

# 紫外线对沥青特征官能团和玻璃化温度的影响

徐鸥明<sup>1</sup>, 韩 森<sup>1</sup>, 李洪军<sup>2</sup>

(1. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;

2. 湖北省交通职业技术学院 道路与桥梁工程系, 湖北 武汉 430079)

**摘 要:** 为了评价紫外线老化对沥青性质的影响, 利用红外光谱和差示扫描量热分析方法, 研究了不同紫外线老化时间对沥青特征官能团和玻璃化转变温度的影响。通过试验分析, 得到紫外线老化 0、240 h、720 h、1 200 h 与沥青特征官能团吸收峰强度及玻璃化转变之间的关系。结果表明: 基质沥青经 240 h 紫外线老化即达深度老化, 羰基和亚砷官能团吸收峰强度最大, 而比热容和玻璃化转变温度最小, 如继续老化, 则其羰基、亚砷官能团、比热容和玻璃化温度变化趋于平缓; SBS 改性沥青深度老化速度远慢于基质沥青。

**关键词:** 道路工程; 紫外线老化; 红外光谱; 差示扫描量热; 官能团; 沥青玻璃化

**中图分类号:** U214.75 **文献标志码:** A

## Impact of ultraviolet radiation on changes of typical functional groups and vitrification temperature for asphalts

XU Ou-ming<sup>1</sup>, HAN Sen<sup>1</sup>, LI Hong-jun<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Department of Highway and Bridge Engineering, Hubei Province College of Communications Professional Technology, Wuhan 430079, Hubei, China)

**Abstract:** In order to evaluate the impact of ultraviolet on the asphalts, the influence of ageing times on typical functional groups and vitrification temperature of asphalt was studied by using infrared adsorption spectrum analysis (IR spectra) and differential scanning calorimetry (DSC). Through analyzing the test results, the relationships of different ageing times, such as 0 h, 240 h, 720 h and 1 200 h, with the highness of IR absorbing peak of typical functional groups and vitrification for asphalts were obtained. The results show that basic asphalt gets obvious ageing and the changes of carbonyl absorbing peak and sulfoxide absorbing peak are remarkable after 240 h irradiation of ultraviolet. In the meantime, specific heat capacity and vitrification temperature for basic asphalt become the lowest. When the ageing goes on, the changes of carbonyl group, sulfoxide group, specific heat capacity and vitrification temperature for basic asphalt tend to be slow. The time of tough ageing for SBS modified asphalt is obviously late in contrast with basic asphalt. 2 tabs, 4 figs, 10 refs.

**Key words:** road engineering; ultraviolet ageing; IR spectra; DSC; functional group; asphalt vitrification

## 0 引言

沥青的耐久性是影响沥青路面使用性能和寿命的最重要因素之一,而影响沥青耐久性的一个重要因素就是沥青在生产、运输、拌和、摊铺和使用过程中发生的老化。自 20 世纪 50 年代以来,道路沥青的老化研究受到国内外道路界的普遍关注,并针对沥青的短期热老化、长期热老化以及性能改善进行了相关研究<sup>[1-5]</sup>,但对沥青受紫外线老化影响的研究却很少。沥青路面裸露于自然环境中,长年遭受紫外线作用,尤其是高纬度地区,其紫外线照射强度较高,沥青路面表层混合料与老化有关的性能退化主要与沥青的紫外线老化有关。因此,通过现代试验手段分析沥青的紫外线老化机理,将有助于改善沥青性能,进而延长沥青路面的耐久性。

本文在室内采用紫外线老化箱模拟沥青受太阳紫外线辐射老化的状况,利用红外光谱法和差示扫描量热法,分析沥青在紫外线老化过程中特征官能团伸缩吸收峰和玻璃化转变温度的变化,研究新疆克拉玛依重交通 90<sup>#</sup>(简称 KLM90<sup>#</sup>)沥青及以其为基质沥青的 SBS 改性沥青(简称 SBS 改性),在紫外线作用下的沥青组成与性质变化,探讨基质沥青和 SBS 改性沥青紫外线老化机理,从而解释为什么 SBS 改性沥青的耐紫外线老化能力要优于基质沥青。

