

基于 FTIR 的基质沥青老化特性微观分析*

袁朝圣^{1,2}, 李强^{1,3}, 王春奇¹

(1.长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 2.江西省交通工程质量监督站试验检测中心, 江西 南昌 330096; 3.道路结构与材料交通行业重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要: 对 70[#] A 级石油基质沥青进行不同老化温度下热氧老化试验和 70 °C 下热光氧耦合老化试验, 采用傅里叶红外光谱(FTIR)的衰减全反射法(ATR)对沥青老化前后官能团指数的变化进行分析。结果表明, 羰基指数 CI 和亚砷基指数 SI 能很好地表征沥青老化过程中微观结构的变化, 并可从微观层面准确量化沥青的老化程度。

关键词: 公路; 沥青; 老化程度; 傅里叶红外光谱(FTIR); 微观分析

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2021)06-0059-06

沥青混合料在日照、雨水、环境温度与氧气等共同作用下产生老化是导致沥青路面损坏的重要原因。早期沥青路面的老化大多通过沥青与沥青混合料的宏观性能来表征, 而沥青的化学成分非常复杂, 沥青老化的本质是沥青微观层面的物质结构发生变化, 只有通过微观分析才能准确把握沥青老化的本质, 也只有这样才能获得更准确、快捷的沥青老化评价方法。目前常采用傅里叶红外光谱(FTIR)观测沥青微观结构的变化, 并采用特征吸收峰的峰面积对沥青红外光谱数据进行分析。金鸣林等利用 FT-IR 对比分析韩国 70[#] 沥青在热氧老化前后的官能团变化, 发现羰基吸收峰面积随着老化和老化温度的增加而增大, 亚砷基吸收峰面积的变化不明显。Mohammad L. N., Gao Ying 等通过 FTIR 分析了改性沥青路面旧料中沥青的化学成分。宋家乐等发现沥青的羰基指数 CI 和亚砷基指数 SI 随老化时间的延长而增大。大多数研究停留于沥青老化过程中红外光谱特征峰的变化, 缺乏对特征峰面积变化值与老化温度、老化时间关系的定量分析; 老化条件多集中在热氧老化模拟, 对光氧老化与热光氧耦合老化的研究较少。该文针对 70[#] A 级石油基质沥青进行不同老化温度(70、100、135 和 163 °C)下热氧老化试验和 70 °C 下热光氧耦合老化试验, 采用 FTIR 的衰减全反射法(ATR)对沥青老化前后官能团指数的变化进行量化分析, 提出基质沥青老化微观结构特性表征指标和分析方法。

1 基质沥青老化试验方案与分析方法

1.1 沥青原材料

试验选用 70[#] A 级道路石油沥青, 其主要技术指标见表 1。

表 1 70[#] A 级石油基质沥青的性能指标

| 项目 | 测试结果 |
|---------------------------------|--------|
| 针入度(25 °C, 5 s, 100 g)/(0.1 mm) | 60.1 |
| 针入度指数 | -1.085 |
| 软化点(R&B)/°C | 47.5 |
| 60 °C 动力黏度/(Pa·s) | 357.7 |
| 15 °C 延度/cm | >100 |
| 旋转薄膜烘箱试验 质量变化/% | -0.19 |
| (RTFOT, 163 °C, 针入度比/% | 79.5 |
| 85 min)残留物 残留延度(15 °C)/cm | 41.0 |

1.2 老化试验方案

1.2.1 试验参数确定

(1) 热氧老化。夏季高温时沥青路面表面温度达 50~70 °C。考虑沥青路面极端气候情况, 同时便于室内试验设备控制和老化试验时间控制, 将 70 °C 作为沥青老化的基本控制温度。用于沥青长期老化评价的压力老化容器(PAV)加速老化试验采用的老化控制温度为 100 °C, 模拟短期老化的薄膜烘箱老化试验(TFOT)和旋转薄膜烘箱老化试验(RTFOT)采用的老化控制温度为 163 °C。为保证整个老化试验温度变化具有良好的梯度, 增加 135 °C 控制温度, 135 °C 也是基质沥青的储存温度, 具有一定

