

基于 FTIR 技术的沥青老化研究*

王春奇¹, 刘展瑞², 曾令康¹, 李文韬¹

(1.长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 2.广西壮族自治区玉林公路发展中心, 广西 玉林 537000)

摘要: 沥青老化是沥青路面松散破坏的主要原因之一。沥青老化是一个极其复杂的物理和化学变化过程, 傅里叶红外光谱分析法(FTIR)可分析沥青老化前后的特征官能团变化, 定性或定量分析沥青的老化程度。文中综述 FTIR 技术应用于沥青老化研究的进展, 重点研究 3 种不同老化方式下基质沥青的红外光谱变化特征, 分析 FTIR 技术应用的局限性。

关键词: 公路; 沥青; 老化; 红外光谱; 微观变化; 傅里叶红外光谱分析法(FTIR)

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2020)04-0058-05

在热、氧、光、水等环境因素和汽车荷载作用下, 沥青会发生一系列物理、化学反应(如挥发、氧化、分解和聚合等)而变硬变脆, 这种不可逆转的变化称为沥青老化。沥青的化学成分非常复杂, 分析老化过程中沥青化学成分和微观结构的变化较困难, 以沥青三大指标(针入度、延度、软化点)、复数模量等宏观指标来评价沥青的老化性能, 难以揭示沥青微观层面的物质结构变化, 只有通过微观分析才能揭示沥青老化的本质, 为老化沥青路面的再生提供更准确的基础信息和参数。用于沥青老化研究的微观分析手段主要有原子力显微镜技术(AFM)、凝胶渗透色谱技术(GPC)、傅里叶变化红外光谱技术(FTIR)等。AFM 技术能以纳米级的分辨率获得沥青表面的微观形貌及微观相组成信息, 但目前对沥青微观相结构的形成机制及微观老化行为的研究尚处于探索阶段。GPC 技术可获得沥青老化前后分子量分布及其变化, 在研究沥青老化机理方面有突出作用, 但其试验较繁琐, 不适用于沥青老化快速评价。而 FTIR 测试技术较成熟, 且具有精度高、测试速度快、所需试验样品少、重现性好等特点, 能分析沥青老化过程中化学结构的变化, 还可定量分析沥青的老化程度。

1 FTIR 技术原理与测试分析

1.1 FTIR 技术原理

分子吸收或发射能量后会发​​生跃迁, 当沥青样品受红外光照射时, 红外光的能量不足以引起电子能级跃迁, 但可被分子吸收引起转动和振动能级跃

迁。当不同光射入沥青样品时, 样品选择性吸收不同能量的光形成红外光谱。沥青特征官能团的变化信息可由各有机官能团吸收特定频率的光波获得。

1.2 FTIR 技术测试老化沥青方法

对沥青样品进行红外光谱测试的常用方法有透射光谱法和衰减全反射光谱法两种。

1.2.1 透射光谱法

在沥青的 FTIR 测试中, 透射光谱法最常用, 可测试除粘稠沥青外的沥青。其常用制样方法有溶液法和溶液制膜法。溶液法是将沥青样品溶解于有机溶剂中制成沥青溶液, 将溶液注入液池中进行红外光谱试验, 采用溴化钾(KBr)晶片作为窗片材料(其在近红外区具有透光性)。文献[6]采用 CS₂ 溶液溶解沥青配制成 5% 的沥青溶液, 注满厚度为 0.1 mm 的 KBr 液体池中, 测试石油沥青的红外光谱。

溶液制膜法采用特定溶剂(如甲苯等)溶解沥青制成沥青溶液, 将溶液涂抹在特定晶片(常用溴化钾或氯化钠晶片)上, 待溶剂挥发后进行红外光谱测试。文献[7]将少量沥青(约 5 g)溶解在甲苯中制备 5% 沥青溶液并用玻璃瓶密封, 将其摇匀后取一小滴溶液涂抹在溴化钾晶片上, 待甲苯在红外灯照射下完全挥发后测定其红外光谱。

