

基于 BBR 与 FT-IR 的沥青胶结料低温性能与抗老化能力分析

陈静云¹, 王维营¹, 孙依人¹, 刘佳音¹, 许斌²

(1.大连理工大学 交通运输学院, 山东 大连 116024; 2.交通运输部公路科学研究院)

摘要: 为了评价几类沥青胶结料的低温性能和抗老化能力, 分别对 3 种具有代表性的沥青胶结料(基质 90# 沥青、SBS 改性沥青和 A 型温拌沥青)进行了旋转薄膜烘箱老化(RTFO)和压力老化(PAV)试验。并对老化后的胶结料进行了低温弯曲梁流变仪试验(BBR)和傅里叶红外光谱试验(FT-IR)。试验结果表明: 沥青的老化对低温性能有直接的影响, 而且温度的降低使这种影响更加显著。BBR 试验从不同角度分析验证了 SBS 改性沥青具有相对最优的低温性能, 而温拌沥青则相对较差。长期老化沥青 FT-IR 试验结论与 BBR 试验规律具有一致性, 证明了微观层面揭示的分子官能团的变化规律与宏观层面显现的低温性能具有良好的对应关系。

关键词: 低温性能; 抗老化能力; 沥青胶结料; BBR; FT-IR

沥青路面在使用过程中由于光照、温度、空气等因素的影响会发生老化。老化后的沥青低温性能急剧衰减, 严重影响路面的服务质量和使用寿命。因此沥青的抗老化性与其低温性能紧密相关。

根据低温开裂的机理, 沥青低温流变性是影响沥青路面低温开裂性能的最主要因素。BBR 试验则从沥青的流变特性来评价沥青老化后的低温性能优劣, 从而反映抗老化能力与低温性能之间的关系。栾自胜等利用 BBR 试验计算得到了评价 SBS 改性沥青低温性能的低温等级温度 T_{LC} ; SannanAflaki 等通过 BBR 试验采用模型与试验的方法结合比较分析了不同种类改性沥青以及生物沥青的低温性能; Feipeng Xiao 等通过 BBR 试验分析比较了不同种温拌沥青老化后的低温流变性。

众如所知, 傅里叶红外光谱分析法(FT-IR)在石油沥青的化学结构分析中是最常用的方法之一。FT-IR 试验依据分子间的旋转或振动影响对红外射线的吸收能力来判断该介质中包含官能团的种类。它不仅可以定性分析沥青老化之后官能团的变化特性, 也可以根据积分强度法定量比较沥青老化前后特征官能团相对含量的变化情况。

然而目前对于不同种类沥青低温与抗老化之间关

系的研究尚有不足, 也缺少将其微观层面与宏观性能对应起来的相关研究, 基于这两点, 该文分别进行 BBR 试验与 FT-IR 试验, 并对照这两种试验结果, 验证沥青胶结料抗老化能力与低温性能之间的关系, 进而建立微观官能团分布与宏观低温性能之间的对应关系。

1 试验方案设计

1.1 试验材料

采用基质 90# 沥青、SBS 改性 90# 沥青和 A 型温拌 90# 沥青 3 种沥青进行研究。其中基质沥青具体化学四组分含量以及物理性能见表 1。改性剂采用星型 SBS 4303, 掺量为沥青质量的 4.5%。为了增强 SBS 与沥青反应的稳定性, 降低 SBS 的离析率, 加入 0.3% 含量的稳定剂。采用 A 型温拌剂, 掺量为沥青质量的 0.5%, 可降低沥青混合料拌和压实温度 20~30℃。分别采用高速剪切工艺制备 SBS 改性沥青与 A 型温拌沥青。

1.2 试验方法

为了模拟不同种类沥青在施工过程中的老化以及长期使用过程中的老化, 分别对上述 3 种沥青进行了短期老化(RTFO)和长期老化(PAV)试验。根据 3 种

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50578031)

