

基于 FTIR 法的改性沥青 SBS 掺量检测方法研究

王超^{1,2}, 朱木锋³, 朱耀庭^{1,2}, 王新武³, 俞喜兰^{1,2}

(1. 江西省交通科学研究院, 江西 南昌 330200; 2. 江西省道路材料与结构工程技术研究中心;
3. 江西省交通建设工程质量监督管理局)

摘要: 基于傅里叶变换红外光谱法(FTIR),对基质沥青、SBS及SBS改性沥青进行了透射光谱试验分析。研究表明:改性沥青红外光谱图中 966 cm^{-1} 处和 810 cm^{-1} 处的特征吸收峰可用于SBS掺量的定量分析,改性沥青中SBS掺量与 A_{966}/A_{810} (966 cm^{-1} 处与 810 cm^{-1} 处特征吸收峰面积比)存在明显的线性相关,相关系数可达0.995以上。提出的检测方法能够快速、准确地测定SBS改性沥青中改性剂掺量,从而达到检测、监控工程材料质量的目的。

关键词: SBS改性沥青; SBS掺量; 傅里叶变换红外光谱法(FTIR); 检测方法

1 前言

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青是基质沥青与聚合物改性剂SBS的共混物,因其具有高温稳定性、低温抗裂性、抗疲劳性等优良路用性能,已广泛应用于高等级公路、机场道面等工程的建设与养护。实际工程中,改性剂SBS掺量是决定沥青路面路用性能的重要因素之一,一般情况下SBS掺量为3.5%~5%(质量分数),若掺量不足,改性沥青中SBS无法形成网状连续相,达不到预期的改性效果。因此,准确测量改性沥青中SBS掺量,加强改性沥青生产过程中SBS掺量的监控对保证工程质量有着重要意义。

目前,国内外对改性沥青SBS掺量的测试方法主要有两大类:①通过分析改性沥青的针入度、软化点、延度、弹性恢复、运动黏度等性能指标,得出改性沥青的各项性能指标与其SBS掺量之间的相关性,如Diefenderfer等提出的弹性回复表征法,武建民等提出的多指标与SBS含量灰色关联分析法等;②根据SBS的物理、化学特性,通过物理或化学分析测试方法,得出改性沥青中SBS含量与其理化特性之间的相关性,如荧光显微法、凝胶渗透色谱法、热失重法和化学滴定法等。以上方法均存在精度不高、辨识困难等不足。

该文采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR),对工程中常用的基质沥青、SBS及SBS改性沥青分别进行透射光谱分析,通过确定基质沥青、SBS的特征吸收峰,建立吸收强度比与SBS掺量之间的标准曲线,并校准验证FTIR检测方法的准确性,为SBS改性剂检测应用提供理论依据和应用基础。

2 FTIR 原理

按照量子学理论,将一束连续的红外光照射到样品物质上,会引起物质的振动-转动能级跳跃,某些特定波长的红外光会被物质吸收,于是形成了反映不同波长处的吸光度变化的红外光谱图。有机结构分析应用最广的是中红外区(波数 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$),这一区段的光谱可以较为有效地描述化学组成与分子结构的关系,尤其是 $1\,300\sim600\text{ cm}^{-1}$ 区段,当分子结构稍有不同,该区的吸收峰就有显著的差异,据此可作为判别物质存在的依据。

根据朗伯-比耳(Lambert-Beer)原理,当一束红外光穿透样品时,某一波数(ν)处的吸收强度与样品中该波数处对应物质的含量和光程长有关,即:

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

式中: $A(\nu)$ 为波数 ν 处的吸收强度(可用特征吸收峰

收稿日期:2019-12-20(修改稿)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51508246);江西省工程技术研究中心计划项目(编号:20171BCD40017);江西省交通运输厅科技计划项目(编号:2017H0011);江西省交通运输厅重点科研项目(编号:2016C0007)

作者简介:王超,男,硕士, E-mail: samedhi@126.com

面积表征); $T(\nu)$ 为波数 ν 处的透光率; $a(\nu)$ 为波数 ν 处的吸光度系数,可由化工手册查得; b 为光程长,亦即样品厚度; c 为样品中物质的浓度。

