



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2303702

引用格式:席哈,孔令云,单琦琦,等.紫外老化对沥青化学组成与分子结构的影响[J].科学技术与工程,2024,24(16):6891-6900.

Xi Han, Kong Lingyun, Shan Qiqi, et al. Effect of ultraviolet aging on chemical composition and molecular structure of asphalt[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(16): 6891-6900.

交通运输

紫外老化对沥青化学组成与分子结构的影响

席哈¹, 孔令云^{1,2*}, 单琦琦¹, 刘孟祥^{1,3}

(1. 重庆交通大学土木工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合工程实验室, 重庆 400074; 3. 山东省公路桥梁检测中心有限公司, 东营 257000)

摘 要 为研究紫外老化对沥青微观结构的影响,通过对4种沥青分别进行4组分、红外光谱和核磁共振等试验,研究紫外老化下沥青的4组分、特征峰、官能团等化学组成指标和氢谱图、碳谱图、氢原子含量、分子结构参数等分子结构指标的变化,并通过分子结构指标对化学组成指标的表征,分析分子结构变化对沥青化学组成变化的影响。结果表明:紫外老化后沥青更趋于形成沥青质分子,而沥青质的转化来源主要为芳香分,且含量越高老化后的损失率越高;同时羰基和亚砷基会随着老化的时间增加先快速增加之后趋于平缓,其中羰基指数可表征沥青老化的产生,而亚砷基指数可评价沥青抗老化的能力。紫外老化下沥青芳香环会发生缩合程度增大、环烷基取代基增加以及氢的取代、结构异化等反应;同时高紫外光子能量也会使脂肪碳发生断键,断键的脂肪碳连接到芳香环上提高了化学稳定性。由表征分析可见,沥青的化学组成主要受芳香结构、支化度和芳香环系缩合指数的影响较大。

关键词 道路工程;紫外老化;基质沥青;化学组成;分子结构;表征分析

中图法分类号 U414; **文献标志码** A

Effect of Ultraviolet Aging on Chemical Composition and Molecular Structure of Asphalt

XI Han¹, KONG Ling-yun^{1,2*}, SHAN Qi-qi¹, LIU Meng-xiang^{1,3}

(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. National and Local Joint Engineering Laboratory of Materials for Transportation and Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. Shandong Highway and Bridge Testing Center Co., Ltd., Dongying 257000, China)

[Abstract] To determine the influence of ultraviolet (UV) aging on the microstructure of asphalt. The four-component, infrared spectrum, and nuclear magnetic resonance tests on four kinds of asphalt respectively were conducted, and the changes of the four components, characteristic peak, functional group and molecular structure indexes of asphalt under ultraviolet aging were investigated as well, such as hydrogen spectrum, carbon spectrum, hydrogen content, molecular structure parameters and other molecular structure indexes. The influence of molecular structure change on the chemical composition of asphalt was analyzed through the characterization of the molecular structure index to the chemical composition index. The results show that asphaltene molecules tend to form after ultraviolet aging, and the asphaltene conversion source is mainly aromatic fraction. The fact is founded that the higher the content of asphaltene, the higher the loss rate after aging is. Meanwhile, the carbonyl group and sulfoxide group increase rapidly first and then flatten out with the aging time. The carbonyl group index can represent the aging of asphalt, while the sulfoxide group index can evaluate the anti-aging ability of asphalt. Under ultraviolet aging, the degree of condensation, the increase of cycloalkyl substituents, the substitution of hydrogen, and the structure dissimilation of the asphalt aromatic ring occur. At the same time, a high UV photon energy can also cause fatty carbon to break bonds, which can improve the chemical stability of the fatty carbon connected to the aromatic ring. It can be seen from the characterization analysis that the chemical composition of asphalt is mainly affected by the aromatic structure, branching degree, and condensation index of the aromatic ring system.

[Keywords] road engineering; ultraviolet aging; matrix asphalt; chemical composition; molecular structure; characterization analysis

收稿日期: 2023-05-20 修订日期: 2024-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(51508062)

第一作者: 席哈(1992—),男,汉族,河南开封人,博士研究生。研究方向:道路沥青材料。E-mail:269519746@qq.com。

* 通信作者: 孔令云(1976—),女,汉族,江苏如皋人,博士,教授,博士研究生导师。研究方向:道路沥青材料。E-mail:konglingyun@cqjtu.edu.cn。

投稿网址:www.stae.com.cn

沥青作为一种高分子聚合物,在自然条件下会受到太阳光波尤其是近紫外波段光辐射的影响^[1]。紫外光波中的中长波具有很强的穿透作用,使沥青在紫外辐射下发生光化学反应并在其他诸如氧气、热量、水等自然因素作用下产生老化现象^[2-3]。虽然有研究表明紫外老化作用下的沥青只会表层10 μm,但此厚度基本与道路中沥青膜相当,因此仍对道路具有很大影响^[4-5]。同时由于紫外老化后的沥青路面会产生密集且细小的裂缝,这使得紫外老化会在降雨、荷载、氧气等作用下向沥青路面深处发展,进而破坏路面深层,导致沥青路面性能的劣化和运营品质的下降^[6-7]。

沥青的老化方式主要有:紫外老化和热氧老化。虽然相较于紫外老化,热氧老化不仅研究和模拟方法更成熟而且也具有统一的技术标准,但由于二者化学键的断裂方式及造成的结果不同,因此不能用热氧老化来替代紫外老化^[8-9]。唐智勇等^[10]对紫外和热氧老化作用下的玄武岩沥青混合料进行冻融劈裂试验,发现相较于热氧老化,紫外老化后试件的老化程度更高。许婧晖等^[11]采用短期热氧、长期热氧和紫外老化的方法对掺有多聚磷酸的改性沥青进行了低温和老化性能试验,结果表明:在物理性能和化学组成方面紫外老化的作用均较强。

