

基于红外光谱的 SBS 改性沥青老化官能团特征研究

沈旭 马文杰

(浙江数智交院科技股份有限公司 杭州 310030)

[摘要] 沥青作为常用的道路材料,受外界环境条件影响,易发生沥青老化现象。文章利用旋转薄膜加热试验,模拟改性沥青在使用过程中发生的热氧老化,并设置不同的老化时长,最后采用红外光谱定性、定量分析不同老化程度改性沥青的含氧基团,以研究改性沥青老化后的官能团特征,以及含氧基团的含量与改性沥青老化程度之间的关系。

[关键词] 热氧老化;红外光谱;含氧基团;老化程度

0 引言

沥青作为最为常用道路材料,其在储存、运输、施工及使用过程中,受温度、氧气、阳光、水等环境因素影响,发生挥发、氧化、聚合等一系列不可逆的物理、化学变化,即沥青的老化,从而使得沥青性能发生较大变化,而沥青作为混合料中的骨料粘结剂,其老化将大大影响沥青路面使用性能。曾有专家学者利用红外光谱技术研究道路沥青老化过程,发现沥青在老化后其内部分子结构组成有一定的改变,且随着老化时间的增加,这种变化更为明显。沥青的老化主要是各种含氧基团及含氧化合物的生成,随着老化时间的增加,酮基的红外特征峰逐渐增加,亚砷基随着老化时间的延长先增加后减少^[1,2],在基质沥青老化过程中,原有的官能团与氧结合形成极性或两性的官能团,它们使沥青分子间的相互作用增强,从而使沥青变硬,劲度增大^[3,4]。

基于红外光谱技术,可以较为准确的评估沥青的老化程度,本文利用红外光谱测试技术,对不同老化程度的改性沥青进行测试分析,探索老化后官能团特征,及与老化程度的关系。

1 试验部分

1.1 试验设备及依据

本试验所涉及的主要设备有:旋转薄膜加热烘箱,产自德国 infratest;傅里叶变换红外光谱仪,型号 TENSOR II,产自德国 BRUKER。

本文涉及的改性沥青老化试验,均依据规范 JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》进行;改性沥青红外光谱测试依据本公司《红外光谱测试作业指导书》进行。

1.2 试样准备及测试

1.2.1 样品准备

本试验采用两种不同品牌的改性沥青分别进行老化试验,具体参数如表 1。

表 1 SBS 改性沥青样品基本信息

序号	品牌	生产厂家	SBS 品牌	取样时间	测试时间
1	SK	宁波宝盈	LG501	2017.6.8	2017.6.15-
					2017.7.3
2	埃索	宁波宝盈	LG501	2017.6.8	2017.6.15-
					2017.7.3

将两个品牌的改性沥青分别进行旋转薄膜老化试验,老化温度为 163℃,老化时间为 85min、170min、255min、340min、12h,得到老化后的改性沥青样品,未参与老化试验的原样改性沥青样品作为基准样,进行对比分析,一共 2 组、12 个样品,如表 2 所示。

收稿日期:2020-10-26

作者简介:沈旭(1992-),女,工程师,主要从事道路工程试验检测工作。

表2 SBS改性沥青样品老化试验条件信息

样品编号	沥青品牌	老化温度	老化时长
1-0#	SK	163℃	0min
1-1#	SK	163℃	85min
1-2#	SK	163℃	170min
1-3#	SK	163℃	255min
1-4#	SK	163℃	340min
1-5#	SK	163℃	12h
2-0#	埃索	163℃	0min
2-1#	埃索	163℃	85min
2-2#	埃索	163℃	170min
2-3#	埃索	163℃	255min
2-4#	埃索	163℃	340min
2-5#	埃索	163℃	12h