作者简介: 陈静云, 女, 博士, 教授, 博士生导师. E-mail: dlut_chenjoy@163.com

表 1 基质沥青化学组分及物理性能

化学组分/%				针入度(25℃)/(0.1 mm)		软化点/℃		延度/cm		旋转黏度(135℃)/(Pa·s)	
饱和分	芳香分	胶质	沥青质	未老化	RTFO 后	未老化	RTFO 后	未老化	RTFO 后	未老化	RTFO 后
28.64	57.74	11.36	2.26	91.3	57.6	48.34	49.05	>100	—	0.256	0.387

沥青在实际施工过程中采用的不同温度,分别将 SBS 改性沥青、基质沥青和 A 型温拌沥青的 RTFO 试验温度设定为 175、155 和 130℃。

弯曲梁蠕变试验(BBR)根据美国 AASHTO—T 313—08 规范进行。SHRP 认为 BBR 试验测得的劲度模量 S 及蠕变速率 m 值与反映沥青混合料低温抗裂性能的 TSRST 试验测得的断裂温度具有良好的相关关系。由于该文研究的是老化前后低温性能的变化,因此试验样本采用短期老化、长期老化沥青共 6 种试样分别进行试验。各种沥青试样测定温度均设为 -6、-12、-18 和 -24℃。

傅里叶红外光谱试验(FT-IR),采用 Nicolet 6700 Flex 傅里叶变换红外光谱仪,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。薄膜法试验使用四氯化碳作为溶剂。为方便分析计算,3 种沥青分别采用原样、短期老化和长期老化共 9 个样本,均配置成 0.05 g/mL 的溶液。

2 试验结果分析

2.1 BBR 试验结果分析

2.1.1 60 s 时劲度模量 S 与 m 值分析

对每种沥青在短期老化以及长期老化后分别进行 4 种不同温度的 BBR 试验。另外,在给定温度下,低的劲度模量 S 和高的 m 值对抵抗低温开裂有利。

试验过程中,由于 -6℃ 时短期老化后沥青胶结料试验变形大小超过量程,-24℃ 时短期老化后基质沥青脆断,因此没有结果。为了更直观地评价 3 种沥青胶结料在 4 种温度下的低温性能,分别将 60 s 时测得的短期老化和长期老化的劲度模量 S 以及 m 值绘制于图 1、2。

由图 1、2 可知:在同一温度下,随着老化程度的增加,沥青胶结料的劲度模量 S 增大, m 值减小。老化引起了沥青胶结料的低温性能的下降。通过 3 种沥青胶结料的 BBR 试验数值比较,短期老化与长期老化后 4 种温度下 3 种沥青按劲度模量 S 从小到大依次为: SBS 改性沥青<基质沥青<A 型温拌沥青; m 值与之

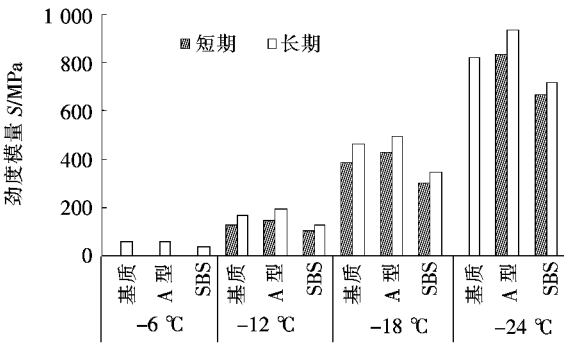


图 1 3 种沥青胶结料劲度模量 S

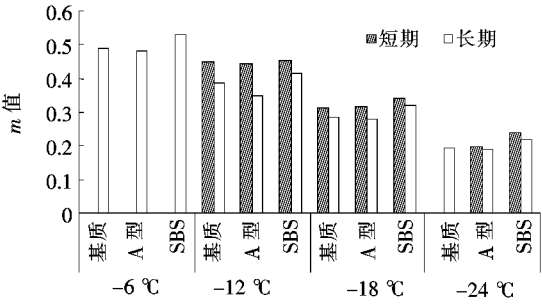


图 2 3 种沥青胶结料 m 值

相反,从小到大依次为 A 型温拌沥青<基质沥青<SBS 改性沥青。表明 3 种沥青胶结料中 SBS 改性沥青的低温性能要优于其他两种沥青,基质沥青次之,A 型温拌沥青则相对有一定差距。从短期老化到长期老化 S 和 m 数值变化可以发现,随着温度的降低, S 值变化均增大,表明这 3 种沥青胶结料的低温性能衰减加速。说明温度的降低使得沥青胶结料的老化对其低温性能的影响增强。