目前已有学者对紫外作用下的沥青老化行为进行研究。马庆伟等^[12]对掺有纳米氧化物的复配沥青进行了高温和低温流变试验,通过对应力敏感性和蠕变劲度模量分析发现抗老化性能提高时高温流变性能提高较多,即抗老化性能与高温流变性能相关度较大。高颖等^[13]对老化后沥青的物理性能和官能团进行试验,发现针入度和残留针入度比减小,羰基和亚砷基指数增加。付鑫等^[14]采用光热耦合老化的方法对木质素沥青的黏结性和相容性进行研究,结果表明:在热氧和紫外共同作用下沥青发生界面相的分离与破坏,同时高温作用下对沥青黏结力的影响也较大。但对部分沥青紫外老化的问题,现有研究并未形成统一标准甚至得出相反的结果。任小遇等^[15]和崔亚楠等^[16]通过试验发现,沥青紫外老化后亚砷基和丁二烯基官能团均有大幅变化且随着老化程度的加深而增大,因此认为应以亚砷基作为紫外老化评价标准。刘孟祥^[17]和Qian等^[18]在对紫外老化沥青进行红外光谱试验后发现,1 700 cm⁻¹处出现相对明显的羰基特征峰,因此他们认为应以羰基作为判断紫外老化的依据。对于导致沥青内部化学组成变化的原因,Gao等^[19]认为是在老化过程中由于氧化反应使氧原子连接沥青内部分子上所造成的,而Yadykova等^[20]则认

为是由于老化后沥青分子发生团聚现象使得小分子聚集成大分子所导致的。

综上可知,现阶段沥青紫外老化研究主要集中于宏观的性能,对于微观化学组成尚未形成统一认知和结果,亟需进行更深入的研究,明确沥青紫外老化作用机理。而且由于研究没有深入分子层面从分子解构和重构角度对沥青内部的分子变化进行分析,这也是目前对紫外老化作用和评判标准不统一的原因之一^[17,20]。鉴于此,以工程中常用的4种基质沥青为基础,在紫外灯作用下进行紫外老化并将老化后的样品进行沥青组分、红外光谱和核磁共振试验,研究沥青紫外老化后4组分、特征峰和官能团等微观化学组成的变化,明确沥青宏观特性变化的微观作用机理。分子结构试验中的氢谱和碳谱变化,研究紫外老化过程中沥青内部分子的解构与重构变化。通过对化学组成变化进行分子结构层面的解释与表征,以期对沥青紫外老化机理提供进一步的分子层面试验依据与理论支撑。

1 沥青材料

选取不同类型的昆仑 AH-70(KL)、TPKAH-70(TPK)、中海 AH-70(ZH)和东海 AH-70(DH)4种沥青作为研究对象,其基本物理性能按照《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2017)和《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行测定,结果如表1所示。

表1 基质沥青物理性能
Table 1 Physical properties of matrix asphalt

沥青 样品	25℃针入度/ 0.1 mm	软化 点/℃	15℃ 延度/cm	135℃ 运动黏度/ (Pa·s)
KL	75	47.5	83.2	75
TRK	70	48.1	75.3	70
ZH	65	49.4	62.4	65
DH	67	48.7	70.1	67
技术要求	60~80	≥46	≥100	≥180
测试方法	T0604	T0606	T0605	T0619

2 试验

2.1 紫外老化试验

采用500 W的高压汞灯作为紫外光源进行室内模拟紫外老化,并采用步入式环境箱进行温度控制,如图1所示。紫外老化采用全天候24 h不间断老化方式,老化时间为2、4、8、10、16 d,设置老化温度60℃。为在保证紫外线强度的同时不使试样温度过高,老化样品距紫外灯管50 cm。由于紫外老化



图1 紫外老化环境箱内部图

Fig. 1 Ultraviolet aging environment chamber interior diagram

只作用在沥青表层同时为保证样品老化均匀,样品厚度设为 (1 ± 0.5) mm。

2.2 化学组成试验

通过沥青组分试验和红外光谱试验进行沥青的化学组成测试,分别用以测定样品的组分组成、特征峰和官能团。

沥青组分试验采用棒状薄层色谱-氢火焰离子探测仪(thin layer chromatography-flame ion detector, TLC-FID),如图2所示。试验首先硅胶色谱棒进行2次空白扫描,之后分别使用70 mL扩展溶液对硅胶色谱棒进行三次扩展并置于TLC-FID中进行检测,4组分数数据则可使用仪器自带软件进行分析。其中扩展溶液采用二氯甲烷-沥青混合液,沥青浓度为20 mg/mL。

红外光谱试验中的红外光谱仪如图3所示,其分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为64次,测试范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。试验时用脱脂棉取少许10%沥青浓度的三氯乙烯-沥青混合液均匀涂抹在溴化钾片上,将样品在红外灯下烘干后置于红外仪中进行测试,并由仪器自带软件导出数据。



图2 沥青组分析仪

Fig. 2 Asphalt component analyzer



图3 红外光谱仪

Fig. 3 Infrared spectrometer

2.3 分子结构试验

分子结构试验采用超导核磁共振波谱仪对沥青的氢原子、碳原子的含量与分布进行测定,如图4所示。试验共振频率采用400 MHz,试验将0.006 g沥青溶于6 mL 氘代氯仿(CDCl_3)溶剂中,溶剂采用内标TMS。



图4 核磁共振波谱仪

Fig. 4 Nuclear magnetic resonance spectrometer

3 化学组成试验结果分析

3.1 沥青四组分

沥青可按照相对分子质量分为轻组分的饱和分(记为 S)和芳香分(记为 A_s)与重组分的胶质(记为 R)和沥青质(记为 A_r)。沥青的胶体结构变化可用凝胶指数(记为 I_g)表示,计算公式见式(1)。紫外老化16 d前后各沥青4组分试验和凝胶指数计算结果如图5所示。

$$I_c = \frac{A_r + R}{A_s + S} \quad (1)$$

式(1)中: A_r 为沥青质; R 为胶质; A_s 为芳香分; S 为饱和分; I_c 为凝胶指数。

由图5可知,紫外老化作用下沥青的轻组分减少重组分增加,原因是饱和分主要为含直链、支链的烷烃以及环烷烃的混合物,芳香分主要为含环烷以及长链烷基的芳香烃,而直链、支链的烷烃和长链烷基极容易在高紫外光子能量作用下产生断裂,断裂后的游离分子会逐步连接到以相对稳定的环类结构存在的沥青质分子上,从而使得沥青的饱和分与芳香分减少,沥青质增加。随着老化时间的增加,TPK中的胶质含量增加了7.34%,而DH、ZH和KL的胶质含量分别减小了2.45%、0.30%和2.38%,原因是沥青在老化过程中芳香分、胶质和沥青质三者之间的转化速率不同。沥青的紫外老化过程是芳香分转化为胶质再由胶质向沥青质转变的过程,胶质作为转化的中间介质,若芳香分向胶质的转化速率快于胶质向沥青质的转变速率则胶质会增加,反之胶质则会减少。