1.2.2 样品测试

将原样改性沥青样品以及老化后的改性沥青样品(12个),分别进行红外光谱测定,为保证测试数据的代表性,每个样品测定5次,取平均光谱进行分析。

2 结果与分析

2.1 原样SBS改性沥青官能团特征分析

SK及埃索品牌的原样SBS改性沥青的红外光谱图如图1。

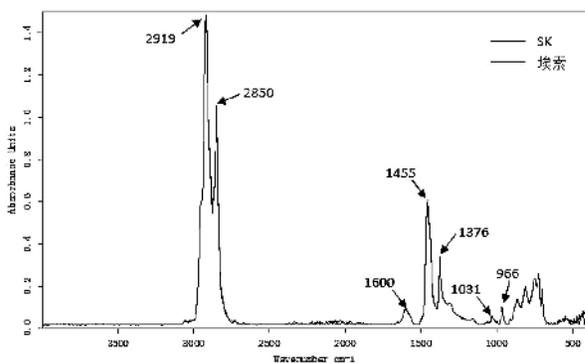


图1 原样SBS改性沥青红外光谱图

由图1可知,SK品牌及埃索品牌的原样SBS改性沥青样品红外光谱特征峰位置及强度基本一致,特征峰所对应的主要官能团为:甲基-CH₃、亚甲基-CH₂、苯环、亚砷基S=O以及碳碳双键C=C。

其中,波数966cm⁻¹附近的特征峰,峰型尖锐,吸收强度较弱,该处为丁二烯中C=C的面外弯曲振动,在改性沥青中主要来源于SBS,因

此常用此特征峰定性或定量分析SBS,根据朗博比尔定律,吸光度在一定范围内与样品的厚度及浓度成正比,966cm⁻¹位置的特征峰吸收强度较低,这与改性沥青中SBS掺量较低的事实相一致。

波数2919cm⁻¹及2850cm⁻¹附近的特征峰吸收较强,波形尖锐,峰宽较窄,是亚甲基CH₂伸缩振动的结果。CH₃的不对称变角振动的频率为1460±5cm⁻¹,对称变角振动频率为1375±5cm⁻¹,图中1455cm⁻¹及1376cm⁻¹位置的两个特征峰,即为CH₃的变角振动引起的;另外,波数1600cm⁻¹处也有较为明显的峰型,该处为苯环骨架的伸缩振动引起的;1031cm⁻¹位置的吸收峰峰型明显,强度较弱,该处是含氧基团亚砷基S=O伸缩振动导致。根据朗博比尔定律,该两组改性沥青样品中主要官能团为甲基CH₃与亚甲基CH₂,苯环含量较低,并含有少量的亚砷基S=O。

2.2 老化改性沥青官能团特征分析

将两组老化改性沥青的红外光谱图分别进行对比分析,如图2、图3所示。

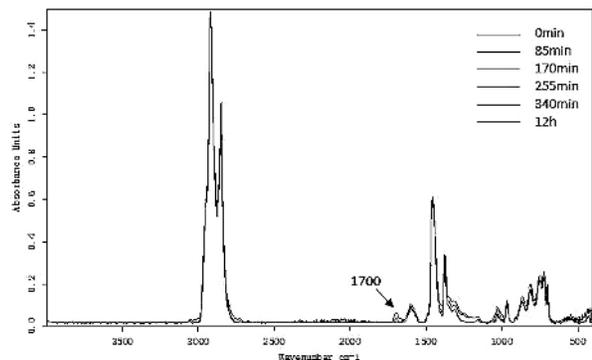


图2 SK改性沥青经过不同时间老化后的红外光谱图

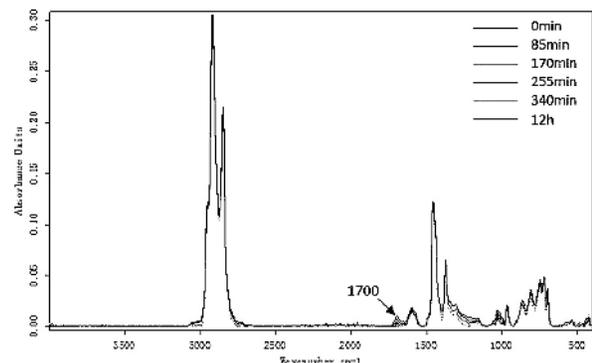


图3 埃索改性沥青经过不同时间老化后的红外光谱图

由图2、图3可知,两种品牌的SBS改性沥青在经过老化后,总体波形及特征峰的位置基本不变,部分特征峰吸收强度随着老化时间改变,出现了规律性变化,表明改性沥青经过热氧老化后,主要官能团未发生明显改变,但部分官能团受热氧老化影响,含量出现了一定变化;另外,两种品牌的改性沥青经过热氧老化后,均出现了原样改性沥青所没有的特征峰,该峰位置为 1700cm^{-1} ,且其吸收强度随着老化时间的延长,呈现出较为规律的变化,这表明SBS改性沥青在经过热氧老化后,有新的官能团产生,且其含量与老化时间存在一定关系。将波数 $1800\text{cm}^{-1}-800\text{cm}^{-1}$ 位置放大,观察局部的红外光谱图。