不同样品的厚度不易保持一致,而吸收强度比值与样品的厚度无关,如式(2)所示。由式(2)可知:改性沥青中的 SBS 掺量与特征吸收峰面积比存在量化关系。因此,对若干份已知的不同 SBS 掺量的标准改性沥青样品进行红外光谱分析,测得各标准样品的 SBS、沥青的特征吸收峰面积,即可作出特征吸收峰面积比与 SBS 掺量的标准曲线,利用该标准曲线可计算出被测改性沥青样品中的 SBS 掺量。

$$\frac{A_{\text{SBS}}}{A_{\text{沥青}}}=\frac{a_{\text{SBS}}bc_{\text{SBS}}}{a_{\text{沥青}}bc_{\text{沥青}}}=\frac{a_{\text{SBS}}c_{\text{SBS}}}{a_{\text{沥青}}c_{\text{沥青}}}\tag{2}$$

式中: A_{SBS} 、 $A_{\text{沥青}}$ 分别为 SBS、沥青特征吸收峰的峰面积; a_{SBS} 、 $a_{\text{沥青}}$ 分别为 SBS、沥青特征吸收峰峰顶所对应波数的吸光度系数,可由相关文献查得; c_{SBS} 、 $c_{\text{沥青}}$ 分别为样品中 SBS、沥青的浓度。

3 材料与试验

3.1 原材料

基质沥青采用中石化 70[#] A 级沥青,基本性能指标如表 1 所示。SBS 采用 1301 型和 4303 型,基本性能指标如表 2 所示。四氢呋喃的纯度为分析纯。

表 1 基质沥青基本性能指标

软化点/ ℃	针入度 (25℃)/(0.1 mm)	延度(15℃, 5 cm/min)/cm
49	65	>100

表 2 SBS 基本性能指标

型号	结构类型	嵌段比	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
1301	线型	30/70	≥16	≥700
4303	星型	40/60	≥8	≥550

3.2 改性沥青制备

- (1) 将基质沥青加热到 170℃后掺入一定量的 SBS 改性剂,低速搅拌 30 min。
- (2) 将基质沥青和 SBS 改性剂混合物在 180℃下,采用 6 000 r/min 的转速剪切 45 min。
- (3) 将经高速剪切后的改性沥青放入 170℃烘箱内静置溶胀 1 h,然后静置冷却至室温。

利用上述方法,制备 1301 型 SBS 改性沥青、4303 型 SBS 改性沥青及 1301 型与 4303 型混合(质量分数

为 50%的 1301 型+质量分数为 50%的 4303 型)改性沥青共 3 种,其配方如表 3 所示。每个配方制备 3 份改性沥青样品用于红外光谱测试分析。

表 3 改性沥青样品配方

编号	SBS 型号	SBS 掺量/%	基质沥青/%
MA-1-0	1301	0	100
MA-1-1		1	99
MA-1-2		2	98
MA-1-3		3	97
MA-1-4		4	96
MA-1-5		5	95
MA-2-0	4303	0	100
MA-2-1		1	99
MA-2-2		2	98
MA-2-3		3	97
MA-2-4		4	96
MA-2-5		5	95
MA-3-0	50% 1301 +50% 4303	0	100
MA-3-1		1	99
MA-3-2		2	98
MA-3-3		3	97
MA-3-4		4	96
MA-3-5		5	95

3.3 试验方法

利用四氢呋喃将样品溶解,制成 10%质量浓度的溶液,将溶液滴加在预制的溴化钾窗片上,再将滴加了样品溶液的溴化钾窗片置于 60℃的红外烘箱中 20 min,以保证四氢呋喃溶剂完全挥发,使样品在溴化钾窗片上形成一层均匀透光的薄膜。将 Nicolet iS 10 红外光谱仪采集区间设置为 4 000~400 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹,对 SBS 改性剂、基质沥青及改性沥青样品分别进行透射红外光谱测试分析,每份样品测试 3 次。改性沥青红外光谱特征吸收峰面积值取 3 次测试的平均值,如 3 个面积值中有超过平均值±5%的,则剔除该值后取平均值。

4 结果与分析

4.1 确定特征吸收峰

图 1 为 SBS、基质沥青和改性沥青的红外光谱图。从图 1 中可以发现:

(1) 两种 SBS 的光谱图线形几乎一致,在 966、911、699 cm^{-1} 处均出现明显吸收峰,其中 966、911 cm^{-1} 分别为聚丁二烯反式 1、4 和 1、2 结构的特征吸收峰,699 cm^{-1} 处吸收峰则归属于苯乙烯基环单取代峰;基质沥青在 810、1 377 cm^{-1} 处出现不同于 SBS 的吸收峰,其中 810 cm^{-1} 归属于苯环上 C—H 面外摇摆振动,1 377 cm^{-1} 处的吸收峰则由 C—CH₃ 面内伸缩振动形成。