在4种沥青中,DH和ZH饱和分减少最多分别为16.59%和16.27%,TPK芳香分减少最多为35.97%,结合图1中原样轻组分含量可知,DH、ZH的饱和分和TPK的芳香分含量高于其他沥青,因此可知在紫外老化的组分转化过程中,沥青轻组分含量越高,老化后的损失率越高。对比饱和分与芳香分的含量和损失率可以看出,芳香分在这两项中的比例均高于饱和分,说明老化中轻组分的减少主要源于芳香分由 I_c 的变化可以看出,紫外老化后TPK、DH、ZH和KL沥青的 I_c 分别增加了0.32%、0.24%、0.22%和0.40%,说明紫外老化使沥青从溶胶型结构向凝胶型结构转化。其中KL的 I_c 增加

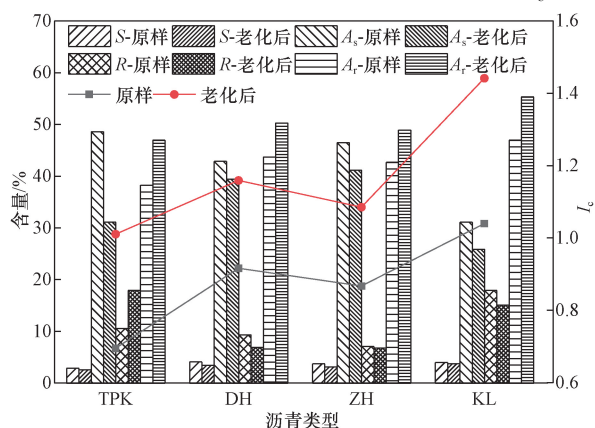


图5 沥青老化前后4组分试验结果

Fig. 5 Test results of four components of asphalt before and after aging

最大,说明胶体结构最不稳定,相较其他3种沥青也更容易老化。

3.2 特征峰与官能团

3.2.1 红外光谱分析

沥青原样的红外光谱如图6所示。在不同种类沥青的红外光谱图中,特征峰的位置、范围和个数均基本相同,只是吸收峰强度存在差异。其中ZH和KL的各区域特征峰强度基本相同且明显强于其他两种沥青,其次是DH,TPK最小。因为特征峰强度从某种意义上说明了沥青组成中官能团含量存在差别,所以从官能团角度上分析,可以基本认定4种沥青的成分大致相同,只是有部分特殊化学成分在含量上略有不同。

紫外老化前后沥青的红外光谱图如图7所示。紫外老化前后沥青的最大吸收峰出现在 2924 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 附近,分别为甲基 $-\text{CH}_3-$ 和亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,其中亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰最强。同时在 1377 cm^{-1} 、 1462 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 附近也发现变化比较明显的特征峰,这些峰的变化主要由 $-\text{CH}_2-$ 反对称伸缩振动、 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动、 $\text{C}=\text{C}$ 骨架的伸缩振动以及苯环的骨架振动引起。由局部放大图可知,紫外老化后沥青在 1030 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 附近出现了新的特征峰,其中 1030 cm^{-1} 附近的特征峰是由于烷基或芳烃基亚砷基($\text{S}=\text{O}$)伸缩振动引起的, 1700 cm^{-1} 附近的特征峰属于羰基($\text{C}=\text{O}$)的可伸缩振动峰。

3.2.2 官能团指数分析

根据 Lambert-Beer 定律以 $2000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰面积作为参考值,以式(2)、式(3)计算亚砷基指数(记为 S_1)和羰基指数(记为 C_1),从而量化亚砷基和羰基的含量,结果如图8所示。

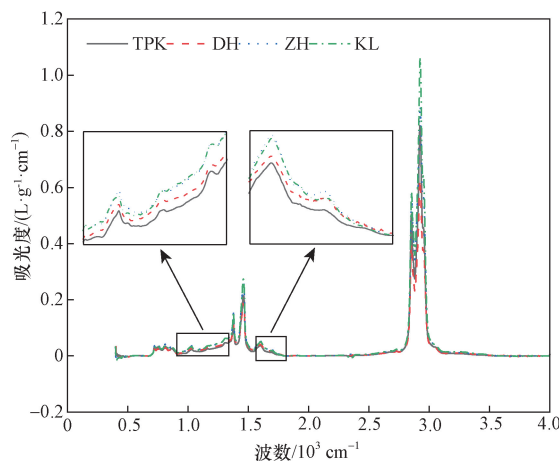
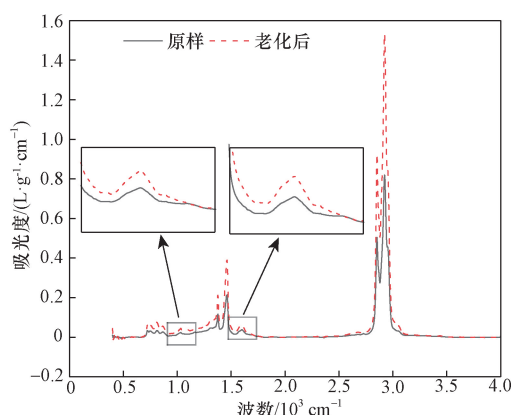
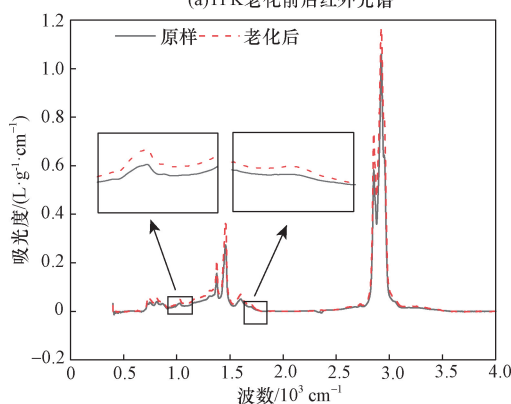


