_{699}$  值预测的相对误差;个别试验的误差较大,不排除试验操作误差的影响,但总的来说外加剂的加入对红外光谱技术预测 SBS 含量的精度影响较大。

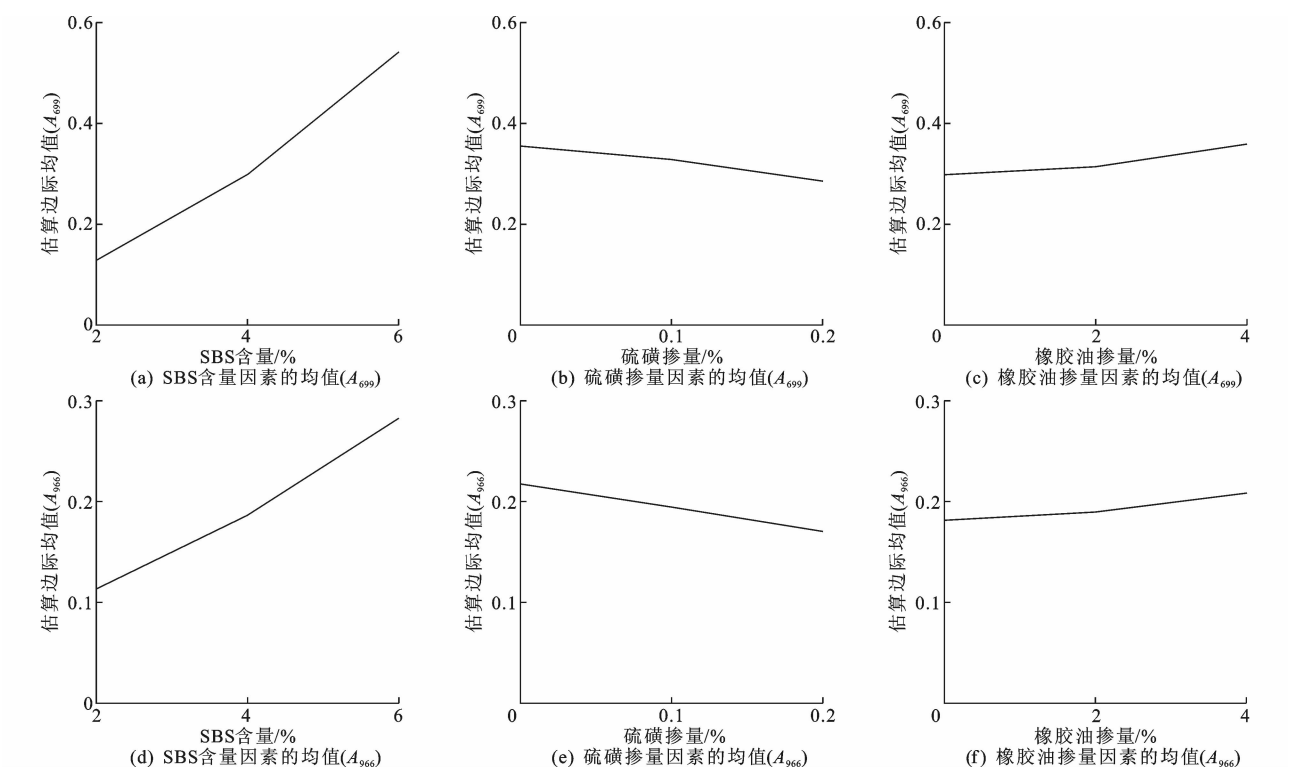


图 6 各因素的估算边界均值

Fig. 6 Estimated boundary average values of each factor

表 8 SBS 预测含量与实际含量的相对误差

Tab. 8 Relative error between predicted and actual contents of SBS

试验 编号	A <sub>699</sub> 值指标的参数				A <sub>966</sub> 值指标的参数			
	改性 沥青 A <sub>699</sub> 值	实际含 量/%	预测含 量/%	相对误 差/%	改性 沥青 A <sub>966</sub> 值	实际含 量/%	预测含 量/%	相对误 差/%
1	0.049	2	1.630	18.5	0.128	2	2.726	-36.294
2	0.037	2	1.264	36.8	0.107	2	2.265	-13.268
3	0.045	2	1.504	24.8	0.104	2	2.200	-9.978
4	0.110	4	3.378	15.5	0.204	4	4.393	-9.814
5	0.12	4	3.562	10.9	0.210	4	4.513	-12.813
6	0.074	4	2.345	41.4	0.149	4	3.186	20.340