2.1.2 BBR 低温临界温度分析

根据 ASTM D7643—10,通过计算低温等级温度,比较 3 种沥青胶结料在 $S=300\text{ MPa}$, $m=0.3$ 时的低温临界温度,从而更直观地评价其低温性能的优劣。劲度模量 S 与 m 值的低温临界温度计算公式如下:

$$T_c = T_1 + \left(\frac{\lg S_s - \lg S_1}{\lg S_2 - \lg S_1} \right) (T_2 - T_1) \tag{1}$$

$$T_c = T_1 + \left(\frac{m_s - m_1}{m_2 - m_1} \right) (T_2 - T_1) \tag{2}$$

式中: T_c 为低温临界温度; T_1 、 T_2 分别为两个测试温

度中较低、较高温度。

计算结果如图 3 所示。

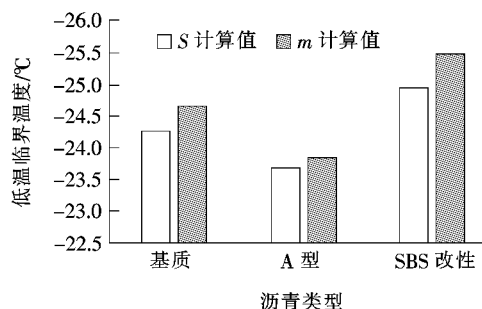


图 3 3 种沥青的低温临界温度

从图 3 可以看出:无论是劲度模量 S 还是 m 值,3 种沥青的低温临界温度从低到高均为 SBS 改性沥青、基质沥青、A 型温拌沥青,这样更直观地说明 SBS 改性沥青能承受更低的环境温度,而加入温拌剂的 A 型沥青其低温性能则相对较差。

2.1.3 BBR 黏弹性主曲线分析

沥青作为典型的热流变简单材料,具有明显的时间依赖性和温度依赖性,根据时温等效原理,将不同温度下的模量曲线在时间的对数坐标下进行平移,进而得到参考温度下的模量主曲线。利用模量主曲线可以更真实全面地反映沥青在低温条件下的变形能力及流动能力。

在静载作用下,蠕变柔量 $J(t)$ 是劲度模量 $S(t)$ 的倒数,即:

$$S(t) = \frac{1}{J(t)} = \frac{Pl^3}{4bh^3\delta(t)} \quad (3)$$

式中: P 为恒定荷载,取 0.98 N; b 为小梁宽度,取 12.7 mm; h 为小梁高度,取 6.35 mm; l 为简支梁跨径,取 101.6 mm; $\delta(t)$ 为小梁跨中挠度。

根据 -6、-12、-18、-24 °C 下的 BBR 试验结果,通过式(3)计算出各温度下的蠕变柔量 $J(t)$ 。其中以基质沥青为例,如图 4 所示。

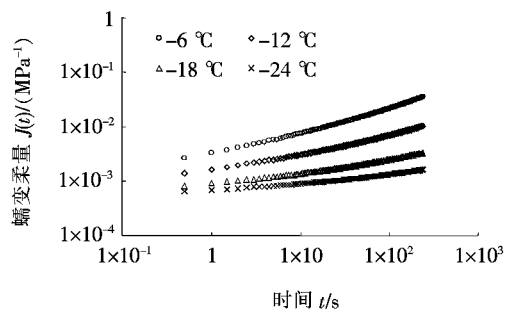


图 4 基质沥青 4 种温度下蠕变柔量

该文选择的参考温度为 -12 °C,其他 3 个温度以各自的移位因子在时间的对数坐标下进行平移,使用 CAM 模型来建立沥青的主曲线。模型方程为:

$$S(t) = S_{glass} \left[1 + \left(\frac{t}{\lambda} \right)^{\beta} \right]^{\frac{-\kappa}{\beta}} \quad (4)$$