图6 原样沥青红外光谱图

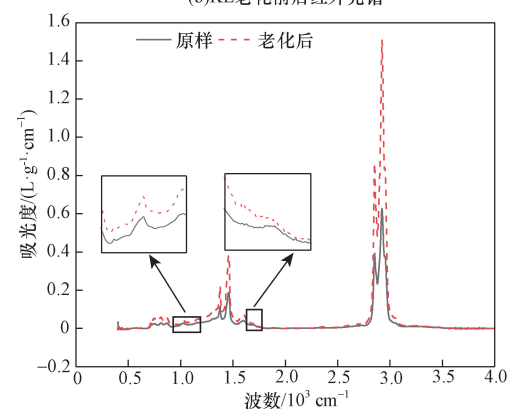
Fig. 6 Infrared spectrogram of the original asphalt



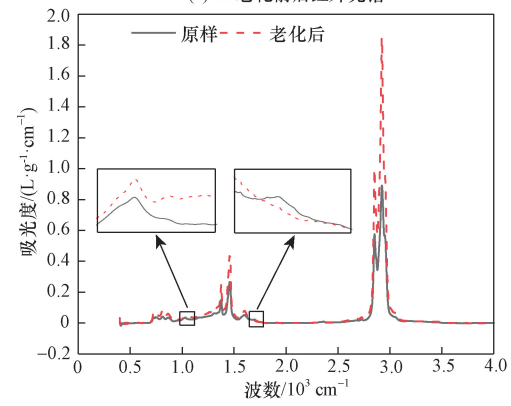
(a)TPK老化前后红外光谱



(b)KL老化前后红外光谱



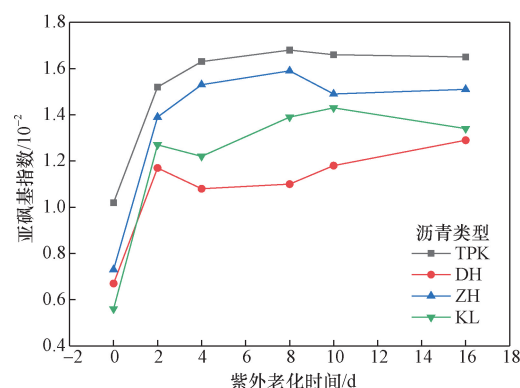
(c)DH老化前后红外光谱



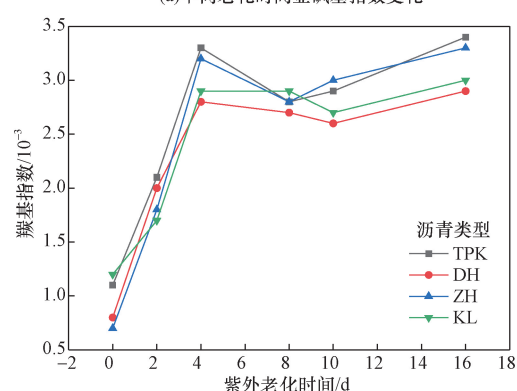
(d)ZH老化前后红外光谱

图7 紫外老化前后不同沥青的红外光谱图

Fig.7 Infrared spectra of different bitumen before and after ultraviolet aging



(a)不同老化时间亚砷基指数变化



(b)不同老化时间亚砷基指数变化

图8 亚砷基和羰基指数随老化时间的变化

Fig.8 Changes of sulfoxyl and carbonyl indices with aging time

$$S_1 = \frac{A_{S=0}}{A_{2000-600}} \quad (2)$$

$$C_1 = \frac{A_{C=0}}{A_{2000-600}} \quad (3)$$

式中: S_1 为亚砷基指数; $A_{S=0}$ 为 1030 cm^{-1} 处特征峰面积; C_1 为羰基指数; $A_{C=0}$ 为 1700 cm^{-1} 处特征峰面积; $A_{2000-600}$ 为 $2000\sim600\text{ cm}^{-1}$ 波段内总面积。

由图8可以看出,相较于原样,16 d老化后TPK、DH、ZH、KL的 S_1 分别增加了61.76%、92.54%、106.85%和139.29%,而 C_1 增加了280.99%、262.50%、385.71%和150.00%。说明亚砷基和羰基指数均随沥青老化时间的增加而变大,且由图8可以看出,老化程度越深亚砷基和羰基官能团的变化越明显。亚砷基和羰基指数的变化均呈现老化前期增长较快,后期基本平稳的态势。在0~2 d中,DH、ZH、KL和TPK的 S_1 增加量分别占16 d总增长量的80.65%、84.61%、91.03%和92.12%。 C_1 则在0~4 d内快速增长,TPK、DH、ZH和KL的 C_1 分别增加了97.06%、96.55%、96.97%和96.67%。原因是紫外老化前期由于紫外光直接照射在沥青表面,使得沥青表层中能量较低的

化学键断裂,从而导致沥青内部结构的重组,官能团指数迅速增加。随着老化时间的逐渐增加沥青的紫外老化开始向更深层次发展,由于后期沥青的老化程度逐渐饱和,所以导致紫外老化速度下降。

由于羰基指数在老化 2 d 即可显示出明显的变化,因此羰基官能团可用以表征沥青老化的产生。而亚砷基指数的增幅和总量均大于羰基,说明相对于羰基官能团,紫外老化后沥青的亚砷基官能团变化更加明显,因此亚砷基官能团可用于评价沥青抗老化的能力。