* 基金项目: 湖南省岳阳市科学技术局科技计划项目(2019-3-10); 广西玉林市科学技术局科学研究与技术开发计划项目(玉市科 201925003)

工程意义。综上,室内沥青热氧老化拟定的控制温度为70、100、135和163℃,涵盖基质沥青从低温到高温的范围,具有良好的温度梯度和代表性。

(2) 热光氧耦合老化。采用自主研发的紫外老化系统,以大功率高压汞灯作为紫外光源,辐射光谱为280~420 nm,紫外辐射强度为0~120 W/m²,老化温度为60~170℃,实现不同老化方式编程时序分段控制和时序循环控制。考虑试验样品量和老化时间,将热光氧耦合老化条件设定为紫外辐射强度100 W/m²、老化温度70℃。

1.2.2 老化模拟试验方案

在室内进行沥青老化模拟试验时,为模拟沥青路面施工过程的老化,所有沥青老化试样均先用RTFOT方法(163℃,85 min)进行短期老化,将163℃下沥青热氧老化时间划分为6、12、18和24 h 4个梯度。考虑到中国南方大部分地区一年的紫外辐射强度在135 MJ/m²左右,按每天老化23 h、紫外辐射强度100 W/m²计算,相当于室内模拟老化时间为15.7 d左右。因此,热光氧耦合老化按16 d,分4、8、12、16 d 4个梯度(见表2)。

表2 室内基质沥青老化模拟试验方案

| 组别 | 温度/℃ | 老化方式 | 老化时间 |
|----|------|---------------|--------------|
| 1 | 163 | RTFOT | 85 min |
| 2 | 70 | RTFOT+热光氧耦合老化 | 4、8、12、16 d |
| 3 | 70 | RTFOT+热氧老化 | 7、15、23 d |
| 4 | 100 | RTFOT+热氧老化 | 5、10、15 d |
| 5 | 135 | RTFOT+热氧老化 | 2、6、10 d |
| 6 | 163 | RTFOT+热氧老化 | 6、12、18、24 h |

1.3 FTIR 分析方法

ATR法制样简单且不破坏样品,也不会因样品被挤压或研磨而引起微观形貌改变。FTIR分析采用红外光谱的金刚石附件对老化沥青进行ATR扫描,光谱范围4 000~650 cm⁻¹,扫描次数32次。

红外光谱采用OMNIC软件进行分析,依据Beer-Lambert定律,将试验所得沥青红外光谱图转换为以吸光度为纵坐标、波数为横坐标的二维图,通过积分法计算各特征峰的面积。为定量表征基质沥青老化过程中化学结构的变化,参考Lamontagne J.等提出的分析方法,通过红外光谱特定波数段与全部特定波数的面积比计算得到官能团指数,并根据官能团指数的变化比较老化前后沥青化学结构的变化。选用羰基指数CI和亚砜基指数SI定量表征基质沥青老化过程中官能团的演变,公式如下:

$$CI = \frac{A_{1700}}{\sum A} \quad (1)$$

$$SI = \frac{A_{1030}}{\sum A} \quad (2)$$

$$\sum A = A_{2920} + A_{2851} + A_{1700} + A_{1598} + A_{1456} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{809} + A_{743} + A_{722} \quad (3)$$