## 1 试验方法

### 1.1 太阳能辐射分析

太阳能辐射通过大气层到达地球表面的紫外光谱的波长在 300~400 nm 范围内,约占到达地面太阳光谱的 5%。虽然到达地面的太阳光紫外线所占比例很小,但它的光能量却很大。如 300 nm 的紫外线的光能量达到 392.2 kJ/mol,这个能量能够切断沥青的分子链或者引发其他光氧化反应。

### 1.2 室内模拟

根据上面的分析,在室内只要找到可以产生波长为 280~400 nm 的紫外线灯管,即可模拟自然环境的紫外线加速老化试验<sup>[6]</sup>。根据研究需要,采用两种型号的紫外灯:一种为荧光灯,其光谱区为紫外线 B 段(280~360 nm);另一种为黑光灯,其光谱区为紫外线 A 段(340~400 nm)。在试验中,两种灯同时使用,模拟阳光中的紫外线光谱。

目前,由于没有道路沥青紫外线老化的试验规程,因此在制备沥青紫外老化试样时,参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTJ 052-2000)中

沥青薄膜加热试验 T 0602 进行,即将(50±1)g 试样,放入直径 140 mm、高 10 mm 的开口器皿内,沥青膜厚度约为 0.8 mm。然后将样品放入紫外线老化箱内,温度控制在(60±1)℃,强制通风,经一定老化时间后取样分析。

### 1.3 红外光谱分析

本文通过对照射不同紫外线强度的 KLM90<sup>#</sup> 沥青和 SBS 改性沥青的红外光谱分析,研究经紫外线照射后,沥青中是否有化学反应发生以及是否有新的官能团产生。试验采用美国高力公司生产的 Nexus 870 FTIR 傅立叶变化红外光谱仪,采用溴化钾晶体涂片法制样,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次,测试范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 差示扫描量热分析

本文通过对照射不同紫外线强度 KLM90<sup>#</sup> 沥青和 SBS 改性沥青的差示扫描量热分析,研究沥青经紫外线照射后在升温过程中由橡胶态向玻璃态转变的温度变化。试验采用美国 TA 公司生产的 2910 型差示扫描量热仪。升温速度为 10 °C/min,试验温度为-100 °C~150 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外涂片法结果与分析

采用红外涂片法分别测试紫外线连续老化 0、250 h、720 h、1 200 h 的 4 个沥青样品,试验结果如图 1、图 2 所示。通过对图谱解析可知,2 923~2 924 cm<sup>-1</sup>处为和 2 583 cm<sup>-1</sup>处为沥青中烷烃伸缩振动吸收峰,1 461 cm<sup>-1</sup>处和 1 376 cm<sup>-1</sup>处为烷烃弯曲振动吸收峰,872 cm<sup>-1</sup>处、814 cm<sup>-1</sup>处以及 744 cm<sup>-1</sup>处为沥青中芳香环上 C—H 弯曲振动吸收峰,722 cm<sup>-1</sup>处为烷烃中 C—H 弯曲振动吸收峰,羰基吸收峰位于 1 700~1 705 cm<sup>-1</sup>处,亚砷吸收峰在 1 032~1 033 cm<sup>-1</sup>之间。

考虑到样品涂片的厚度不同会影响吸收峰的强度,以 CO<sub>3</sub> 中 C—O 最大吸收处(1 458~1 461 cm<sup>-1</sup>)的吸光度(归一化为 1.0)作参考,计算羰基和亚砷的吸收峰强度。不同老化时间沥青的特征官能团伸缩吸收峰强度变化情况如表 1 所示。

由表 1 可以看出,沥青紫外线老化过程中羰基官能团吸收峰的强度变化比较明显,而亚砷官能团吸收峰的强度变化幅度相对较小。对于 KLM90<sup>#</sup> 沥青来说,紫外线老化过程中羰基和亚砷官能团吸收峰强度均随紫外照射时间的增加有先增加后减小的趋势,但后者吸收峰强度变化幅度较小;经紫外