4 分子结构试验结果分析

4.1 氢原子和碳原子归属

氢原子按其所在区域不同可分为脂肪族氢原子(化学位移 $\delta=0.5\times10^{-6}\sim4.0\times10^{-6}$)和芳香族氢原子($H_A,\delta=6.0\times10^{-6}\sim9.0\times10^{-6}$),其中脂肪区又可分为 $H_\alpha(\delta=0.5\times10^{-6}\sim1.0\times10^{-6})$ 、 $H_\beta(\delta=1.0\times10^{-6}\sim2.0\times10^{-6})$ 和 $H_\gamma(\delta=2.0\times10^{-6}\sim4.0\times10^{-6})$ 。虽然沥青中碳原子的分布可以通过氢谱图中氢原子的分布间接获取,但必须有一些假设,所以可采用碳谱直接获得碳原子的分布情况。沥青中的碳原子主要包含芳香碳和脂肪碳。氢原子和碳原子的归属如表 2^[17,21]所示。

4.2 氢谱图及氢原子含量

4.2.1 ¹H-NMR 谱图

沥青的氢谱图和碳谱图均以样品分子中不同化学环境磁性氢原子核的吸收峰位置(化学位移)为横坐标(单位: 10^{-6}),以测得吸收峰的相对高度(共振信号强度)为纵坐标所作的谱图,纵坐标为吸收峰的相对高度,无量纲,如图 9 所示。对氢谱图中化学峰进行积分可得化学峰面积,如表 3 所示。

由图 9 可知,沥青在 $0\sim6\times10^{-6}$ 和 $6\times10^{-6}\sim9\times10^{-6}$ 两处均出现 3 个不同强度的峰,说明沥青的氢谱吸收峰位置相似,但峰强度在部分脂肪区和芳香区存在差异。峰面积在 $1\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}$ 处达到最大,相比于老化前,16 d 紫外老化的 TPK、DH 分别增加 1.4%、3.3%,而 ZH、KL 降低 10%、79.2%,说明 ZH 和 KL 芳香环上的烷基取代基种类较少,而 TPK 和 DH 的种类较多且排列较复杂。

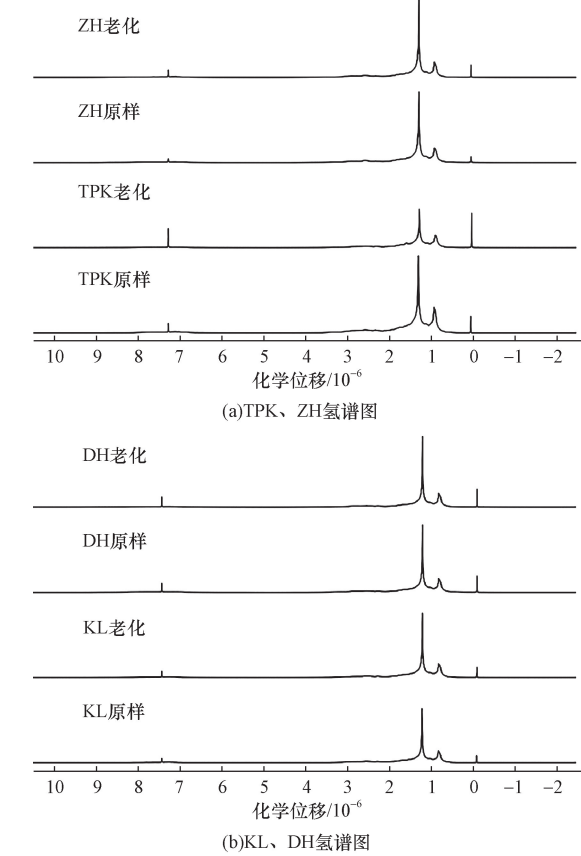


图 9 紫外老化前后沥青核磁共振氢谱图
Fig. 9 Hydrogen NMR spectra of asphalt before and after ultraviolet aging

表 2 氢原子和碳原子归属^[17,21]

Table 2 Hydrogen atoms and carbon atoms belong ^[17,21]			
原子归属	区域	化学位移 $\delta/10^{-6}$	原子归属
氢原子归属	H_A	6.0~9.0	与芳香碳直接相连的氢
	H_α	2.0~4.0	与芳香环的 α 碳相连的氢
	H_β	1.0~2.0	芳香环的 β 碳上的氢以及 β 以远的 CH_2 、 CH 基上的氢
	H_γ	0.5~1.0	芳香环的 γ 位及 γ 以远的 CH_3 基上的氢
碳原子归属	芳香碳	150~170	与—OH 或—OR 相连的芳香碳
		130~150	与—R 相连的芳香碳或芳香环系内碳
		100~130	与—H 相连的芳香碳
	脂肪碳	14.1	$CH_3-(CH_2)_n-, n\geq 3$
		19.7	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$
		22.7	$CH_3-CH_2-(CH_2)_n-, n\geq 2$
		29.7	$CH_3-CH_2-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-CH_2-$
		32.0	$CH_3-CH_2-CH_2-(CH_2)_n-, n\geq 2$

表3 沥青氢谱图化学峰面积
Table 3 Chemical peak area of asphalt hydrogen spectrogram

沥青样品	老化类型	峰强度			
		峰面积 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$	峰面积 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$	峰面积 $6 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$	峰面积 $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$
TPK	原样	0.203 9	0.279 6	0.496 0	0.579 8
	老化后	0.231 0	0.288 0	0.416 4	0.573 2
ZH	原样	0.163 4	0.312 5	0.544 5	0.647 0
	老化后	0.202 0	0.315 5	0.405 1	0.657 9
DH	原样	0.196 3	0.323 3	0.475 6	0.571 8
	老化后	0.195 5	0.317 6	0.427 5	0.623 2
KL	原样	0.081 1	0.334 4	0.622 2	0.685 5
	老化后	0.131 7	0.358 2	0.560 0	0.518 0