2 基质沥青老化试验结果分析

2.1 红外光谱图分析

为分析基质沥青在不同老化温度下官能团的变化,对老化沥青的官能团归属进行判断。基质沥青在不同热氧老化条件下的红外光谱见图1~4。从图1~4可看出:1) 3 420 cm⁻¹处的吸收峰呈单峰且宽状分布,判定为O—H键的伸缩振动峰;2) 3 000与3 050 cm⁻¹之间的吸收峰是芳香族的伸缩振动;3) 2 920 cm⁻¹为甲基—CH₃—的伸缩振动吸收峰,2 851 cm⁻¹为亚甲基—CH₂—伸缩振动吸收峰,其中亚甲基—CH₂—的吸收最强;4) 1 700 cm⁻¹处的吸收峰归属于羰基C=O官能团的振动;5) 1 598 cm⁻¹处的吸收峰是由非对称取代苯环呼吸振动引起的;6) 1 456及1 376 cm⁻¹处的2个强吸收峰是由C—CH₃的不对称键与—CH₂—的对称键的伸缩振动引起的;7) 1 030 cm⁻¹处的强吸收峰归属于亚砜基S=O官能团的振动;8) 809、864 cm⁻¹是表示芳香族外面的吸收频率,说明该沥青中含有芳香族类;9) 722 cm⁻¹处的吸收峰是烷基弯曲振动的结果,根据其吸收峰位置可确定烷基—(CH₂)_n—中n大于4;10) 743 cm⁻¹处也有明显的吸收峰,表示有n=2的烷烃存在。综上,推测70# A级石油基质沥青主要由环烷烃、烷烃、芳香烃及杂原子衍生物构成。

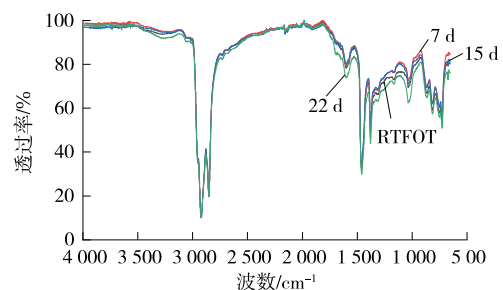


图1 70℃热氧老化温度下基质沥青的红外光谱

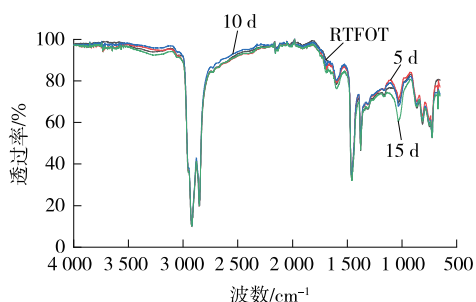


图2 100 °C热氧老化温度下基质沥青的红外光谱

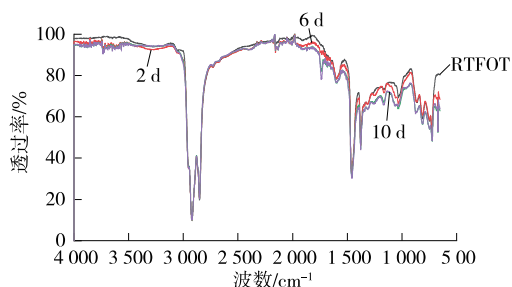


图3 135 °C热氧老化温度下基质沥青的红外光谱

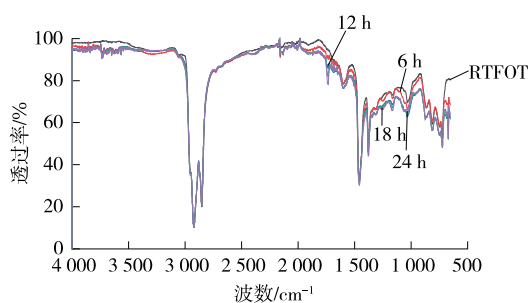


图4 163 °C热氧老化温度下基质沥青的红外光谱

从图1~4还可以看出:1) 基质沥青经过不同温度和时间的热氧老化后,其特征吸收峰位置与短期老化的基本一致。2) 1700 cm^{-1} 处的羰基吸收峰随老化温度和老化时间的增加从无到有愈发明显。3) 1030 cm^{-1} 处的亚砷基吸收峰增幅较有限,但仍在缓慢增加;而在 163 °C 热氧老化条件下,老化24 h的亚砷基吸收峰小于老化18 h的,表现为先增大后减小,表明沥青中硫元素的浓度已达不到继续发生氧化反应的条件。