线照射 240 h 即达深度老化, 羰基和亚砷官能团吸收峰强度最大; 继续进行老化, 则羰基和亚砷官能团吸收峰强度变化趋于平缓。而对于 SBS 改性沥青来说, 从开始老化至紫外线老化 240 h 这一阶段, 其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度变化较小, 仅轻微增大; 继续老化至 720 h 时, 其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度明显增大; 再继续老化至 1 200 h, 其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度变化趋于平缓。

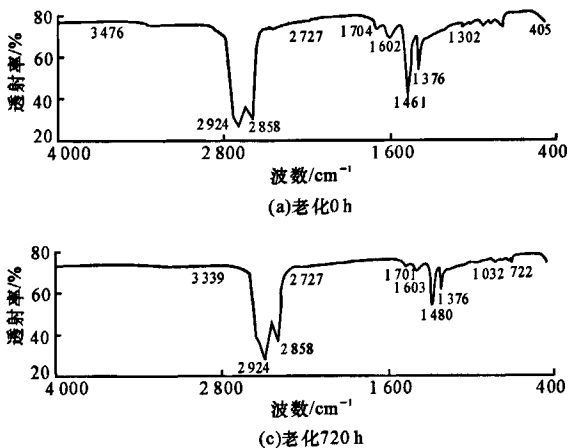


图 1 KLM90<sup>#</sup> 沥青紫外线老化红外光谱

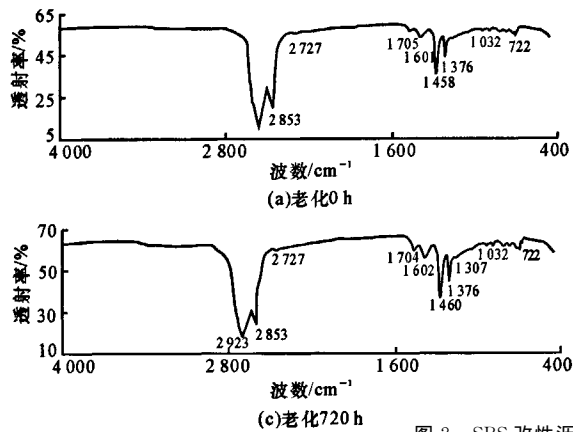


图 2 SBS 改性沥青紫外线老化红外光谱

KLM90<sup>#</sup> 沥青特征官能团伸缩吸收峰随紫外线老化强度增加而变化的趋势, 与文献[7]报道的道路沥青老化过程中亚砷官能团质量分数先增加后分解逐渐减小的变化规律基本相同。而对于 SBS 改性沥青来说, 由于其深度老化的时间大大迟于 KLM90<sup>#</sup> 沥青, 其深度老化时间约为 1 200 h, 因此试验时间的规律不是很明显。结果表明: 道路沥青在紫外线老化过程中, 沥青质量分数增加与粘度变大的原因是由于沥青中极性官能团质量分数发生变化所致。

2.2 差示扫描量热结果与分析

使用差示扫描量热仪分别测试了紫外线连续老

表 1 官能团吸收峰高比

紫外线照射时间/h	KLM90 <sup>#</sup>		SBS 改性	
	$\frac{H_{1\,704}}{H_{1\,461}}$	$\frac{H_{1\,032}}{H_{1\,461}}$	$\frac{H_{1\,704}}{H_{1\,461}}$	$\frac{H_{1\,032}}{H_{1\,461}}$
0	0.128	0.116	0.120	0.072
240	0.180	0.132	0.140	0.072
720	0.170	0.108	0.188	0.105
1 200	0.163	0.106	0.204	0.102

注:  $H_{1\,704}$  为羰基吸收峰在  $1\,704\text{ cm}^{-1}$  处;  $H_{1\,461}$  为羰基吸收峰在  $1\,461\text{ cm}^{-1}$  处; 其他以此类推。