由表3可知,沥青在 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 处的峰强度大于 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ 和 $6 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ 两处,说明沥青中芳香环上的烷基取代基以亚甲基为主,取代甲基的含量相对较小,表明沥青的烷基取代基长度均较大。 $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ 是与芳香碳直接相连的氢,而各沥青老化后在 7.25×10^{-6} 附近处波峰均有所降低,尤其是TPK峰值降低相对较多,说明在紫外老化过程中苯环上发生了氢的取代、结构异化等反应。

4.2.2 氢原子含量

紫外老化16 d前后沥青中氢原子含量及变化结果如图10所示。

由图10可以看出,紫外老化前后沥青的 H_{β} 占比最高范围为55%~65%,其次为 H_{γ} 、 H_{α} 、 H_A ,说明沥青含有丰富的芳香环及环烷烃,且分子中的芳香族系主要以带侧链的稠环芳烃的形式存在。沥青在紫外老化后 H_A 含量减小,KL减少最大为25.88%,其次是DH、ZH、TPK,表示在老化过程中芳香环的缩合程度逐渐增加。老化后沥青的 H_{α} 含量减小, H_{β} 含量增加,说明在紫外老化的过程中沥青

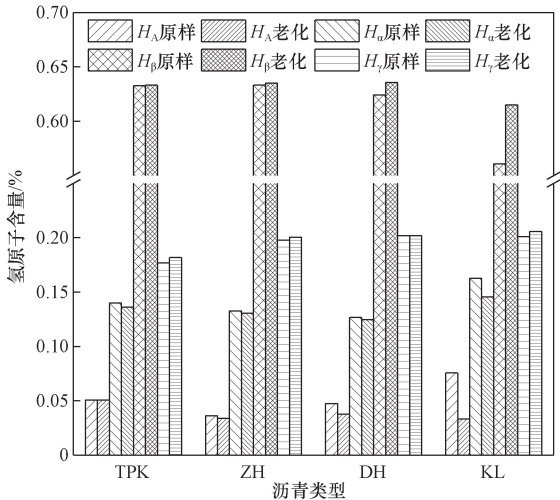


图10 紫外老化前后沥青的氢原子含量变化
Fig. 10 Changes of hydrogen atom content of asphalt before and after ultraviolet aging

发生了异构化,同时 H_{α} 和 H_{β} 含量变化率均为 $KL > TPK > ZH > DH$,紫外老化后各沥青 H_{γ} 含量增加,其中TPK增加最多为2.77%,其次是KL、ZH、DH,表示在紫外老化后芳环上烷基取代基增加,主要是因为长链断裂、环化或芳化产生了较多短支链。

4.3 碳原子含量及分子结构参数

4.3.1 碳原子含量

沥青紫外老化核磁共振试验的 ^{13}C -NMR谱图如图7所示。采用改进Brown-Ladner法测定沥青碳原子的分布^[22]。在对图11中脂肪碳区(A_S)和芳香碳区(A_A)的峰面积进行积分的基础上,按照式(4)~式(6)对沥青的芳香碳原子含量(C_A)、脂肪碳原子含量(C_{N+P})和沥青芳香度(f_A)进行计算,结果如表4所示。

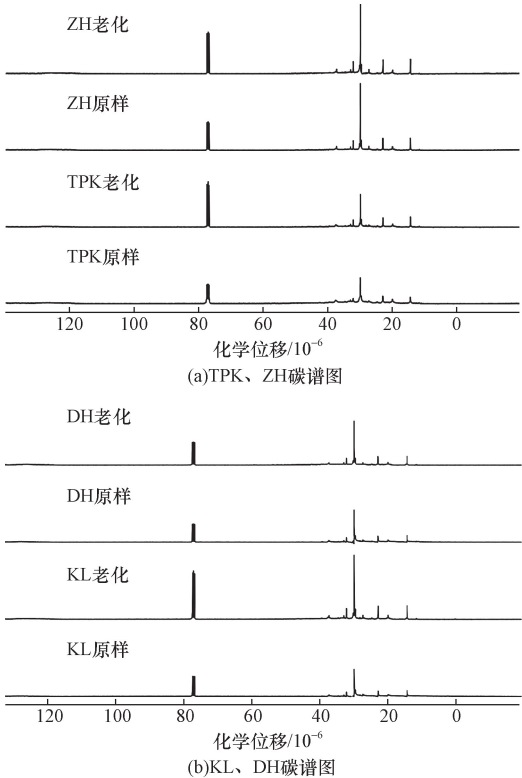


图11 紫外老化前后沥青核磁共振碳谱图
Fig. 11 Magnetic resonance carbon spectra

表4 碳原子分布参数

Table 4 Carbon atom distribution parameters				
沥青样品	老化类型	C_A	C_{N+P}	f_A
TPK	原样	12.225 1	45.398 6	0.212 2
	老化后	16.409 8	44.143 8	0.271 0
DH	原样	8.050 4	51.800 2	0.134 5
	老化后	12.055 5	47.228 4	0.203 4
ZH	原样	9.621 4	43.622 7	0.180 7
	老化后	12.402 5	40.215 6	0.235 7
KL	原样	12.825 0	46.822 1	0.215 0
	老化后	14.444 5	47.300 7	0.233 9

$$C_A = \frac{A_{C_A}}{A_{C_A} + A_{C_{N+F}}} \quad (4)$$

$$C_{N+F} = \frac{A_{C_{N+F}}}{A_{C_A} + A_{C_{N+F}}} \quad (5)$$

$$f_A = \frac{A_S}{A_A + A_S} \quad (6)$$

式中: C_A 为芳香碳原子含量; C_{N+F} 为脂肪碳原子含量; A_{C_A} 为芳香碳区域峰面积; $A_{C_{N+F}}$ 为脂肪碳区域峰面积; A_A 为芳香碳区积分面积; A_S 为芳香碳区积分面积。

由图 11 和表 4 可知,紫外老化后沥青的 C_A 增加 C_{N+P} 减小,因此使 f_A 增加,且两个指标变化率均为 $DH > TPK > ZH > KL$ 。原因是芳香碳以芳香环的形态存在,芳香环作为一个非常稳定的结构,只有高光子能量才能起到开环作用,而脂肪碳是以链状存在的,随着紫外老化程度和碳链长度的增加,碳链中的 $C=C$ 键能逐渐减弱,使脂肪碳以取代基的方式连接到芳香结构中,从而使沥青中芳香碳含量增加,脂肪碳含量减少。这也与核磁共振氢谱试验分析一致。同时由于芳香族结构通常存在于高分子主链上,因此芳香结构的增加会使分子主链内旋困难,导致芳香结构的刚性提高,沥青流变性能降低。