70 °C 热氧老化和热光氧耦合老化下基质沥青的红外光谱见图5。从图5可看出:2种老化条件下沥青红外光谱特征峰的位置大致相同,但热光氧耦合老化表现出更强的羰基吸收峰(1700 cm^{-1} 处),说明基质沥青在热光氧耦合条件下的氧化程度比相同温度热氧条件下更强烈,即老化程度更大。

2.2 官能团指数分析

根据不同老化条件下红外光谱的分析结果,采

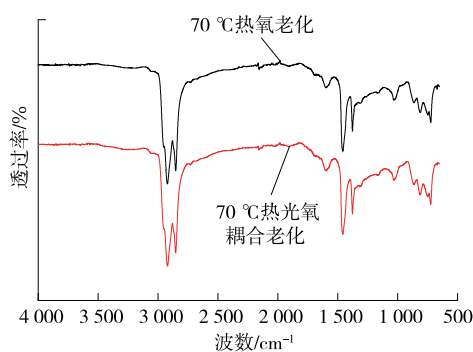


图5 热氧和热光氧耦合条件下红外光谱图对比

用式(1)~(3)计算 CI 和 SI , 结果见表3。从表3可看出:各老化条件下基质沥青的老化程度随着老化时间的延长而加深, CI 和 SI 也持续增大,表明这2个指标能反映基质沥青的老化程度。

表3 不同老化条件下基质沥青的 CI 和 SI 变化

| 老化条件 | 老化时间 | 羰基指数 CI | 亚砷基指数 SI |
|----------------------------------|--------|-----------|------------|
| 原样 | 0 | 0.000 0 | 0.005 6 |
| 163 °C (RTFOT) | 85 min | 0.001 8 | 0.015 6 |
| RTFOT+ 70 °C 热光氧耦合老化 | 4 d | 0.005 9 | 0.014 4 |
| | 8 d | 0.007 2 | 0.014 8 |
| | 12 d | 0.007 7 | 0.015 4 |
| RTFOT+ 70 °C 热氧老化 | 16 d | 0.008 1 | 0.015 7 |
| | 7 d | 0.004 6 | 0.015 6 |
| | 15 d | 0.006 0 | 0.016 7 |
| RTFOT+ 100 °C 热氧老化 | 22 d | 0.006 7 | 0.018 0 |
| | 5 d | 0.007 9 | 0.016 0 |
| | 10 d | 0.013 7 | 0.016 4 |
| RTFOT+ 135 °C 热氧老化 | 15 d | 0.017 0 | 0.017 7 |
| | 2 d | 0.014 4 | 0.012 2 |
| | 6 d | 0.020 1 | 0.023 4 |
| RTFOT+ 163 °C 热氧老化 | 10 d | 0.024 3 | 0.032 6 |
| | 6 h | 0.010 6 | 0.010 2 |
| | 12 h | 0.016 6 | 0.010 6 |
| | 18 h | 0.022 1 | 0.011 2 |
| | 24 h | 0.026 0 | 0.010 8 |

2.2.1 不同老化条件下羰基指数 CI 分析

各热氧老化温度下基质沥青的 CI 随老化时间的变化见图6。从图6可看出:1) 不同老化温度下 CI 指标随着老化时间的延长逐渐增加。这是由于羰基是沥青中的碳链断裂(即 $C=C$ 键断裂)引发氧化反应而生成的,只要有足够高的温度作为反应条件,沥青中的 $C=C$ 就会一直发生氧化反应直至反应完全,而沥青中存在大量 $C=C$ 键,沥青的氧化老化又是一个十分漫长的过程,因而羰基浓度随着沥