化 0、250 h、720 h 和 1 200 h 的 4 个沥青样品, 试验结果如图 3、图 4 所示。玻璃化温度 (vitrification temperature) 是无定形或半结晶聚合物从粘流态或高弹态向玻璃态转变 (或相反的转变) 的较窄温度范围的近似中点, 称为玻璃化温度, 通常以  $T_g$  表示。从图 3、图 4 可以看出, 沥青由玻璃态向粘流态转变没有明显的转变峰, 而由高弹态向玻璃态转变的过程存在明显的转变峰。因此, 在分析沥青玻璃化转变温度的变化时, 只分析由高弹态向玻璃态这一转变过程。

不同紫外线老化时间和沥青的玻璃化转变温度之间的关系见表 2。由表 2 可以看出, KLM90<sup>#</sup> 沥

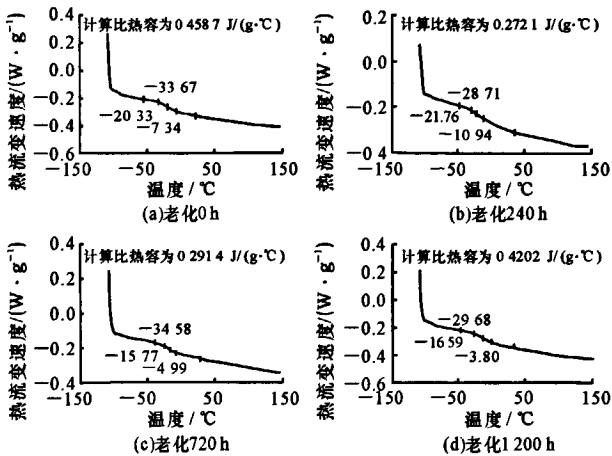


图 3 KLM90# 沥青差示扫描量热

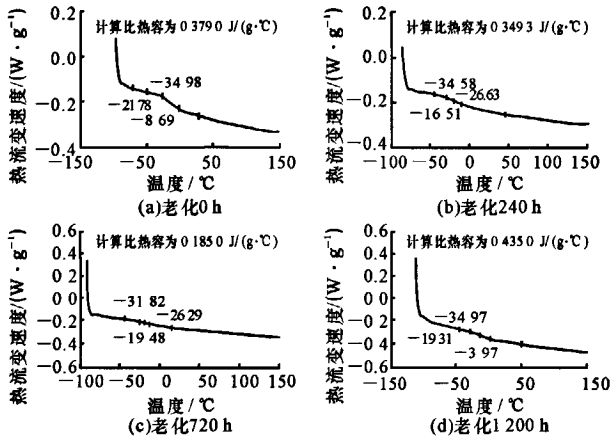


图 4 SBS 改性沥青差示扫描量热

表 2 沥青玻璃化转变过程中的温度和比热容

紫外线照射 时间/h	KLM90#		SBS 改性沥青	
	比热容/ (J · (g · °C) <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> 温度/ °C	比热容/ (J · (g · °C) <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> 温度/ °C
0	0.458 7	-20.33	0.379 0	-21.78
240	0.272 1	-21.76	0.249 3	-25.63
720	0.291 4	-15.77	0.185 0	-26.29
1 200	0.420 2	-16.59	0.435 0	-19.31

青和 SBS 改性沥青的比热容均随紫外线老化时间的增加有先减小后增大的趋势,只是 KLM90# 沥青的比热容在老化至 240 h 时最小,而 SBS 改性沥青的比热容是在老化至 720 h 时最小;随着老化的持续进行,KLM90# 沥青和改性沥青的比热容又显著增大。

KLM90# 沥青和改性沥青的玻璃化转变温度随紫外线老化时间的增加具有同样的规律——先降低后增高;KLM90# 沥青玻璃化转变温度在老化 240 h 时最低,而 SBS 改性沥青的玻璃化转变温度则在老化至 720 h 时才最低;如果继续进行老化,则它们的玻璃化转变温度又开始增高。由此可以看出,沥青