7	0.197	6	5.910	1.5	0.319	6	6.914	-15.241
8	0.176	6	5.301	11.6	0.269	6	5.818	3.034
9	0.168	6	5.070	15.5	0.258	6	5.577	7.054

结合红外光谱图进一步分析各外掺剂影响的内在规律。图 7 为硫磺和橡胶油的红外光谱图。由图 7 可以看出:硫磺没有明显的特征峰,说明硫磺可能主要与改性沥青之间发生化学反应,如硫磺作为稳定剂引发 SBS 与沥青间发生加成和缩聚等化学反应,使 SBS 产生硫化交联,在沥青中形成空间网络结构;SBS 中聚丁二烯链段的双键或双键邻位的亚甲基在稳定剂的作用下与沥青中的羰基、羧基、羟基、酯基等活性基团发生反应,使沥青接枝到 SBS

上生成 SBS-沥青接枝物,进而减少红外光谱中 SBS 特征官能团的峰面积<sup>[25]</sup>。图 7 表明橡胶油在 1 377 cm<sup>-1</sup>处有一个特征峰,可推断橡胶油加入后 A 值计算公式的分母增大;从图 6 可明显看出橡胶油的加入降低了 A 值增加的幅度。可见红外光谱图不仅能确定聚合物的含量变化,还能在一定程度上分析变化产生的机理。

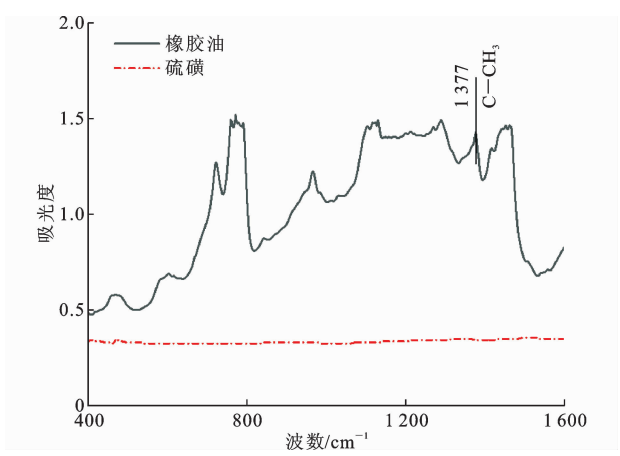
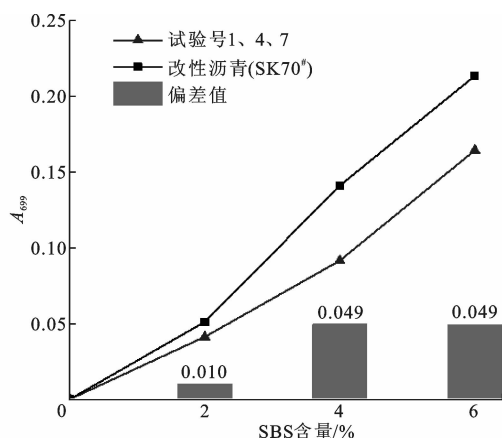


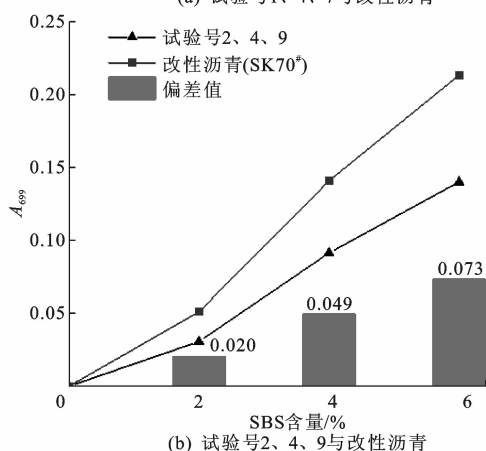
图 7 硫磺和橡胶油的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of sulfur and rubber oil