透射光谱法最先被用来测定沥青红外光谱, 且应用最广泛。但其制样过程复杂, 试验结果受溶液浓度、溶剂种类等因素的影响。

1.2.2 衰减全反射光谱法

衰减全反射光谱法(ATR)是一种内反射光谱, 以光辐射两种介质的界面发生全内反射为基础, 样

* 基金项目: 广西壮族自治区玉林市科学技术局计划项目(201925003)

品在一定频段会吸收一部分光,反射光因此减弱,从而实现样品红外光谱测定(见图1)。

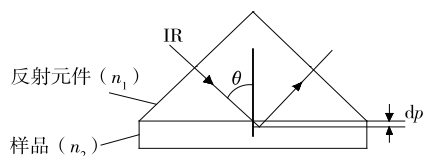


图1 红外光发生全反射示意图

文献[5]采用衰减全反射法测定沥青的红外光谱,先用脱脂棉吸取适量甲苯和正庚烷的混合溶液,将ATR晶片清洗干净后,将样品加热至70℃,取适量样品均匀涂覆在ATR晶片的全表面上,以空气作为参比对象,测试其红外光谱。

衰减全反射法的制样方法简单且不破坏样品,也不会因样品被挤压或研磨而引起微观形貌改变,具有实时、原位、无损等优点。

1.3 FTIR 测试结果定量分析方法

老化沥青 FTIR 定量分析基于 Beer-Lambert 定律。通常,沥青样品经红外光谱测试后会得到一张以透过率 T 为纵坐标、波数为横坐标的谱图。定量分析中,大多以吸光度 A 为参数,通过 Beer-Lambert 定律将透过率转换为吸光度,再通过积分法计算各特征峰的面积。Beer-Lambert 定律转换公式如下:

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

式中: $A(\nu)$ 为波数 ν 处的吸光度; $T(\nu)$ 为波数 ν 处的透射率; $a(\nu)$ 为波数 ν 处的吸光度系数; b 为光程长,即样品厚度; c 为样品浓度。

获取老化沥青吸光度的方法有一点法和基线法。一点法是在光路中正确放置样品槽和参比槽,扫描所需波数区域,从图中的纵坐标处直接读取试验数据。由分析波数 ν 处的透射率 $T(\nu)$ 可得分析波数 ν 处的吸光度 $A(\nu)$ 为:

$$A(\nu) = \lg \frac{1}{T(\nu)} \quad (2)$$

一点法简单、直接,一般用于不考虑吸收背景的情况,但实践中这种情况很少。为使分析波数处的吸光度更真实准确,采用基线法。对于图2中的A峰,以与吸收峰相切的KL线(峰的最大透射率)作为基线,当分析波数 ν_0 的垂直线与点M处的基线相交时,峰值N处的吸光度为:

$$A(\nu_0) = \lg \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

式中: T_0 、 T 分别为M、N处的透过率。

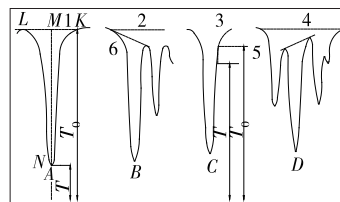


图2 基线法示意图

1.4 基于红外光谱的沥青老化评价

在进行老化沥青红外光谱分析时,常采用羰基指数 CI 和亚砷基指数 SI 作为沥青老化评价指标,分别按式(4)、式(5)计算。羰基峰位于 1700 cm^{-1} 处,亚砷基峰位于 1032 cm^{-1} 左右。沥青老化后, 1377 cm^{-1} 处饱和碳氢键的峰面积相对于羰基和亚砷基几乎不变,故常用作参比面积。