在紫外线老化过程中,特征官能团质量分数的变化也会影响沥青的玻璃化转变。同时,由于 SBS 的存在,不仅 SBS 改性沥青的玻璃化转变温度要低于 KLM90# 沥青,而且其达到最小玻璃化转变温度的时间也大大延迟。所以,从差示扫描量热分析结果看,SBS 改性沥青的性能也要优于 KLM90# 沥青。

2.3 沥青紫外线老化机理探讨

红外光谱分析表明,沥青中含有较多极性官能团,在紫外线照射过程中分子间通过极性官能团之间的氢键发生缔合,使沥青中分子质量相对低的组分向分子质量相对高的组分转化。产生这种变化的原因是<sup>[8-9]</sup>,沥青在紫外线照射下发生的老化,主要是由于紫外线引发了沥青的光氧化反应;沥青中活性基团与空气中的氧进行缓慢氧化,生成氢过氧化物分解释放出自由基,该自由基进一步碎裂( $\beta$ 消除)生成含羰基官能团的组分;而沥青中脂肪族硫化物(如硫醚)在过氧化氢的氧化作用下转化成含亚砷官能团的组分。正是这种作用改变了沥青的性质,如粘度增大、针入度降低。同时也使沥青的组成与结构发生变化。表现在红外光谱图上,随着紫外线老化强度的增加,在  $1\,700\sim1\,704\text{ cm}^{-1}$  处羰基和  $1\,032\sim1\,033\text{ cm}^{-1}$  处亚砷基特征吸收峰的强度发生变化,即沥青中羰基和亚砷基的质量分数发生了变化。差示扫描量热分析也证实,随紫外线老化时间的不同,沥青的玻璃化转变过程发生了明显变化。

KLM90# 沥青在老化 240 h 以后,其羰基特征吸收峰强度达到最大,在此之后,随着紫外线老化的持续进行,KLM90# 沥青的羰基特征吸收峰强度变化区域平缓。这是因为,羰基的产生是由于沥青与氧反应生成性质不稳定,且有一定氧化性的氢过氧化物中间体,该中间体会分解转化成含羰基的组分,若进一步深度氧化则羰基还可能被氧化成酸酐,也就是说在深度老化后沥青中的羰基生成速度逐渐小于其分解速度,沥青的性质慢慢趋于稳定,羰基的特征吸收峰强度也趋于稳定<sup>[10]</sup>。同理,对于基质沥青来说,在老化初期,由于沥青中脂肪族硫化物老化时被氢过氧化物氧化生成亚砷官能团,但其受热又会分解。因此在老化初期,亚砷官能团特征吸收峰的强度有增大的趋势。但是随着老化的持续进行,沥青中脂肪族硫化物的质量浓度降低,生成亚砷官能团的速度小于亚砷官能团分解的速度,导致老化后期亚砷官能团的质量分数减小,因而其特征吸收峰的强度又缓慢减小。

SBS 改性沥青的紫外线老化速度明显慢于基质



沥青,从开始老化到紫外线照射 240 h, SBS 改性沥青的羰基和亚砷基官能团质量分数变化不大,它们的吸收峰强度增大很小;在老化 720 h 后,其羰基官能团还没有达到最大值,但亚砷基官能团达最大;随着老化持续进行到 1 200 h,羰基官能团缓慢增加,而亚砷基官能团的变化趋于平缓。这表明, SBS 改性沥青,由于含有 SBS 嵌段聚合物的存在,对紫外线有明显的吸收作用,减缓了极性官能团的生成速度,使得改性沥青的特征官能团吸收峰的强度变化迟滞。因此,从特征官能团的吸收峰强度变化情况来看,加入 SBS 改性剂有助于改善沥青的耐紫外线老化性能。