图 8、图 9 为正交试验中 3 个包含所有 SBS 掺量的试验样品计算得到的 A 值与 SK70<sup>#</sup> 石油沥青得到的相应 SBS 含量改性沥青 A 值对比结果,图中



(a) 试验号1、4、7与改性沥青



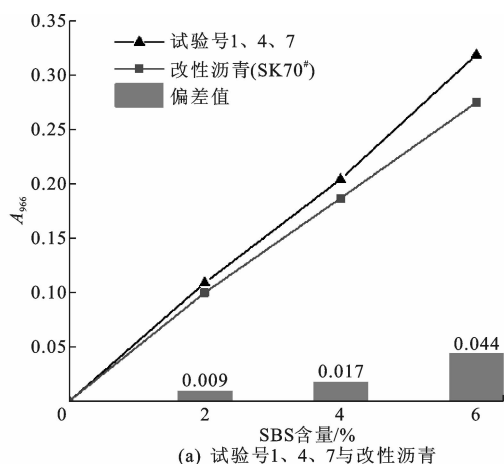
(b) 试验号2、4、9与改性沥青

图8 不同正交试验样品与SK70#改性沥青 $A_{699}$ 值随SBS含量变化趋势及偏差Fig. 8 Trend and deviation of  $A_{699}$  values of different orthogonal test samples and SK70# modified asphalt with SBS contents change

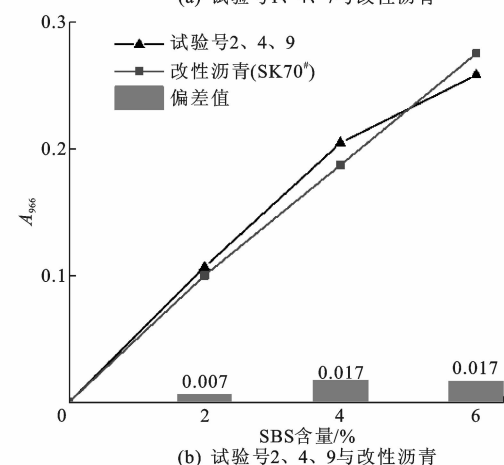
柱状块为2种条件下同一SBS含量 $A$ 值的偏差值。2种条件下3个正交试验号分别为1、4、7和2、4、9,前者是SBS含量为2%、4%、6%,硫磺掺量为0%,橡胶油掺量分别为0%、2%、4%的试样;后者是SBS含量为2%、4%、6%,橡胶油掺量为2%,硫磺掺量分别为0%、0.1%、0.2%的试样。可以看出,966  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰面积比偏差值明显小于699  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰面积比偏差值,因此采用966  $\text{cm}^{-1}$ 处峰面积比预测SBS含量具有更高的准确性。另外,外加剂的掺入使 $A$ 值随SBS含量变化曲线趋于无规律,使得采用标准曲线预测含有外加剂的改性沥青SBS含量变得困难。

### 3 结 语

(1)SBS和基质沥青的红外光谱图表明,基质沥青与SBS的特征峰具有良好的区分度,SBS在699、966  $\text{cm}^{-1}$ 波数处的吸收峰面积与基质沥青在1377



(a) 试验号1、4、7与改性沥青



(b) 试验号2、4、9与改性沥青

图9 不同正交试验样品与SK70#改性沥青 $A_{966}$ 值随SBS含量变化趋势及偏差Fig. 9 Trend and deviation of  $A_{966}$  values of different orthogonal test samples and SK70# modified asphalt with SBS contents change

$\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰面积的比值 $A$ 可以作为测定SBS含量的指标,其与SBS含量建立的标准曲线成良好的正相关关系,但基质沥青种类对标准曲线也有不可忽视的影响,所以应将标准曲线与基质沥青种类对应使用。