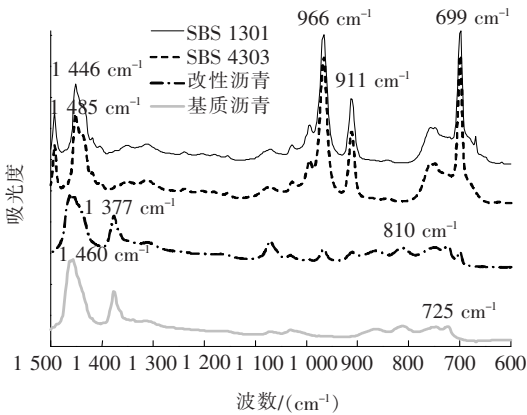


图1 SBS、SBS 改性沥青和基质沥青的红外光谱

(2) 改性沥青红外光谱图近似于 SBS 与基质沥青红外光谱图的线性叠加。改性沥青红外光谱图中 1 446、1 485 cm^{-1} 处 SBS 特征吸收峰与 1 460 cm^{-1} 处基质沥青特征吸收峰,699 cm^{-1} 处 SBS 特征吸收峰与 725 cm^{-1} 处基质沥青特征吸收峰均较为接近,存在相互干扰;966 cm^{-1} 处 SBS 特征吸收峰和 810 cm^{-1} 处基质沥青特征吸收峰较为明显。因此,选择 810 cm^{-1} 处吸收峰作为改性沥青中沥青相的特征吸收峰,966 cm^{-1} 处吸收峰作为改性沥青中 SBS 的特征吸收峰。

图 2~4 为 3 种改性沥青不同 SBS 掺量的红外光谱图。从图中可以看出:3 种改性沥青 966 cm^{-1} 处特征峰的面积随改性剂掺量的增大而增大,而 810 cm^{-1} 处特征峰的面积变化不大,这表明 966 cm^{-1} 处(SBS 的特征吸收峰)特征峰面积和 810 cm^{-1} 处(沥青相的特征吸收峰)吸收峰面积可用于改性沥青 SBS 掺量的定量分析。

4.2 绘制标准曲线

如图 5 所示,以特征吸收峰的峰面积来表征改性沥青的吸收强度,特征吸收峰面积的计算采用固定波数区间。各 SBS 改性沥青不同 SBS 掺量的 A_{966}/A_{810} (966 cm^{-1} 处与 810 cm^{-1} 处特征吸收峰面积比)如表 4 所示。根据式(2)可作出 3 种改性沥青的 SBS 掺量