青老化的进行持续增长。2) 不同老化温度下 CI 指标的增长速率随着老化时间的延长逐渐降低。分析其原因, 一是 $C=C$ 键的浓度随着老化时间的增加而降低, 导致反应速率逐渐降低; 二是沥青老化是氧气由表面向内逐渐扩散的过程, 表层沥青生成的氧化产物随着老化时间的增加而增多, 使进入内部沥青并与之反应的氧浓度越来越低, 导致反应速率降

低。3) 随着老化温度的升高, CI 增大到某一数值所需时间越短, 如 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温热氧老化下老化 22 d 的 CI 指标不及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 5 d 的 CI 指标, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧老化下老化 10 d 的 CI 不及 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 2 d 的 CI 指标。表明老化温度对沥青的老化影响非常显著, 在低温热氧老化下 CI 增长缓慢; 随着温度的升高, 沥青的老化速率成倍增长。

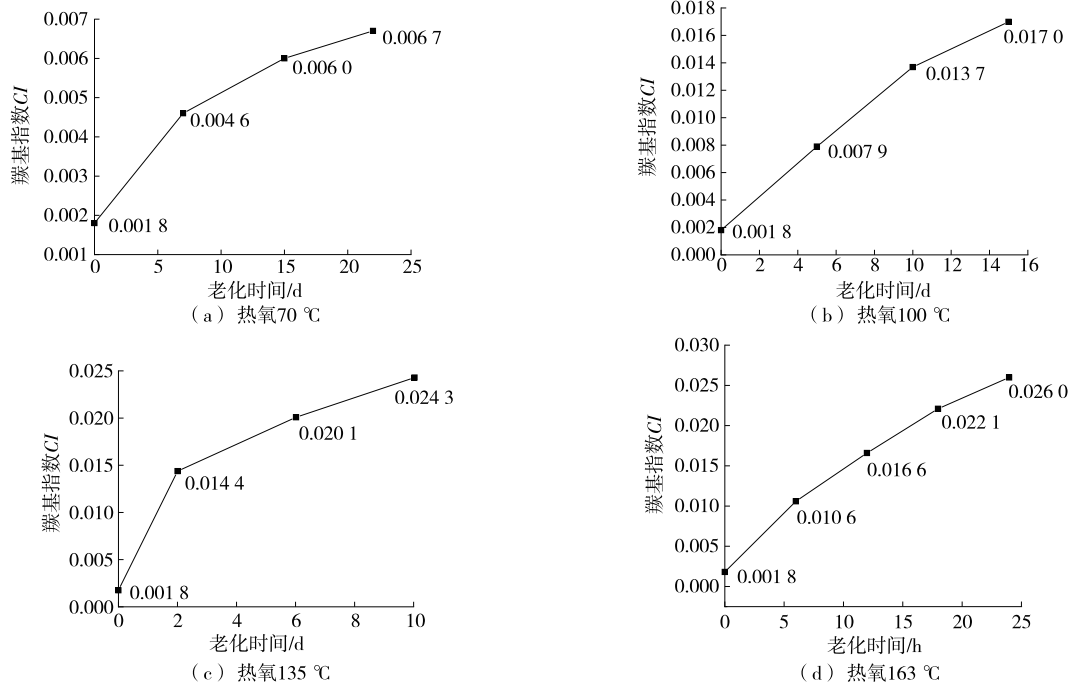


图6 不同热氧老化温度下 CI 随老化时间的变化

$70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热光氧耦合条件下基质沥青的 CI 随老化时间的变化见图 7。从图 7 可看出: 1) CI 随着老化时间的延长而增加, 但其增长速率逐渐降低, 与热氧老化规律类似。2) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热光氧耦合条件下基质沥青的 CI 随老化时间的变化曲线呈现指数函数特征, 拟合方程的相关性系数 R^2 高达 0.997, 说明 CI 能很好地表征热光氧耦合条件下沥青的老化程度。