(2)正交试验结果表明,外加剂对红外光谱法预测SBS含量的精度影响较大, $P$ 值均小于0.05,除 $A_{966}$ 为指标的橡胶油掺量因素之外,其余因素的 $F$ 值均大于 $F$ 临界值,且因素主次顺序为SBS含量、硫磺掺量和橡胶油掺量。根据外加剂的光谱图分析 $A$ 值变化原因及趋势可知,硫磺加入后使SBS发生硫化交联,进而影响SBS特征官能团数量, $A$ 值随硫磺掺量增加而降低。橡胶油中含有基质沥青的特征官能团的加入减少了 $A$ 值随SBS含量增加而增加的幅度。

(3)对比正交试验试样与同一SBS含量的改性沥青(SK70#)的 $A$ 值,发现添加了外加剂后,采用



$A_{966}$  预测 SBS 含量比  $A_{699}$  具有更好的稳定性。但外加剂的加入使 A 值标准曲线趋于无规律,增加了 SBS 含量预测的困难。

(4)本文指出了红外光谱法检测 SBS 含量的局限性:在无外加剂情况下,FTIR 能快速准确地测定 SBS 含量;添加外加剂后,SBS 预测含量的相对误差普遍超过 10%;对正交试验的结果分析以 3 种因素交互作用不强为前提,在各因素相互影响的情况下该分析方法可能会有较大误差。在实际应用中,为了考虑外加剂的影响,在进行 FTIR 试验时应记录选用的基质沥青种类与添加的外加剂类型;同时可针对添加的外加剂进行大量的控制变量试验获取 SBS 预测含量变化趋势,以此来校正标准曲线,保证红外光谱技术应用的有效性。

## 参考文献:

## References:

- [1] 原健安,纪 东,祝志刚. SBS 剂量对改性沥青性质的影响[J]. 长安大学学报:自然科学版,2005,25(3):19-22.  
YUAN Jian-an,JI Dong,ZHU Zhi-gang. Effect of different dosage SBS on properties of modified asphalt [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition,2005,25(3):19-22.
- [2] 畅润田,李永锋,庞瑾瑜. SBS 掺量对改性沥青流变性能的影响 [J]. 石油沥青,2017,31(4):14-17.  
CHANG Run-tian,LI Yong-feng,PANG Jin-yu. The effect of SBS on modified asphalt rheological properties[J]. Petroleum Asphalt,2017,31(4):14-17.
- [3] 张洪伟. SBS 改性沥青改性剂含量快速检测技术研究综述 [J]. 内蒙古公路与运输,2016(4):1-4.  
ZHANG Hong-wei. Review on rapid detection technology of SBS modified asphalt modifier content[J]. Highways & Transportation in Inner Mongolia,2016(4):1-4.
- [4] SUN D Q,ZHANG L W. A quantitative determination of polymer content in SBS modified asphalt. Part I :State of the art [J]. Petroleum Science and Technology,2013,31(24):2636-2642.
- [5] 祁文洋,李立寒,汪于凯. 基于测力延度试验的 SBS 改性沥青老化特征评价指标[J]. 建筑材料学报,2014,17(3):543-547.  
QI Wen-yang,LI Li-han,WANG Yu-kai. Evaluation index of aging property of SBS modified asphalt based on force-ductility test[J]. Journal of Building and Materials,2014,17(3):543-547.
- [6] 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.  
HUANG Wei-dong,SUN Li-jun. Microscopic and quantitative analysis of polymer modified asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development,2002,19(3):9-11.
- [7] KOSINSKA J,BOCZKAJ G,GALEZOWSKA G,et al. Determination of modifier contents in polymer-modified bitumens and in samples collected from the roads using high-performance gel permeation/size-exclusion chromatography[J]. Road Materials & Pavement Design,2016,17(3):1-16.
- [8] ZHONG K,CAO D W,LUO S. Determination the modifier content in SBS modified asphalt based on infrared spectroscopy technique[J]. Applied Mechanics & Materials,2010,34-35:1129-1134.
- [9] SUN D Q,ZHANG L W,ZHANG X L. Quantification of SBS content in SBS polymer modified asphalt by FTIR [J]. Advanced Materials Research,2011,287-290:953-960.
- [10] 温肖博,王昊鹏. 光谱分析技术在道路工程材料中的应用研究[J]. 现代交通技术,2017,14(5):19-23.  
WEN Xiao-bo,WANG Hao-peng. Application of spectral analysis technology in road engineering materials[J]. Modern Transportation Technology,2017,14(5):19-23.
- [11] DB 33/T 989—2015,改性沥青中 SBS 含量的测定 红外光谱法[S].  
DB 33/T 989—2015, Determination of SBS quantity in modified asphalt:FTIR method[S].
- [12] 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.
- [13] 史宇明,杨钦麟,潘昌鸾,等. 基于红外光谱的改性沥青 SBS 含量测定可行性分析[J]. 交通科技,2018(1):127-130.  
SHI Yu-ming,YANG Qin-lin,PAN Chang-luan,et al. Feasibility study of determination of SBS contain in SBS modified asphalt based on FTIR[J]. Transportation Science & Technology,2018(1):127-130.
- [14] YE Z C,CHEN D,LING C,et al. Quantifying SBS content in modified asphalt using Fourier transform