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{C-H}} \quad (4)$$

$$SI = \frac{A_{S=O}}{A_{C-H}} \quad (5)$$

式中: $A_{C=O}$ 为羰基吸收峰面积; $A_{S=O}$ 为亚砷基吸收峰面积; A_{C-H} 为饱和碳氢键吸收峰面积。

2 基于 FTIR 技术的沥青老化评价

2.1 绝氧老化

运输过程中和路面内部的沥青往往处于相对绝氧的环境中,此时热对沥青老化起主导作用。文献[9]、[10]进行绝氧热老化试验,用红外光谱进行官能团变化分析,发现经不同时间绝氧老化后沥青样品特征峰位大体一致,只是强度不同,在 1030 cm^{-1} 处出现亚砷官能团(见图3)。沥青在绝氧老化过程中,羰基和亚砷基呈现先增加后减小的趋势。分析认为是沥青与沥青中溶解的少量氧反应产生极少羰基和亚砷基,而后溶解的氧气消耗殆尽,羰基和亚砷基发生脱氧反应,羰基和亚砷基指数小幅下降,但总体变化趋势不显著。其研究发现绝氧老化过程由起初的碳链断裂分解到最后的交联聚合,高温性能先低后高,低温性能则相反,整体变化较热氧老化小。

目前偏重于热氧老化研究,对于绝氧热老化的研究较少,而在沥青路面内部2cm以下几乎都为绝氧热老化。另外,用常规指标 CI 和 SI 来评价绝氧老化并不可行,因为羰基和亚砷基产生的原因是碳硫原子发生氧化反应,而绝氧老化并没有氧气参与。因此,基于 FTIR 技术的绝氧老化微观结构变化机

理还有待更深入研究。

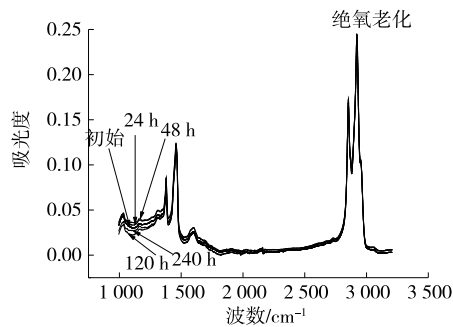


图3 沥青不同时间绝氧热老化的红外吸收光谱

2.2 热氧老化

在沥青发生热氧老化时,沥青中含C、S、N元素的物质发生氧化反应,生成含有羰基、亚砷基与亚硝酸脂的物质,主要生成C=O、S=O、N=O 3种新的化学键(见图4)。

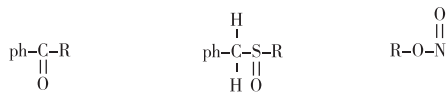
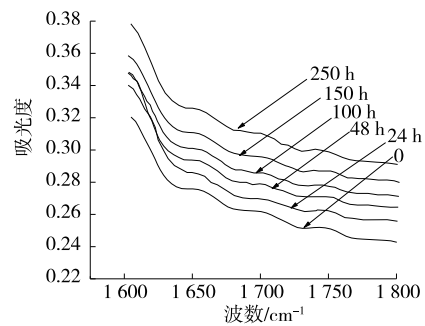


图4 沥青热氧老化的主要官能团

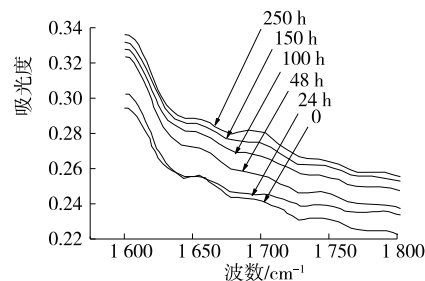
文献[11]对韩国SK-70和国产AH-70沥青进行RTFOT短期老化(163℃),应用红外光谱测试分析发现,从化学成分来看,沥青的热氧老化是碳、氧、硫元素氧化并生成羰基和亚砷基,形成酸、酮、醇、亚砷和亚硝酸等。

文献[12]对韩国SK-70沥青进行RTFOT老化250 h,老化温度分别为60、100、130℃,图5为3种老化温度下经过不同老化时间后红外光谱图中羰基(1700 cm⁻¹)的变化,图6为60℃老化温度下亚砷基(1032 cm⁻¹)的变化。从图5、图6可看出:随着老化时间的增加,羰基峰面积增加,且与温度变化正相关;60℃下羰基吸收峰面积几乎不变,100℃下羰基吸收峰面积增大近2倍,130℃下羰基吸收峰面积增大近10倍,温度提高是热氧老化程度加深的主导因素。此外,亚砷基官能团的吸收峰面积小幅增加,但不显著。