对比 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧老化和热光氧耦合老化, 基质沥

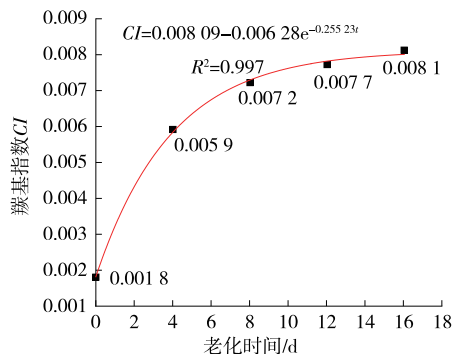


图7 热光氧耦合条件下 CI 随老化时间的变化

青的羰基指数 CI 随老化时间的变化见图 8。从图 8 可看出: 热光氧耦合老化初期沥青的老化速率较大, 但随老化时间的增加, 沥青的老化速率逐渐变缓, 并趋向于同条件的热氧老化速率。这是因为热光氧耦合老化的作用机理不同于热氧老化, 它是一个由外向内逐渐渗透的老化过程, 处于沥青膜外侧近光源的表层沥青受到热光氧耦合老化作用, 而处在一定深度的沥青难以受到紫外线的影响。因此, 耦合老化的作用效果随沥青膜深度的增加逐渐衰

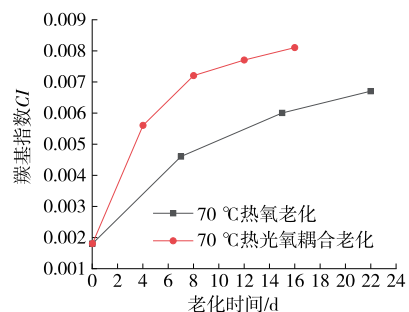


图8 热氧和热光氧耦合条件下的 CI 对比

减,表层沥青达到一定老化程度后,阻碍了紫外光对更深层次沥青的影响,此时其主要进行热氧老化乃至绝氧热老化,即老化中后期转为以热氧老化为主。

2.2.2 不同老化条件下亚砷基指数 SI 分析

各热氧老化温度下基质沥青的 SI 随老化时间的变化见图 9。从图 9 可看出:1) SI 在老化初期增速较大,而达到某一拐点后逐渐趋于稳定,但仍有小幅增长。这是因为沥青中的硫比碳具有更强的反应活性,亚砷基总是先于羰基反应。2) 在 $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧老化过程中,以短期老化为起点, SI 未见明显增长,反而低于短期老化沥青的 SI ,表明沥青的氧化反应

进行到一定程度时,高温对亚砷基的增长会起较大的抑制作用,由于沥青中的 $\text{S}=\text{O}$ 键在高温下易于分解,且远大于硫氧化生成 $\text{S}=\text{O}$ 键的数量,亚砷基的浓度不增反减。3) 在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧条件下,老化初期 SI 的变化与 $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一致,但随着老化时间的延续大幅增长,老化过程中生成的 $\text{S}=\text{O}$ 键总量远大于其分解的数量,即基质沥青中的硫在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧条件下更易被氧化。4) 在 70 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧条件下, SI 在达到拐点后增速骤降,而后数值缓慢增加,说明沥青中的硫在低温热氧老化下的氧化程度较低, $\text{S}=\text{O}$ 键的分解程度也较小。