式中: S_{glass} 为常数,取 3×10^3 ; λ 、 β 、 κ 为参数。

利用非线性最小二乘法对 CAM 方程中的 3 个参数以及移位因子进行规划求解,可以得到沥青的主曲线,如图 5 所示。

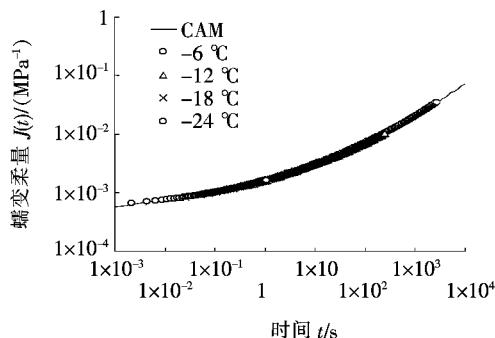


图 5 基质沥青 -12 °C 蠕变柔量主曲线

同理,可以获得 A 型温拌沥青与 SBS 改性沥青在参考温度 -12 °C 条件下的主曲线,各种沥青 CAM 模型参数以及各移位因子见表 2。因为 BBR 试验数据较多,取其中一部分数据绘制 3 种沥青的蠕变柔量主曲线,见图 6。

表 2 3 种沥青胶结料 CAM 参数及移位因子

沥青	λ	β	κ	移位因子 a_T			
				-6 °C	-12 °C	-18 °C	-24 °C
基质 90#	706.189	0.175	0.992	0.089 2	1.000 0	19.630 1	226.427 6
A 型温拌	690.282	0.175	0.968	0.073 2	1.000 0	18.775 8	297.581 0
SBS 改性	27.390	0.189	0.784	0.089 2	1.000 0	16.000 0	302.000 0

从图 6 可以看出:在整个时间范围内,SBS 改性沥青的蠕变柔量均在其他两种沥青之上,说明其在低温

条件下具有更强的抵消温度应力的松弛能力,低温抗裂能力也随之更强;A 型温拌沥青与基质沥青的主曲

线几乎重合,说明其低温松弛能力相差不大。

2.2 FT-IR 结果分析

为了深入分析不同沥青抗老化能力的差异,从微观层面出发采用 FT-IR 对不同老化阶段的 3 种沥青进行测试分析。3 种原样沥青的 FT-IR 谱图分析结果见图 7。