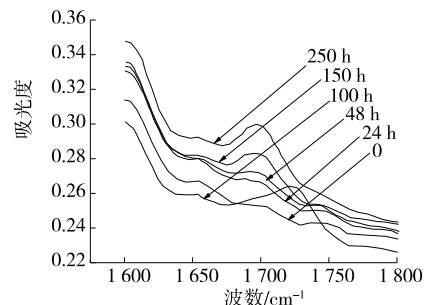
文献[13]对AH-110沥青进行TFOT短期老化和PAV长期老化,采用FTIR测试的基线法分析,以羰基(1700 cm⁻¹)处吸光度的变化值作为评价指标,分析TFOT和PAV老化后沥青老化程度。发现羰基浓度与沥青性能的变化密切相关,沥青的老化程度可用1700 cm⁻¹处羰基吸收峰吸光度的比值来表征。



(a) 老化温度60℃



(b) 老化温度100℃



(c) 老化温度130℃

图5 热氧老化过程中羰基的变化

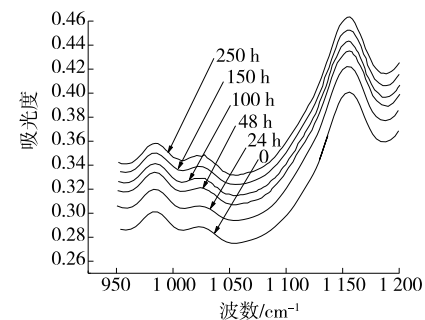


图6 热氧老化(60℃)过程中亚砷基的变化

文献[14]对不同产地的老化沥青进行红外光谱测试,发现各种沥青在短期老化后的羰基和亚砷基的变化趋势不同,但经PAV长期老化后羰基和亚砷基峰面积均增加。

文献[15]通过RTFOT对SBS改性沥青进行163、173、183℃短期老化,采用FTIR技术测试分析发现:随着温度的升高,SBS改性沥青表现出更明显的羰基和亚砷基吸收峰,且温度提高10℃比老化

时间增加 1.5 h 所得老化程度更深。

文献[16]通过鼓风烘箱对基质沥青进行老化试验,采用 FTIR 技术测试分析发现:在 100 °C 下,老化 0~40 h 未有羰基官能团产生,亚砷基指数匀速增加;老化 40 h 后,亚砷基指数逐渐停止增长,羰基指数增长明显。

上述研究表明:沥青在低温(60 °C)热氧老化后几乎不产生羰基,仅有少量亚砷基生成;随着温度的升高,羰基呈现指数上升趋势,表明温度是热氧老化的主导因素;在高温下,沥青热氧老化的红外光谱特点为羰基(1 700 cm^{-1})和亚砷基(1 032 cm^{-1})峰面积增加,且亚砷基先于羰基生成,待沥青的硫元素浓度下降到一定程度时羰基开始生成。但也有学者提出了不同的观点,如文献[17]通过 RTFOT(163 °C)对基质沥青进行 85、200、480 min 短期老化,采用 FTIR 技术测试分析发现:1 700 cm^{-1} 处没有产生 C=O 对应的吸收峰,3 095、1 600、1 065 cm^{-1} 处的吸收峰则明显增强,故认为基质沥青热氧老化过程中没有产生 C=O 键,而是发生脱氢反应。

关于沥青的热氧老化,人们普遍认为沥青的老化机理是氧化老化,即沥青吸氧而发生反应最终生成沥青质、盐类和酸。另一观点是沥青在高温(如 163 °C)下随着轻质组分的挥发,沥青分子脱氢形成不饱和和碳链,即基质沥青老化产生脱氢反应。

综上,基质沥青在高温下的老化过程可能为轻质组分挥发,沥青分子脱氢形成不饱和 C=C 键,待 C=C 键吸收到一定能量时开始断裂,接着发生吸氧反应,生成羰基。而在低温(60 °C)下,所有热能不足以使碳链发生脱氢反应,故无羰基生成,但沥青中的含硫基团比碳更易氧化,因而在低温热老化下也有亚砷基生成。