4.3.2 分子结构参数

以芳香碳原子含量及氢元素归属中的 H_A 、 H_α 、 H_β 、 H_γ 为基础,按照式(7)~式(9)对沥青的芳香环系缩合指数($\frac{H_{AU}}{C_A}$)、烷链支化度指数(记为 B_1)、芳香环系周边氢取代率(记为 σ)等参数进行计算,结果如表 5 所示。

$$\frac{H_{AU}}{C_A} = \frac{H_A + \frac{H_\alpha}{2}}{C_A} \quad (7)$$

$$B_1 = \frac{H_\gamma}{H_\beta} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{\frac{H_\alpha}{2}}{H_A + \frac{H_\alpha}{2}} \quad (9)$$

表5 平均分子结构参数

Table 5 Average molecular structural parameters				
沥青样品	老化类型	B_1	$\frac{H_{AU}}{C_A}$	σ
TPK	原样	0.279 6	0.496 0	0.579 8
	老化后	0.288 0	0.416 4	0.573 2
ZH	原样	0.312 5	0.544 5	0.647 0
	老化后	0.315 5	0.405 1	0.657 9
DH	原样	0.323 3	0.475 6	0.571 8
	老化后	0.317 6	0.427 5	0.623 2
KL	原样	0.334 4	0.622 2	0.685 5
	老化后	0.358 2	0.560 0	0.518 0

式中: B_1 为烷链支化度指数; σ 为芳香环系周边氢取代率; C_A 为芳香碳原子含量。

由表 5 可知, $\frac{H_{AU}}{C_A}$ 在紫外老化后降低,其中 ZH 最大为 25.60%,其次是 TPK、DH、KL,说明紫外辐射使得高聚合物分子之间的化学键断裂。 B_1 在紫外老化后增加,其中 KL 最大为 7.12%,其次是 ZH、TPK、DH,因为 B_1 反映的是烷烃的分化情况,其数值越大烷基部分支链或者环烷链越少。同时 σ 也在紫外老化后增大,其中 TPK 增大最多为 3%,其次是 KL、DH、ZH, σ 增大表示沥青内部烷基支链数量增多,进一步说明紫外老化会导致沥青化学键的断裂。

4.4 沥青分子结构对化学组成的表征

4.4.1 分子结构对沥青组分的表征

由沥青组分分析可知,紫外老化会使沥青的重组分增加轻组分减少,并逐渐向凝胶型结构转变。由碳谱分析发现,沥青紫外老化会使脂肪碳以取代基的方式连接到芳香环上,导致结构相对稳定的芳香结构增加,从而提升沥青内部化学结构的稳定性。同时芳香族结构的增加又提高了沥青分子主链的刚度,导致分子主链内旋困难,又进一步提高了化学结构的稳定性,使得沥青由溶胶型向凝胶型结构转化。

4.4.2 分子结构对特征峰和官能团的表征

由特征峰和官能团分析可知,沥青紫外老化后会在 1700 cm^{-1} 附近出现羰基特征峰,这也标志着沥青老化的开始。由分子结构参数发现,紫外老化后沥青的烷链支化度和芳香环系缩合指数增加,说明紫外光子能量使沥青内部的化学键产生了断裂,其中 $C=C$ 键在断裂后会和空气中的氧原子产生反应形成 $C=O$ 键,从而使沥青中的羰基官能团随着老化程度的加深而增加。同时由氢谱图分析可知紫外老化会使苯环发生氢的取代、结构异化等反应,这必然引起主要由苯环构成的芳香烃的变化,从而使红外光谱在 1700 cm^{-1} 处产生吸收峰。

5 结论

(1)紫外老化后沥青重组分和凝胶指数增加,沥青由溶胶型向凝胶型结构发展。老化后沥青更趋于形成沥青质分子,沥青质的转化来源主要为芳香分而非饱和分,且含量越高,老化后的损失率越高。同时由凝胶指数分析可知,KL 沥青的胶体溶液不稳定,更易老化。

(2)沥青在紫外老化过程中会在 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现亚砷基和羰基的特征峰。亚砷基和羰基均在老化初期增长较快,后期随着沥青的紫外老化逐渐饱和,官能团指数的增长趋于平缓。其中羰基官能团可用以表征沥青老化的产生,而亚砷基官能团可用以评价沥青抗老化的能力。

(3)紫外老化后沥青会发生芳香环的缩合程度增大、烷基取代基增加以及氢的取代、结构异化等反应,其中烷基取代基以亚甲基为主且长度较大。而烷基取代基的增加主要是由于紫外光子能量使沥青的长化学链断裂而产生较多的环化或芳化短支链所导致的。

(4)紫外光的高光子能量会使沥青内部化学键断裂,从而使得以链状存在的脂肪碳会以取代基的方式连接到以芳香环存在的芳香结构中。由于芳香环具有高稳定性且主要存在于分子主链上,因此会提高沥青内部的化学稳定性和分子主链刚度,使紫外老化后的沥青流变性能降低。

(5)沥青组分可用碳谱图表征,沥青由溶胶型向凝胶型结构转化主要是由于内部稳定芳香结构增加,从而提高沥青的化学稳定性。特征峰和官能团可用分子结构参数表征,由紫外老化后烷链支化度和芳香环系缩合指数的增加可知,沥青内部化学键发生断裂,而 $\text{C}=\text{C}$ 键的断裂会与空气中的氧原子发生反应生成 $\text{C}=\text{O}$ 键,使得羰基官能团增加。

参 考 文 献

- [1] 郭猛,任鑫,焦峪波,等. 沥青及沥青混合料老化与抗老化研究综述[J]. 中国公路学报, 2022, 35(4): 41-59.
Guo Meng, Ren Xin, Jiao Yubo, et al. Review of research on aging and anti-aging of asphalt and asphalt mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2022, 35(4): 41-59.
- [2] Li Y Y, Feng J L, Wu S P, et al. Review of ultraviolet ageing mechanisms and anti-ageing methods for asphalt binders [J]. Journal of Road Engineering, 2022, 2(2): 137-155.
- [3] 孔令云,席哈. 道路沥青紫外老化及抗老化材料研究综述[J]. 材料导报, 2024, 38(1): 48-60.
Kong Lingyun, Xi Han, et al. Review on ultraviolet aging and anti-aging materials of road asphalt [J]. Materials Review, 2024, 38(1): 48-60.
- [4] 庞拓,仰建岗,张伟,等. 高含量 SBS 改性沥青老化性能及老

化机理[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(15): 6308-6316.

