

傅立叶变换红外光谱法应用于 SBS 改性沥青中改性剂含量的测定

田燕龙¹, 王毅², 王箫²,

(1.北京京仪智能科技股份有限公司, 北京 100022; 2.北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心、北京市企业技术中心, 北京 100095)

摘要: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene copolymer, SBS)改性沥青是目前公路工程中用量最大的改性沥青品种。傅立叶变换红外光谱法已经成为一种检测改性沥青中 SBS 含量的标准方法。然而当前傅立叶变换红外光谱法用于 SBS 含量检测时常用的测样方法如 ATR 法和窗片法, 由于光程不固定等因素导致测试的重复性较差。本文采用光程固定的液体池法代替 ATR 法和窗片法来进行改性沥青中 SBS 含量的测定, 有效避免了因平行结果相对偏差太大而进行耗时耗力的重复性实验。液体池法的可靠性高, 标准曲线的拟合度达到 0.99343。

关键词: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;傅立叶变换红外光谱;液体池

Determination of modifier content in SBS modified asphalt by Fourier transform infrared spectroscopy

Ting Yan-long¹, Wang Yi², Wang Xiao², Xin Xin²

(1. Beijing Instrument Intelligent Technology co., Ltd., Beijing 100022, PR China; 2. Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co., Ltd., Beijing Engineering Research Center of Material Composition Analytical Instrument, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing 100095, PR China)

Abstract: Styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS) modified asphalt is the most used modified asphalt in highway engineering at present. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy has become a standard method to detect SBS content in modified asphalt. However, common sample handling methods such as attenuated total reflection (ATR) method and window method used in SBS content detection by Fourier transform infrared spectroscopy possess poor test repeatability due to unfixed optical path. In this paper, the liquid cell method with fixed optical path was used instead of ATR method and window method to determine SBS content in modified asphalt, which

effectively avoided time-consuming and labor-consuming repetitive experiments due to the large relative deviation of parallel results. The reliability of liquid cell method is high, and the fitting degree of standard curve is 0.99343.

Keywords: Styrene-butadiene-styrene copolymer; Fourier transform infrared spectroscopy; Liquid cell

1 引言

进入本世纪以来,我国经济始终保持着增长态势,国家对公路交通建设的投资力度加大,目前中国高速公路里程已位居世界之首,其中沥青路面约占 70%^[1]。由于改性沥青能够极大改善高速公路路面的温度稳定性、弹性恢复能力、抗车辙能力等,目前已经逐渐成为我国沥青市场的发展方向之一^[2]。在众多的沥青改性剂中,苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene copolymer, SBS)能够同时改善沥青的高低温性能及感温性能,使其成为研究和应用最多的品种, SBS 改性沥青占全球沥青需求量的 61%之多。然而只有当基质沥青中 SBS 的掺入量达到合适的比例时,才能形成弹性稳定体系,发挥最好的路用性能, SBS 的含量对 SBS 改性沥青的路用性能起着决定性影响^[3-5]。

使用傅立叶变换红外光谱法可以实现对改性沥青中 SBS 含量的准确测量。浙江省于 2015 年首先发布了基于红外光谱法的改性沥青 SBS 含量测定标准,此后山东省和江西省也先后发布了类似标准。2019 年交通运输部发布的最新一版《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中,红外光谱法也是测试改性沥青中 SBS 含量的标准方法^[6]。然而客户在按照标准进行实际操作时反应,标准中使用的 ATR 法和窗片法由于光程不固定导致测试的重复性较差,不但影响了实验结果的可信度,而且经常需要反复重复测试,耗时耗力。针对 ATR 法和窗片法重复性差的问题,本实验采用光程固定的液体池法代替 ATR 法和窗片法来进行改性沥青中 SBS 含量的测定。

2 测试原理

根据 Lambert-Beer 定律,利用待测物质特征官能团在特定波长(波数)处的红外吸收强度与物质浓度的正比关系,进行改性沥青中 SBS 含量测定。本方法选取改性沥青红外光谱图中 966cm^{-1} 处的 C=C 基团上碳氢键弯曲振动特征吸收峰(来源于 SBS),和 1377cm^{-1} 处的 CH_3 基团上碳氢键弯曲振动特征吸收峰(来源于基质沥青),作为 SBS 含量测定的特征吸收峰。分别测量特征吸收峰面积(S_{966} 和 S_{1377}),计算两峰面积的比值(A),以比值(A)与

SBS 含量建立线性标准曲线。通过对待测改性沥青试样进行红外光谱检测、两特征峰面积测量以及比值 (A) 的计算, 对照标准曲线, 确定试样中 SBS 的含量。

3 实验配置

3.1 仪器配置

表 1 仪器主要配置

名称	规格型号	厂家
主机	WQF-530 傅立叶变换红 外光谱仪	北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司
	MainFTOS Suite 光谱采集 软件	北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司
软件	傅立叶变换红外沥青 测量系统	北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司
附件	KBr 液体池	北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司

3.2 试剂耗材

四氯化碳(分析纯); 改性沥青标样, SBS 含量为 3.5%、4.0%、4.5%、5.0%和 5.5%。

4 测试方法

4.1 仪器条件

测量模式: 透过率; 波数范围: $1600\text{cm}^{-1}\sim 900\text{cm}^{-1}$; 采样分辨率: 4cm^{-1} ; 扫描次数: 16 次。