2.3 紫外老化

沥青路面使用中长期受到太阳紫外线和环境氧气的综合作用,路表沥青会发生更显著老化,导致沥青路面变硬变脆而产生破坏,此即为光氧老化。光氧老化是沥青路面使用中的主要老化方式。

文献[21-23]研究发现:沥青在光氧老化后,主要是 3 436、1 700、1 600 cm^{-1} 区域的峰值产生变化,羰基指数随老化的加深逐渐上升,亚砷基指数则呈现先增大后减小的趋势。因此,可以 1 700 cm^{-1} 处羰基的变化来表征沥青紫外老化程度。

文献[21]从高分子光化学的角度分析,认为沥青的紫外老化机理与热氧老化机理的主要区别在于

老化的引发条件不同,即化学键断裂条件不同,紫外老化是由沥青分子间的有色基团吸收相应频率的紫外线致使其发生断键吸氧反应,热氧老化则为高温导致沥青内高分子的化学键受热分解断裂使其发生脱氢吸氧等反应,导致沥青老化。

文献[23]将沥青分为 4 组分分别进行紫外老化,发现沥青及其各组分都表现出相似的红外光谱图,但吸收强度差异很大,其中饱和烃的羰基指数最显著。因此,认为羰基指数不仅能表征沥青各组分老化的差异,也可表征整体沥青的老化程度。

总的来说,紫外线老化和热氧老化的反应机理不同,前者通过光能提供断键能量,后者则为热能;随着温度和老化时间的增加,热氧老化沥青的羰基和亚砷基指数均增加;紫外老化中随辐射强度和老化时间的增加,羰基变化趋势和热氧老化一致,但亚砷基指数先增加后减小。虽然羰基指数可用来同时评价热氧与紫外老化,但同一沥青分别经热氧和紫外老化后,当羰基指数相同时,老化程度是否一致还有待进一步研究。

3 FTIR 用于沥青老化评价的不足

不同研究者对老化沥青的红外光谱数据进行处理及采用的老化程度评价方法并不完全一致。如在数据处理时,不同研究者可能采取不同的峰值参照基准,评价同一个特征官能团的变化时导致特征官能团指数差异较大,这会导致同类研究中所得指标值缺乏可比性。

虽然红外光谱技术在沥青老化研究中应用时间较长,试验技术也相对成熟,但样品浓度、制样方法等因素仍然严重影响沥青老化程度评价精度,故需建立完善的 FTIR 技术评价沥青老化的技术规范。

此外,目前市场上沥青的来源、品牌、型号众多,原样沥青的红外光谱数据并不一致,也没有形成全面、完善的沥青红外光谱数据库,这在一定程度上制约了 FTIR 技术在实体工程沥青老化快速检测中的应用与推广。

4 结论

(1) 在沥青的 FTIR 测试中,可用一点法、基线法直接获取老化沥青的吸光度,由吸光度计算得到的羰基和亚砷基指数是目前定量分析沥青老化程度的主要指标。

(2) 基于 FTIR 技术的绝氧老化研究还不够深

入,尚未建立合适的 FTIR 指标来评价绝氧老化的老化程度。

(3) 基于 FTIR 技术的热氧老化研究成果众多,沥青在低温热氧老化下的热能不足以使碳链脱氢断裂生成羰基,而是易氧化的硫发生氧化反应生成亚砷基;在高温热氧老化下则是碳链脱氢断裂,最后发生吸氧反应,生成羰基($1\ 700\ \text{cm}^{-1}$)和亚砷基($1\ 032\ \text{cm}^{-1}$),且亚砷基先于羰基生成,待沥青的硫元素浓度下降到一定程度时羰基开始生成。随着老化时间和温度的增加,羰基和亚砷基变化愈明显,温度的提高是热氧老化程度加深的主导因素。

(4) 基于 FTIR 技术的光氧老化研究中可用羰基指数($1\ 700\ \text{cm}^{-1}$)评价光氧老化程度,但其与热氧老化羰基指数的一致性还有待进一步研究。