Pang Tuo, Yang Jiangang, Zhang Wei, et al. Aging property and aging mechanism of SBS modified asphalt with high content [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(15): 6308-6316.

- [5] Yadykova A Y, Strelets L A, Ilyin S O. Infrared spectral classification of natural bitumens for their rheological and thermophysical characterization [J]. Molecules, 2023, 28(5): 5387-5395.
- [6] Chen Z H, Zhang H L, Duan H H. Investigation of ultraviolet radiation aging gradient in asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2020, 246: 60-70.
- [7] Li Y Y, Feng J L, Yang F, et al. Gradient aging behaviors of asphalt aged by ultraviolet lights with various intensities [J]. Construction and Building Materials, 2021, 295: 4885-4887.
- [8] 杨采迪,龚兴宇,韩晓斌,等. 热老化对不同沥青组成结构和性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(20): 8839-8845.
Yang Caidi, Gong Xingyu, Han Xiaobin, et al. Effect of thermal aging on structure and properties of different asphalt components [J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(20): 8839-8845.
- [9] 徐利鑫,高闻靖,欧亚军,等. 委内瑞拉岩沥青改性沥青配制及老化机理[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(25): 10924-10930.
Xu Lixin, Gao Wenjing, Ou Yajun, et al. Preparation and aging mechanism of Venezuela rock asphalt modified asphalt [J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(25): 10924-10930.
- [10] 唐智勇,刘富强. 老化玄武岩纤维沥青混合料冻融劈裂试验研究[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(20): 8862-8868.
Tang Zhiyong, Liu Fuqiang. Experimental study on freeze-thaw splitting of aged basalt fiber asphalt mixture [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(20): 8862-8868.
- [11] 许婧晖,祁聪,段浩,等. 多聚磷酸对沥青高低温性能和老化性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(18): 7952-7959.
Xu Jinghui, Qi Cong, Duan Hao, et al. Effect of polyphosphate on high and low temperature properties and aging properties of asphalt [J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(18): 7952-7959.
- [12] 马庆伟,李艳,邱业绩,等. 不同老化条件下纳米材料复配胶粉改性沥青的流变特性[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2022, 41(2): 109-115.
Ma Qingwei, Li Yan, Qiu Yeji, et al. Rheological properties of nanomaterials combined with rubber powder modified asphalt under different aging conditions [J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science Edition), 2022, 41(2): 109-115.
- [13] 高颖,董子震,郭庆林. 基于傅里叶红外光谱法的沥青抗老化能力分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(27): 11323-11331.
Gao Ying, Dong Zizhen, Guo Qinglin. Analysis of asphalt aging resistance based on Fourier infrared spectroscopy [J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(27): 11323-11331.
- [14] 付鑫,孙微微,夏冰华,等. 光热耦合条件下木质素改性沥青界面行为研究[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(20): 8834-8839.
Fu Xin, Sun Wei, Xia Binghua, et al. Interface behavior of lignin-modified asphalt under photothermal coupling [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(20): 8834-8839.
- [15] 任小遇,李波,王永宁,等. 紫外老化及温拌剂种类对温拌 SBS 改性沥青官能团的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(6): 971-976.
Ren Xiaoyu, Li Bo, Wang Yongning, et al. Effect of ultraviolet aging and type of warm mixing agent on functional groups of warm mixing SBS modified asphalt [J]. Journal of Materials Science and

- Engineering, 2020, 38(6): 971-976.
- [16] 崔亚楠, 郭立典, 陈东升. SBS 改性沥青的复合老化机理[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1183-1191.
- Cui Ya'nan, Guo Lidian, Chen Dongsheng. Composite aging mechanism of SBS modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1183-1191.
- [17] 刘孟祥. 模拟紫外环境下基质沥青多尺度老化因素研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2023.
- Liu Mengxiang. Study on multi-scale aging factors of matrix asphalt under simulated ultraviolet environment[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2023.
- [18] Qian Y, Guo F, Leng Z, et al. Simulation of the field aging of asphalt binders in different reclaimed asphalt pavement (RAP) materials in Hong Kong through laboratory tests[J]. Construction and Building Materials, 2020, 265: 120651.
- [19] Gao M X, Fan C H, Chen X X, et al. Study on ultraviolet aging performance of composite modified asphalt based on rheological properties and molecular dynamics simulation[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 14(19): 5672-5683.
- [20] Yadykova A Y, Strelets L A, Ilyin S O. Infrared spectral classification of natural bitumens for their rheological and thermophysical characterization[J]. Molecules, 2023, 28(5): 124108.
- [21] 姜蔚, 邹阳, 钱军, 等. 基于 $^1\text{H-NMR}$ 的老化对沥青分子结构的影响研究[J]. 武汉理工大学学报, 2022, 44(1): 7-12.
- Jing Wei, Zou Yang, Qian Jun, et al. Study on the effect of aging on the molecular structure of asphalt based on $^1\text{H-NMR}$ [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2022, 44(1): 7-12.
- [22] 尹诗懿, 刘玉婷. 核磁共振波谱在沥青检测中的应用[J]. 山东化工, 2020, 49(15): 111-112.
- Yin Shiyi, Liu Yuting. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in asphalt detection[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(15): 111-112.