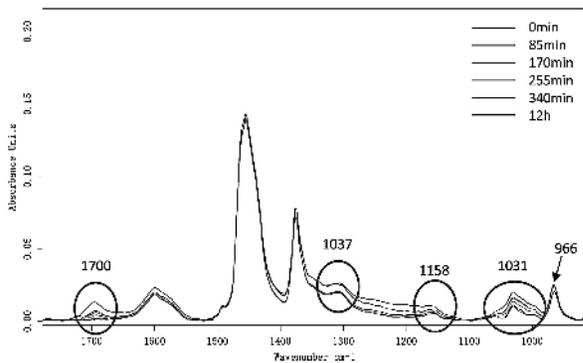


图4 SK改性沥青经过不同时间老化后的红外光谱图局部放大图

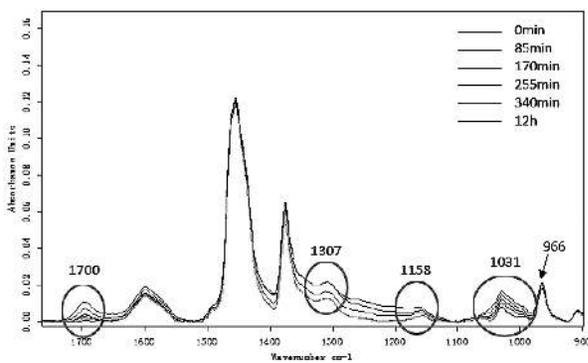


图5 埃索改性沥青经过不同时间老化后的红外光谱图局部放大图

如图4、图5所示,SK及埃索的SBS改性沥青在经过不同时间的热氧老化后, 1700cm^{-1} 、 1307cm^{-1} 、 1158cm^{-1} 、 1031cm^{-1} 位置的特征峰随着老化时间的延长,其吸收强度出现了规律性

增加,且埃索改性沥青的规律性更强,而 966cm^{-1} 位置处 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰强度未发生明显变化。波数 1700cm^{-1} 附近的特征峰主要为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动引起, 1307cm^{-1} 及 1158cm^{-1} 附近主要是砒基 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动频率,而 1031cm^{-1} 主要是亚砒基 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动频率。有研究表明,沥青中含氧基团的出现,主要是由于沥青接触氧气,在一定的条件下,沥青中某些物质或不饱和键等基团与氧原子结合,生成极性含氧基团等,即沥青的老化过程^[5]。

2.3 含氧基团定量分析

随着热氧老化时间延长,改性沥青在高温条件下接触氧气时间增加,这些含氧基团的含量随之发生变化,由于试验条件影响,单纯使用含氧基团对应的光谱面积表示这两种官能团在改性沥青中的含量,容易产生误差,而在沥青组成中,饱和 $\text{C}-\text{H}$ 官能团的总含量是相对不变的,因此,特引入羰基指数($I_{\text{C}=\text{O}}$)、亚砒基指数($I_{\text{S}=\text{O}}$)、砒基指数($I_{\text{O}=\text{S}=\text{O}}$)对含氧基团进行定量分析,以此探索含氧基团含量与沥青的老化程度的关系,另外,引入碳碳双键指数($I_{\text{C}=\text{C}}$)计算,用于研究SBS在热氧老化过程中的变化。