与 A_{966}/A_{810} 之间的标准曲线,如图 6 所示。

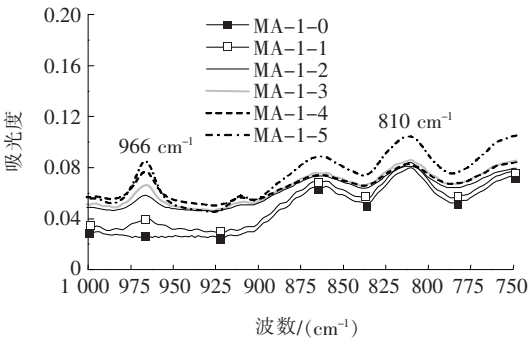


图2 1301 型 SBS 改性沥青不同改性剂掺量的红外光谱

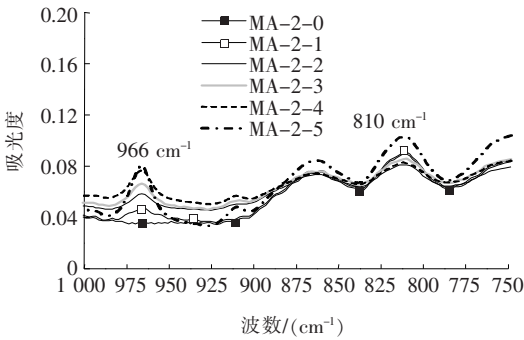


图3 4303 型 SBS 改性沥青不同改性剂掺量的红外光谱

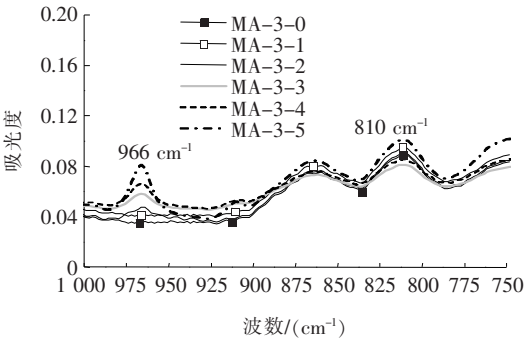


图4 1301+4303 型 SBS 改性沥青不同改性剂掺量的红外光谱

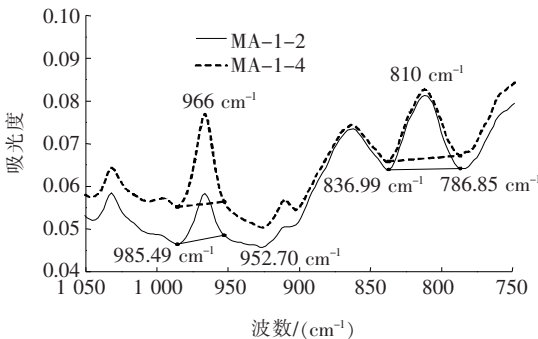


图5 特征峰面积计算示例

表 4 改性沥青不同 SBS 掺量的 A_{966}/A_{810}

SBS 型号	SBS 掺量/%	A_{966}/A_{810}
1301	0	0.009 2
	1	0.183 6
	2	0.345 9
	3	0.488 6
	4	0.678 0
4303	5	0.825 7
	0	0.010 5
	1	0.179 8
	2	0.335 4
	3	0.460 0
50%1301+ 50%4303	4	0.633 0
	5	0.752 2
	0	0.018 0
	1	0.180 0
	2	0.334 5
	3	0.467 4
	4	0.623 3
	5	0.801 0

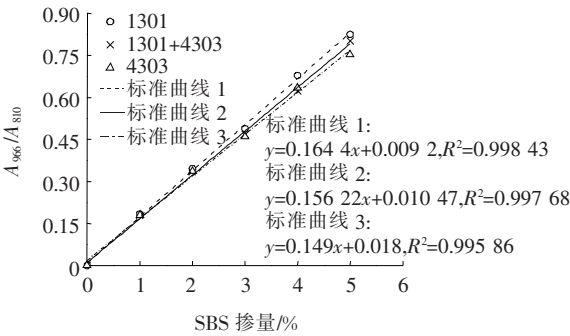


图 6 SBS 掺量与 A_{966}/A_{810} 的标准曲线

从图 6 可以看出:3 种型号改性沥青的 SBS 掺量与 A_{966}/A_{810} 之间存在明显的线性相关,相关系数为 0.995 以上。改性沥青的改性剂种类不同,其改性剂掺量与 A_{966}/A_{810} 的标准曲线也各不相同,工程应用中应根据各改性剂的种类分别作出标准曲线以检测其改性剂掺量。

4.3 校验标准曲线

SBS 掺量检测值误差分析如表 5 所示。
从表 5 可以看出:3 种改性沥青 SBS 掺量的检测值绝对误差为 $-0.024\% \sim 0.025\%$,相对误差为 $0.34\% \sim 0.56\%$,平均相对误差为 0.44% ,说明该检测方法可以用于改性沥青 SBS 掺量的精确测定,进而

达到监控工程材料质量的目的。

表 5 SBS 掺量检测值与实际值误差分析

SBS 型号	实际值/%	检测值/%	绝对误差/%	相对误差/%
1301	2.50	2.491	-0.009	0.36
	3.50	3.518	0.018	0.51
	4.50	4.525	0.025	0.56
4303	2.50	2.510	0.010	0.40
	3.50	3.487	-0.013	0.37
	4.50	4.479	-0.021	0.47
50%1301+ 50%4303	2.50	2.489	-0.011	0.44
	3.50	3.512	0.012	0.34
	4.50	4.476	-0.024	0.53

5 结论

- (1) 966 cm^{-1} 处(SBS 的特征吸收峰)特征峰面积和 810 cm^{-1} 处(沥青相的特征吸收峰)吸收峰面积可用于改性沥青 SBS 掺量的定量分析。
- (2) 改性沥青的 SBS 掺量与 A_{966}/A_{810} 存在明显的线性相关,相关系数可达 0.995 以上。不同 SBS 型号的改性沥青其 SBS 掺量与 A_{966}/A_{810} 之间的标准曲线各不相同,利用相应标准曲线可计算出被测改性沥青样品中的 SBS 掺量。
- (3) 红外光谱法可以快速、精确地检测出改性沥青中 SBS 改性剂的掺量。

参考文献:

[1] Tae Woo Kim, Jongeun Baek, Hyun Jong Lee, et al. Fatigue Performance Evaluation of SBS Modified Mastic Asphalt Mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 908—916.

[2] Maninder Singh, Praveen Kumar, Mannan Rai Maurya. Strength Characteristics of SBS Modified Asphalt Mixes with Various Aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 815—823.

[3] 赵晓雷, 孟祥海, 肖泽玉. 方哈高速公路 SBS 改性沥青混凝土路面的应用[J]. 东北林业大学学报, 2005(5).