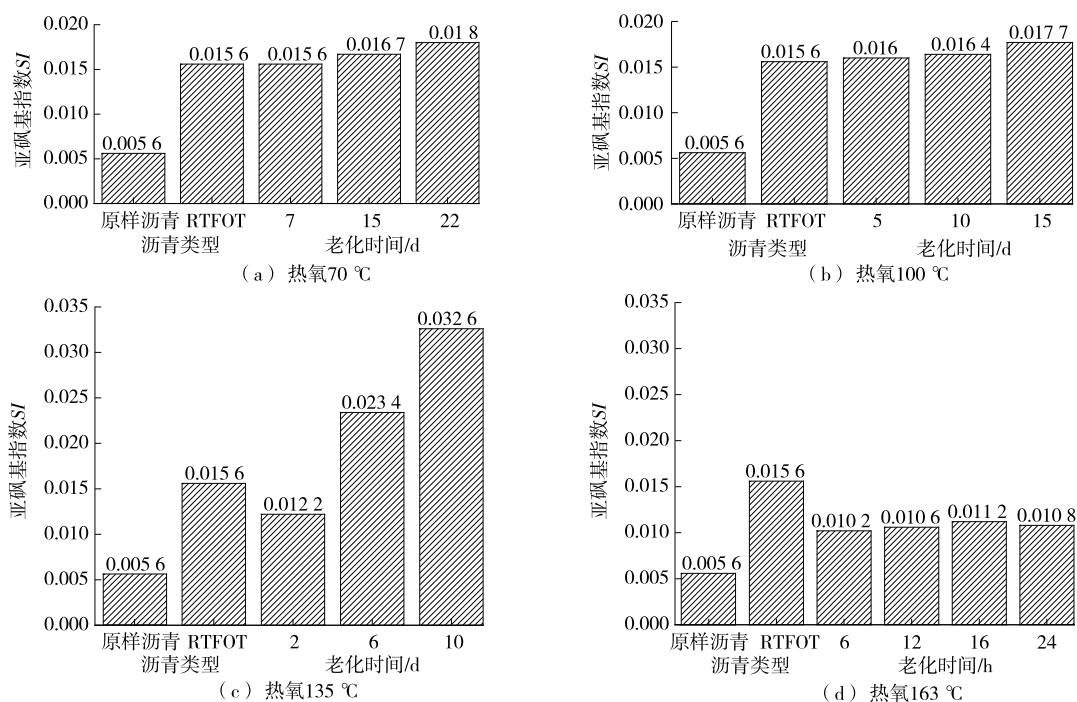


图 9 不同热氧老化温度下 SI 随老化时间的变化

$70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热光氧耦合条件下基质沥青的 SI 随老化时间的变化见图 10。从图 10 可看出: SI 的变化规律与 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热氧老化大致相同,但到达拐点后呈下降趋势,而后缓慢增加。说明热光氧耦合作用在一定程度上对基质沥青中亚砷基的增长起抑制作用,即

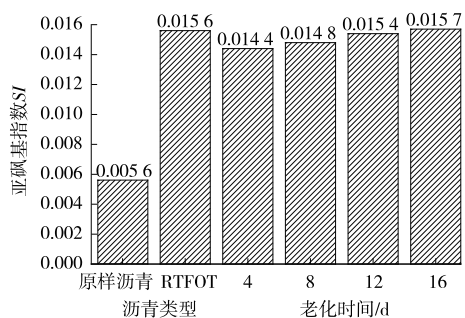


图 10 热光氧耦合条件下 SI 随老化时间的变化

促进 $\text{S}=\text{O}$ 键的分解。

3 结论

(1) 采用 FTIR 技术能对不同老化条件下基质沥青的老化特征进行分析,基于 FTIR 红外光谱图计算获得的羰基指数 CI 和亚砷基指数 SI 均能很好地表征基质沥青老化过程中微观结构的变化,能从微观层面揭示其老化机理。

(2) 在热氧和热光氧耦合老化条件下,基质沥青的 CI 随着老化温度的升高和老化时间的延长不断增大,但增长速率均逐渐减小。对于热光氧耦合老化,初期紫外线对老化的影响较大,由于表层沥青老化生成物阻碍了紫外线对更深层次沥青的照射,

后期则以热氧老化为主。

(3) 基质沥青在整个老化过程中都伴有 S=O 键的生成与分解。随着老化温度的升高, 沥青中 S=O 键的分解程度逐渐增大, 硫的氧化程度先增大后减小, 而紫外线会促进 S=O 键的分解。

参考文献:

- [1] 郑南翔, 纪小平, 侯月琴. 沥青紫外线老化后性能衰减的非线性预测[J]. 公路交通科技, 2009, 26(4): 33-36+41.
- [2] 潘晓峰, 祝鸿, 石鹏程, 等. 全气候沥青混合料中老化沥青的微观性能非线性模型[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(5): 780-785.
- [3] 赵永利, 顾凡, 黄晓明. 基于 FTIR 的 SBS 改性沥青老化特性分析[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(5): 620-623.
- [4] 王春奇, 刘展瑞, 曾令康, 等. 基于 FTIR 技术的沥青老化研究[J]. 公路与汽运, 2020(4): 58-62.
- [5] LIU Shengjie, PENG Aihong, ZHOU Shengbo, et al. Evaluation of the ageing behaviour of waste engine oil-modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 394-408.
- [6] YAO H, YOU Z, LI L, et al. Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfibre-modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 327-337.
- [7] 金鸣林, 杨俊和, 冯安祖, 等. 韩国 70 道路沥青老化特性分析(II): 官能团与分子结构变化[J]. 煤炭转化, 2002, 25(1): 91-96.
- [8] MOHAMMAD L N, NEGULESCU L I, WU Zhong, et al. Investigation of the use of recycled polymer modified asphalt binder in asphalt concrete pavements [C]//Asphalt Paving Technologists Proceeding of the Technical Sessions, Asphalt Paving Technology, 2003: 551-994.
- [9] GAO Ying, GU Fan, ZHAO Yongli. Thermal oxidative aging characterization of SBS modified asphalt [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Material Science Edition, 2013, 28(1): 88-92.
- [10] 徐鸥明, 韩森, 李洪军. 紫外线对沥青特征官能团和玻

璃化温度的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2007, 27(2): 16-20.

- [11] 郝增恒, 张肖宁, 盛兴跃, 等. 超热老化条件下改性沥青的老化机理[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 433-437.
- [12] WON Jun Woo, EDWARD Ofori-Abebesse, ARIF Chowdhury, et al. Polymer modified asphalt durability in pavements [R]. FHWA/TX-07/0-4688-1, 2007.
- [13] 刘奔, 沈菊男, 石鹏程. 老化沥青纳米尺度微观特性及其官能团性能[J]. 公路交通科技, 2016, 33(2): 6-13.
- [14] 李宁利, 赵新坡, 孙吉书, 等. 橡胶沥青老化机理研究[J]. 公路交通科技, 2015, 32(7): 18-22+27.
- [15] 常嵘, 王宏鑫. 沥青老化行为与老化机理研究[J]. 中国科技论文, 2020, 15(4): 420-424.
- [16] 宋家乐, 何璐, 王欣, 等. SBS 改性沥青的 RTFOT 微观老化机理[J]. 公路交通科技, 2020, 37(2): 1-7.
- [17] 唐洁琼, 马庆丰, 时敬涛, 等. 衰减全反射红外光谱法快速检测沥青性质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 672-675.
- [18] 程小栓, 李鑫, 黄慧君. 衰减全反射傅里叶红外光谱快速检测改性沥青中 SBS 含量研究[J]. 山东交通科技, 2018(5): 39-41.
- [19] LAMONTAGNE J, DUMAS P, MOUILLET V, et al. Comparison by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens[J]. Fuel, 2001, 80: 483-488.
- [20] PETERSEN J C. A review of the fundamentals of asphalt oxidation: chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships[R]. Transportation Research Board, 2009.
- [21] JIN X, HAN R, CUI Y, et al. Fast-rate - constant-rate oxidation kinetics model for asphalt binders[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(23): 13373-13379.
- [22] GLASER R, SCHABRON J, TURNER T, et al. Low-temperature oxidation kinetics of asphalt binders[J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2013, 2370: 63-68.

收稿日期: 2021-01-23

(上接第 58 页)

pavement to develop design guidelines[C]//World Environmental and Water Resources Congress 2017, 2017.

- [13] 马士杰. 粒料基层设计方法与永久变形控制指标研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.

收稿日期: 2020-12-17