羰基指数($I_{\text{C}=\text{O}}$)、亚砒基指数($I_{\text{S}=\text{O}}$)及砒基指数($I_{\text{O}=\text{S}=\text{O}}$)、碳碳双键指数($I_{\text{C}=\text{C}}$)计算公式如(1)、(2)、(3)。

$$I_{\text{C}=\text{O}} = \frac{A_{\text{C}=\text{O}}}{A_{\text{C}-\text{H}}} \quad (1)$$

$$I_{\text{S}=\text{O}} = \frac{A_{\text{S}=\text{O}}}{A_{\text{C}-\text{H}}} \quad (2)$$

$$I_{\text{O}=\text{S}=\text{O}} = \frac{A_{\text{O}=\text{S}=\text{O}}}{A_{\text{C}-\text{H}}} \quad (3)$$

$$I_{\text{C}=\text{C}} = \frac{A_{\text{C}=\text{C}}}{A_{\text{C}-\text{H}}} \quad (4)$$

式中: $A_{\text{C}=\text{O}}$ ——羰基对应的吸收峰光谱面积,取 1700cm^{-1} 位置;

$A_{\text{C}-\text{H}}$ ——饱和 $\text{C}-\text{H}$ 对应的吸收峰光谱面积,取 1466cm^{-1} 及 1377cm^{-1} 位置;

$A_{\text{S}=\text{O}}$ ——亚砒基对应的吸收峰光谱

面积,取 1031cm^{-1} 位置;
 $A_{\text{O=S=O}}$ ——砷基对应的吸收峰光谱面
 积,取 1307cm^{-1} 及 1158
 cm^{-1} 位置;
 $A_{\text{C=C}}$ ——碳碳双键对应的吸收峰光

谱面积,取 982cm^{-1} 及 950
 cm^{-1} 位置

根据羰基指数、亚砷基指数及砷基指数的
 计算公式,分别计算各含氧基团指数,结果如
 表3、图6、图7。

表3 不同老化时间的改性沥青样品羰基指数、亚砷基指数、砷基指数计算表

样品 编号	吸收峰积分面积				$I_{\text{C=O}}$	$I_{\text{S=O}}$	$I_{\text{O=S=O}}$	$I_{\text{C=C}}$	
	$A_{\text{C=O}}$	$A_{\text{C=O}}$	$A_{\text{S=O}}$	$A_{\text{O=S=O}}$					
1-0#	4.322	0	0.289	0.134	0.219	0.0000	0.0669	0.0310	0.0507
1-1#	3.826	0.014	0.221	0.120	0.253	0.0037	0.0578	0.0314	0.0661
1-2#	3.958	0.056	0.343	0.121	0.256	0.0141	0.0867	0.0306	0.0647
1-3#	3.874	0.085	0.418	0.120	0.254	0.0219	0.1079	0.0310	0.0656
1-4#	3.941	0.110	0.454	0.120	0.251	0.0279	0.1152	0.0304	0.0637
1-5#	4.038	0.187	0.571	0.125	0.249	0.0463	0.1414	0.0310	0.0617
2-0#	3.939	0.002	0.14	0.124	0.222	0.0000	0.0355	0.0315	0.0564
2-1#	3.978	0.011	0.231	0.118	0.265	0.0028	0.0581	0.0297	0.0666
2-2#	3.957	0.058	0.301	0.122	0.257	0.0147	0.0761	0.0308	0.0649
2-3#	3.909	0.081	0.386	0.117	0.249	0.0207	0.0987	0.0299	0.0637
2-4#	4.005	0.128	0.470	0.118	0.255	0.0320	0.1174	0.0295	0.0637
2-5#	4.073	0.187	0.578	0.125	0.253	0.0459	0.1419	0.0307	0.0621