- infrared spectroscopy [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1065-1069: 691-695.
- [15] 张林平, 张俊博. SBS 改性沥青中外加剂的作用[J]. 山西建筑, 2011, 37(22): 119-120.  
ZHANG Lin-ping, ZHANG Jun-bo. On roles of additional agent in SBS modified asphalt[J]. Shanxi Architecture, 2011, 37(22): 119-120.
- [16] FENG Z, YU J, WU S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/2/3): 507-517.
- [17] 岳秀梅. 再生剂对 SBS 老化沥青及热再生混合料性能的影响 [J]. 公路工程, 2016, 41(3): 78-84.  
YUE Xiu-mei. The effect of recycling agent on aged SBS modified asphalt and behavior of hot recycled mixture [J]. Highway Engineering, 2016, 41(3): 78-84.
- [18] LIN P, HUANG W D, LI Y. Investigation of influence factors on low temperature properties of SBS modified asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2017, 154: 609-622.
- [19] 罗 桑, 李 想, 田佳昊, 等. 基于红外光谱分析的改性沥青 SBS 含量快速测定技术[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2019, 39(3): 10-18.  
LUO Sang, LI Xiang, TIAN Jia-hao, et al. Rapid detection of SBS content in modified asphalt based on infrared spectrum analysis [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2019, 39(3): 10-18.
- [20] 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.
- [21] 肖 鹏, 康爱红, 李雪峰. 基于红外光谱法的 SBS 改性沥青共混机理 [J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2005, 26(6): 529-532.  
XIAO Peng, KANG Ai-hong, LI Xue-feng. Cross blend mechanism of SBS modified asphalt based on infrared spectra [J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2005, 26(6): 529-532.
- [22] MASSON J, PELLETIER L, COLLINS P. Rapid FT-IR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen [J]. Applied Polymer, 2001, 79(6): 1034-1041.
- [23] YUT I, ZOFKA A. Attenuated total reflection (ATR) Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of oxidized polymer-modified bitumens [J]. Applied Spectroscopy, 2011, 65(7): 765-770.
- [24] 邓振伟, 于 萍, 陈 玲. SPSS 软件在正交试验设计、结果分析中的应用 [J]. 电脑学习, 2009(5): 15-17.  
DENG Zhen-wei, YU Ping, CHEN Ling. Application of SPSS software in orthogonal design and result analysis [J]. Computer Study, 2009(5): 15-17.
- [25] 涂 娟, 范春华, 陈颖娣, 等. 添加剂对 SBS 改性沥青性能影响研究 [J]. 石油沥青, 2011, 25(5): 12-16.  
TU Juan, FAN Chun-hua, CHEN Ying-di, et al. Influence of additives on properties of SBS modified asphalt [J]. Petroleum Asphalt, 2011, 25(5): 12-16.