差示扫描量热分析表明,在深度老化之前,基质沥青和 SBS 改性沥青的玻璃化转变温度均随老化时间的增加而减小;而在深度老化之后,则随老化时间的增加而增大。但是, SBS 改性沥青在老化的各个阶段的玻璃化转变温度都要低于基质沥青,且对应最小玻璃化转变温度的老化时间明显迟于基质沥青。这是由于 SBS 的玻璃化转变温度要低于沥青,因而 SBS 改性沥青的玻璃化转变温度要低于基质沥青;同时由于 SBS 嵌段聚合物的存在,对紫外线的老化有阻碍作用,因而使 SBS 改性沥青达到最小玻璃化转变温度的老化时间大大延迟。因此,就玻璃化转变温度情况而言, SBS 改性沥青的耐紫外线老化性能也要优于基质沥青,这和红外光谱分析结果一致。

### 3 结 语

(1)沥青紫外线老化过程中羰基官能团吸收峰的强度变化比较明显,而亚砷官能团吸收峰的强度变化幅度相对较小。对于 KLM90<sup>#</sup> 沥青来说,经紫外线照射 240 h 即达深度老化,羰基和亚砷官能团吸收峰强度最大;继续进行老化,则羰基和亚砷官能团吸收峰强度变化趋于平缓。而对于 SBS 改性沥青而言,从开始老化至紫外线老化 240 h 这一阶段,其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度变化较小,仅轻微增大;继续老化至 720 h 时,其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度明显增大;再继续老化至 1 200 h,其羰基和亚砷官能团特征吸收峰强度变化趋于平缓。

(2)KLM90<sup>#</sup> 沥青和 SBS 改性沥青的玻璃化转变温度随紫外线老化时间的增加具有同样的规律——先降低后增高;KLM90<sup>#</sup> 沥青的玻璃化转变温度在老化 240 h 时最低,而 SBS 改性沥青的玻璃

化转变温度则在老化至 720 h 时才最低;如果继续进行老化,则它们的玻璃化转变温度又开始增高。

(3)由于 SBS 嵌段聚合物的存在,对紫外线的老化有阻碍作用,因而使 SBS 改性沥青达到深度老化以及最小玻璃化转变温度的时间大大延迟,从此也使实际中 SBS 改性沥青的抗紫外线老化性能为什么会优于基质沥青得到解释。

### 参考文献:

#### References:

- [1] 张争奇,梁晓莉,李 平. 沥青老化性能评价方法[J]. 交通运输工程学报, 2005, 5(1): 1-5.  
ZHANG Zheng-qi, LIANG Xiao-li, LI Ping. Evaluation method of asphalt aging properties [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2005, 5(1): 1-5.
- [2] 原健安,祝志刚. 用系列粘度数据分析 SBS 改性沥青的结构特点[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2004, 24(2): 7-13.  
YUAN Jian-an, ZHU Zhi-gang. Microstructure of SBS modified asphalt based on viscosity data [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2004, 24(2): 7-13.
- [3] 原健安,周吉萍,李玉珍. SBS 与沥青的相互作用性分析[J]. 中国公路学报, 2005, 18(4): 21-26.  
YUAN Jian-an, ZHOU Ji-ping, LI Yu-zhen. Analysis of interaction between SBS and asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2005, 18(4): 21-26.
- [4] 陈华鑫,李宁利,张争奇,等. 沥青材料的感温性分析[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2006, 26(1): 8-11.  
CHEN Hua-xin, LI Ning-li, ZHANG Zheng-qi, et al. Temperature susceptibility analysis of asphalt binders[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2006, 26(1): 8-11.
- [5] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [6] 李洪军. 沙漠高速公路沥青路面耐久性研究[D]. 西安: 长安大学, 2005.
- [7] Herrington P R, Patrick J E, Ball G F A. Oxidation of roading asphalts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33 (11): 2 801-2 809.
- [8] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [9] 穆光照. 自由基反应[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [10] Herrington P R. Thermal decomposition of asphalt sulfoxides [J]. Fuel, 1995, 74(8): 1 232-1 235.