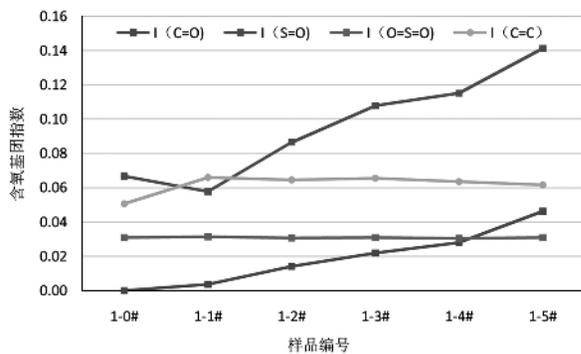


图6 SK 改性沥青不同老化时间后的含氧基团指数折线图

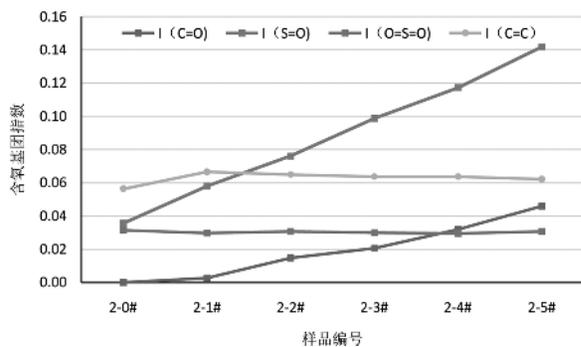


图7 埃索改性沥青不同老化时间后的含氧基团指数折线图

由表3可知,两种品牌的原样改性沥青中,
 均存在亚砷基及砷基官能团,且SK改性沥青样
 品中亚砷基含量略高于埃索改性沥青,砷基含
 量基本相同。

由图6及图7可知,两种品牌的改性沥青经
 过热氧老化后,C=C含量仅在老化初期略有增
 加,随着老化时间的延长,C=C含量基本保持
 不变,表明SBS在短期热氧老化条件下,仅有
 少部分不饱和C=C键发生断链,且该反应并未
 随着老化时间的延长而加剧,即SBS的降解受
 短期热氧老化影响不大。另外,由图中可知,
 该两组老化改性沥青样品中,含氧基团的含量
 受老化时间的影响基本一致, $I_{\text{O=S=O}}$ 基本不变,
 $I_{\text{C=O}}$ 及 $I_{\text{S=O}}$ 均随老化时间的延长呈现线性增
 长,且 $I_{\text{S=O}}$ 的增长幅度更为明显。 O=S=O 及
 S=O 的产生主要是由于改性沥青中硫元素的氧
 化,羰基的产生则主要是改性沥青老化过程中
 碳链断裂并与氧气反应的结果。这表明随着老
 化时间的增加,改性沥青样品在高温条件下,
 接触氧气,使得更多的氧原子接枝到改性沥青
 原有的基团中,导致改性沥青老化进程的加剧,

且改性沥青中硫元素活性较强, 裸露电子较多, 易于氧原子形成不饱和双键, 形成 $S=O$, 因此 $S=O$ 的含量受热氧老化影响较大, 而当 $S=O$ 进一步与氧气反应, 裸露电子全部被氧原子占据, 形成稳定基团 $O=S=O$, 该基团中双键打开需要更为严苛的条件, 因此短期热氧老化对 $O=S=O$ 含量的影响不大。

3 结论

通过对比分析 SK 和埃索改性沥青不同时间的短期热氧老化试验, 得出以下结论。

(1) 两种品牌的原样改性沥青中, 均存在少量亚砷基 $S=O$ 及砷基 $O=S=O$ 。

(2) 两种品牌的改性沥青经过不同时间的热氧老化后, 其 $C=C$ 的含量均仅在老化初期略有增加, 而随着老化时间的延长, $C=C$ 含量变化不大, 表明短期热氧老化对 SBS 的降解影响不大。

(3) 短期热氧老化会引起改性沥青中羰基

$C=O$ 和亚砷基 $S=O$ 含量增加, 且随着老化程度加深, 亚砷基 $O=S=O$ 增加幅度更为明显, 但对砷基的影响不大。

(4) 在一定的老化时间内, 羰基 $C=O$ 和亚砷基 $O=S=O$ 含量与改性沥青老化程度成正比关系。

参考文献

- [1] 水恒福, 沈本贤, 高晋生, 周华. IH-NMR 和 IR 对道路沥青老化过程的研究 [J]. 华东理工大学学报, 1998, 24 (4): 405-409.
- [2] 芮丽珺. 模拟自然老化条件的沥青老化机理红外光谱分析 [J]. 公路工程, 2014, 39 (5): 307-310.
- [3] 李晶, 刘宇, 张肖宁. 沥青老化微观机理分析 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33 (6): 1275-1281.
- [4] 陈华鑫, 周燕, 王秉纲. SBS 改性沥青老化后的动态力学性能 [J]. 长安大学学报 (自然科学版), 2009, 29 (1): 1-5.
- [5] 贾培龙. 道路沥青老化行为与机理研究 [D]. 长安大学, 2007.