(5) FTIR 技术应用于沥青老化程度评价时的测试技术和评价方法尚需进一步规范,同时建立完善的不同原样沥青的红外光谱数据库对于 FTIR 技术的工程应用至关重要。

参考文献:

- [1] ARIFUZZAMAM M, ISLAM M S, HOSSAIN M I. Moisture damage evaluation in SBS and lime modified asphalt using AFM and artificial intelligence[J]. *Neural Computing & Applications*, 2015(1): 125-134.
- [2] 孙国强, 庞琦, 孙大权, 等. 基于 AFM 的沥青微观结构研究进展[J]. *石油沥青*, 2016, 30(4): 18-24.
- [3] 施沈越, 孙钟良, 张言, 等. 基于凝胶渗透色谱技术的沥青老化研究进展[J]. *石油沥青*, 2018, 32(1): 22-30.
- [4] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] 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(3): 672-675.
- [6] 李炜光, 段炎红, 颜录科, 等. 利用石油沥青红外光谱图谱特征测定沥青的方法研究[J]. *石油沥青*, 2012, 26(4): 9-14.
- [7] ZHANG P, GUO Q L, TAO J L, et al. Aging mechanism of a diatomite-modified asphalt binder using fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis[J]. *Materials*, 2019, 12(6): 988.
- [8] 马中元. 衰减全反射红外光谱法在聚合物表面改性的应用[J]. *中国仪器仪表*, 2016(10): 43-46.
- [9] 栗培龙, 丁湛, 张争奇, 等. 沥青绝氧热老化行为与机理研究[J]. *新型建筑材料*, 2008(7): 60-63.
- [10] 芦军. 沥青路面老化行为与再生技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2008.
- [11] 秦利萍. 基于红外光谱分析方法的沥青老化机理研究[J]. *交通标准化*, 2011(15): 75-78.
- [12] 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.
- [13] 丰晓, 叶奋, 黄彭. 基于沥青老化的红外光谱羰基吸光度分析[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(3): 375-378.
- [14] 张葆琳. 基于红外光谱的沥青结构表征研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [15] 张建渊, 李延鑫. 时间和温度对短期老化 SBS 改性沥青官能团的影响[J]. *中国建材科技*, 2019(1): 69-71.
- [16] JING R. Ageing of bituminous materials: Experimental and numerical characterization[D]. Delft University of Technology, 2019.
- [17] ZHAO Y L, FAN G, JING X, et al. Analysis of aging mechanism of SBS polymer modified asphalt based on fourier transform infrared spectrum [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2010, 25(6): 1047-1052.
- [18] PETERSEN C, DUAL J A. Sequential Mechanism for the oxidation of petroleum asphalts[J]. *Petroleum Science and Technology*, 1998, 16(9-10): 1023-1059.
- [19] ALI M F, SIDDIQUI M N. Changes in asphalt chemistry and durability during oxidation and polymer modification[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2001, 19(9-10): 1229-1249.
- [20] MOHAMED Ali Dhalaan. Characterization and design of recycled asphalt concrete mixture using indirect tensile test methods[D]. The University of Texas at Austin, 1982.
- [21] 谭忆秋, 王佳妮, 冯中良, 等. 沥青结合料紫外老化机理[J]. *中国公路学报*, 2008, 21(1): 19-24.
- [22] 时敬涛, 魏慧, 王子立, 等. 基于红外光谱法的 SBS 改性沥青紫外老化研究[J]. *山东化工*, 2017, 46(10): 12-15+18.
- [23] FENG Z G, BIAN H J, LI X J, et al. FTIR analysis of UV aging on bitumen and its fractions[J]. *Materials and Structures*, 2016(4): 1381-1389.
- [24] 卢勇, 刘爱华, 张文浩, 等. 高速公路沥青路面各层老化性能及影响因素分析[J]. *公路与汽运*, 2018(5): 54-56.
- [25] 黄乾晋, 钱国平, 金大中, 等. 不同紫外光照时长对沥青胶浆流变性能的影响[J]. *公路与汽运*, 2019(3): 57-59+79.