4.2 测试过程

4.2.1 标样处理

(1) 将不同 SBS 含量的改性沥青标样在恒温烘箱中加热至 150°C , 标样呈均匀流动、粘稠液体状时, 称取约 1.5g (称准至 0.1g) 置于 20mL 待盖玻璃容器中。

(2) 在玻璃容器中加入 20ml 四氯化碳, 密封, 超声处理 10min, 室温放置 2h, 得到不同 SBS 含量的改性沥青标样溶液。

4.2.2 标样测试

(1) 使用注射器将四氯化碳注入到液体池中测试并记录背景光谱。

(2) 将四氯化碳排出, 使用注射器将改性沥青标样溶液注入到液体池中测试并记录标样光谱, 测试完成后用四氯化碳将液体池洗干净。

(3) 重复上述步骤，每个标样测试五次。

5 测试结果

5.1 A 值计算

北分瑞利“傅立叶变换变换红外沥青测量系统”自带 A 值计算功能，将所有标样的光谱数据导入“傅立叶变换变换红外沥青测量系统”后软件自动计算得到 A 值，避免了繁琐的手工计算。表 2 给出了不同浓度标样使用“傅立叶变换变换红外沥青测量系统”计算得到的 A 值结果。每个样品测试了 5 次，因此可以计算得到 5 个 A 值，将每个样品的 5 个 A 值取平均，计算得到对应样品的平均 A 值 (A_s)。 A_s 与取平均的 5 个 A 值的最大相对偏差不能超过 5%，超过则需重新测量。

表 2 不同 SBS 含量 SBS 改性沥青红外光谱的峰面积比值及平均值

平行样号	A=S ₉₆₆ /S ₁₃₇₇				
	3.5%SBS	4.0%SBS	4.5%SBS	5.0%SBS	5.5%SBS
1	0.313	0.380	0.395	0.455	0.522
2	0.301	0.377	0.403	0.456	0.509
3	0.301	0.384	0.409	0.452	0.526
4	0.319	0.372	0.422	0.466	0.506
5	0.305	0.380	0.407	0.470	0.515
平均值	0.308	0.379	0.407	0.460	0.516
最大相对偏差 (%)	3.560	1.715	3.552	2.165	1.940

5.2 标曲建立

以 SBS 含量为横坐标、对应的 A_s 值为纵坐标，利用北分瑞利“傅立叶变换变换红外沥青测量系统”自动建立标准曲线，曲线方程为 $y=0.09940x-0.0333$ ($R^2=0.99340$)。拟合得到的标准曲线的拟合度为 0.99340，满足拟合度大于 0.99 的要求，标准曲线可以使用。

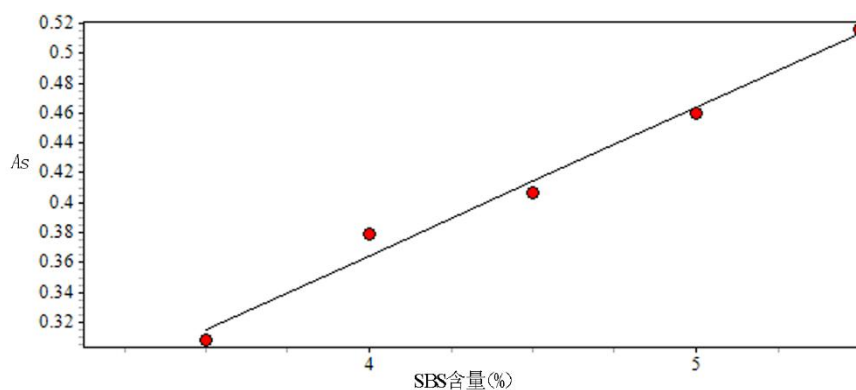


图 1 不同 SBS 含量改性沥青标样的标准曲线

6 结论

本方案使用固定光程液体池配合实验室/便携式傅立叶变换红外光谱仪进行改性沥青中 SBS 含量测定，方法重复性好，大大降低了一线操作人员的实操难度，节省了客户的人力成本；傅立叶变换红外沥青测量系统专用软件将 A 值计算、标曲建立和未知样检测等需要大量手工计算的工作全部自动化，避免了繁琐地手动计算过程，提高了客户的效率；所建标曲拟合度达到 0.99 以上，满足相关标准要求。

参考文献：

- [1] 高莉宁, 缙晶, 符小红, 等. 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物改性沥青中改性剂含量的检测方法[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(36): 54-61.
- [2] 陈志国, 秦卫军, 卓瑞, 等. 基于红外光谱的沥青 SBS 含量自动测定方法[J]. 吉林大学学报(信息科学版), 2018, 36(5): 497-503.
- [3] 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.
- [4] 耿九光, 原健安, 王乾. 基于 GPC 法的改性沥青 SBS 含量测试方法研究[J]. 应用化工, 2013, 42(9): 1706-1711.
- [5] 张露喜, 朱自强, 鲁光银, 等. 沥青路面 SBS 含量检测仪的研制与应用[J]. 公路交通技术, 2015, (2): 57-63.
- [6] 刘新海, 关志娟, 许新权, 等. 基于 FTIR 衰减全反射法的 SBS 含量快速测试方法研究[J]. 广东公路交通, 2020, 46(3): 1-5.