[4] 史保华, 蔡良才, 王声, 等. 改性沥青在机场道面的应用分析[J]. 公路, 2003(6).

[5] Diefenderfer S. Detection of Polymer Modifiers in Asphalt Binder (FHWA/VTRC 06—R18)[R]. Virginia: Virginia Transportation Research Council, 2006.

纳米 SiO₂ 改性水泥混凝土抗盐冻性能研究

孙琳

(广东省交通规划设计研究院股份有限公司, 广东 广州 510507)

摘要:通过慢冻法试验以单位面积剥蚀量及相对动弹模量为评价指标研究不同掺量下纳米 SiO₂ 改性混凝土抗盐冻融循环能力,并进行三点弯曲试验,研究其断裂韧度及断裂能损失率,基于此建立水胶比 $W/B=0.31$ 时的盐冻融损伤回归方程。结果表明:经过纳米 SiO₂ 改性的混凝土抗盐冻融性能明显提升,在 60 次冻融循环之内,2.0% 掺量下最大可分别提升混凝土约 70% 单位面积剥蚀量、24.2% 相对动弹模量、29.5% 断裂韧度及 10.9% 断裂能,且纳米 SiO₂ 存在最佳掺量范围 1.5%~2.0%;在 $W/B=0.31$ 时,纳米 SiO₂ 改性混凝土单位面积剥蚀量、相对动弹模量、断裂韧度损失率以及断裂能损失率与其掺量、冻融次数之间存在较为显著的数学关系。

关键词:纳米 SiO₂; 改性水泥混凝土; 单位面积剥蚀量; 相对动弹模量; 断裂特性参数; 抗盐冻性能

水泥混凝土由于其较高的承载能力及安全舒适等特点成为国内外应用最广的路用材料,然而其具有低抗弯拉强度、高刚度及高脆性等不足,使其服役期间经常出现断裂等破坏,严重影响其使用功能及服役寿命。近年来纳米材料应用越来越广,逐渐被广大道路研究者应用于道路材料中。纳米 SiO₂ 由于其物理填充作用、优越的稳定性、补强性及更为彻底的火山灰效应,国内外众多学者对其在混凝土结构中的应用情况展开了大量研究。

纳米 SiO₂ 应用于混凝土中其微观结构、水化性能、力学性能均有明显的提高。纳米 SiO₂ 可以促进混凝土水化,并在水化早期与 Ca(OH)₂ 迅速发生二次水化反应,生成更为稳定的 C—S—H 凝胶,且在掺量为 0.25%~3% 时其诱导水化反应进程速度更快。Salkhordeh 等及 Hosseini 等均发现纳米 SiO₂ 的掺入可极大提高混凝土的抗压强度,10% 掺量水平可提升约 64.86% 的混凝土 28 d 抗压强度。同时纳米 SiO₂ 对混凝土的抗弯拉强度及疲劳寿命亦有大幅度提升,

李朋飞等研究发现,0.75% 掺量水平下,其改性混凝土抗弯拉强度可提升 7.4% 以上,同时在 0.75、0.80、0.85 的应力水平下,混凝土疲劳寿命可分别提升 48.4%、48.6%、68.6%。此外,徐晶等采用纳米压痕技术对纳米 SiO₂ 改性混凝土界面过渡区(ITZ)进行表征,并建立了分析模型,结果发现,纳米 SiO₂ 由于其自身的物理填充作用及火山灰效应产物,极大填充了混凝土内部微孔,并主要提高了 ITZ 的力学强度,可提高 60% ITZ 与浆体之间的模量,明显改善 ITZ 的微观结构。

纳米 SiO₂ 改性混凝土具有更好的微观结构、水化性能、力学性能,然而水泥混凝土路面服役过程中往往由于温度、水分、盐离子等影响而受到冻融破坏,因此,纳米 SiO₂ 改性混凝土能否具有良好的应用前景,其抗盐冻融循环性能至关重要,目前,国内外学者对此研究尚且不足。基于此,该文将以单位面积剥蚀量及相对动弹模量为评价指标对纳米 SiO₂ 改性混凝土进行抗盐冻试验,同时利用三点弯曲试验,并以断裂韧度及断

- *****
- [6] 武建民,张雪林,陈忠达,等. 改性沥青中 SBS 剂量检测方法[J]. 交通运输工程学报,2012(3).
- [7] 刘博. 改性沥青中 SBS 含量物理检测方法研究[D]. 中南大学硕士学位论文,2013.
- [8] Loucks D A, Seguin F P. Analysis of asphalt: US, 4990456[P], 1991-02-05.
- [9] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社,2005.