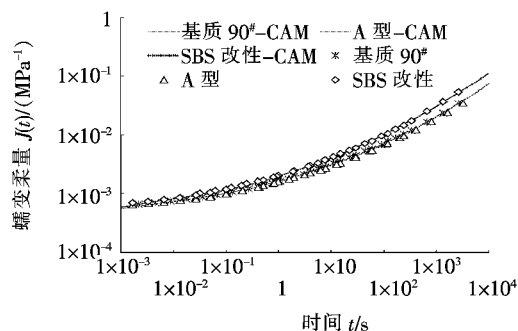


图 6 3 种沥青结合料-12℃蠕变柔量主曲线

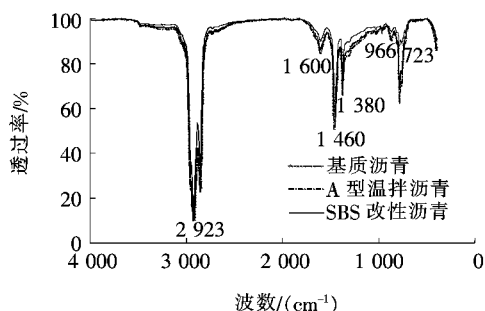


图 7 3 种沥青的 FT-IR 图

由图 7 可知:3 种沥青的最大峰值均没有发生变化,均在 2923 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处。其中 2923 cm^{-1} 处波峰代表 C-H 键的伸缩振动行为, 1460 cm^{-1} 处波峰代表 C-H 的弯曲振动行为,显然,这 3 种原样沥青的主要基团没有发生改变,仍以 C-H 键为主。另外,A 型温拌沥青与基质沥青的 FT-IR 谱图几乎重叠,说明 A 型温拌剂没有与沥青发生化学反应而产生新的官能团,该温拌剂的作用主要为物理改性,而非化学改性。SBS 改性沥青相比于其他两种沥青不仅透过率的大小发生了变化,而且在 966 cm^{-1} 和 723 cm^{-1} 处出现了新的波峰,其中 966 cm^{-1} 处为丁二烯中 C=C 键所对应的特征峰, 723 cm^{-1} 处为苯乙烯所对应的特征峰。由此可以推断,SBS 改性剂的加入,造成了基质沥青与 SBS 化学键的断裂与重组。产生的新波峰即为 SBS 改性沥青的特征峰。

FT-IR 可以根据波峰的变化有效地区分沥青成分的变化,因此同样适用于观察在老化过程中各个成分的变化。为了更深入地分析 3 种沥青的抗老化能力

的大小,对 3 种沥青在不同老化状态下进行了 FT-IR 分析,结果见图 8~10。

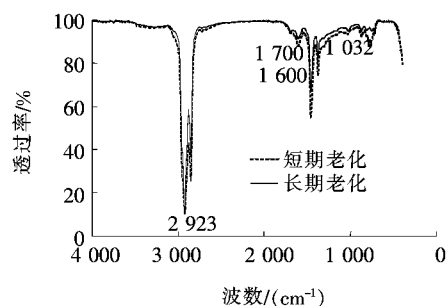


图 8 基质沥青短期老化与长期老化 FT-IR 图

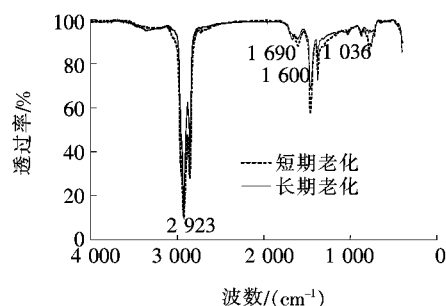


图 9 A 型温拌沥青短期老化与长期老化 FT-IR 图

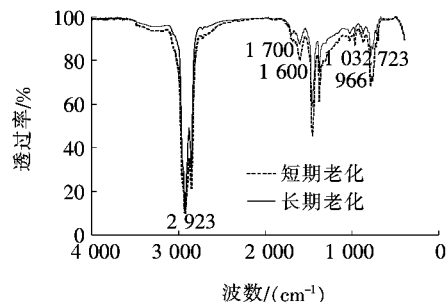


图 10 SBS 改性沥青短期老化与长期老化 FT-IR 图

由图 8~10 可知:3 种沥青经过不同程度的老化后均产生了两个新的官能团,分别为位于 1700 cm^{-1} 处代表的羰基(C=O)和位于 1030 cm^{-1} 处的亚砷基(S=O)。这两组化学键分别是沥青中的不饱和碳链和硫元素在老化过程中吸收氧气所产生的,表明吸氧老化在沥青老化过程中占据主导地位。

虽然 3 种沥青经过 RTFO 和 PAV 试验之后均发生了不同程度的老化,但在进行 FT-IR 试验中由于 KBr 玻片上沥青膜厚度的不同,每个波峰所对应的透过率为相对值。这就导致不能够直接通过比较各个波峰透过率数值的变化来确定 3 种沥青在老化过程中羰基和亚砷基的增量。因此,可以根据积分强度法比较波峰之间的面积比来确定沥青老化官能团的变化情况,并以此定量评价 3 种沥青抗老化能力的差异。

采用 C—H 键伸缩振动处波峰(2 923 cm⁻¹)的面积作为参比来定义羰基指数(CI)、亚砷基指数(SI),即分别采用羰基(1 700 cm⁻¹)、亚砷基(1 030 cm⁻¹)吸收峰面积与 C—H 键伸缩振动处(2 923 cm⁻¹)波峰面积之比进行表征。CI、SI 计算式为:

$$CI=\frac{A_{C=O}}{A_{C-H}}$$

(5)

$$SI=\frac{A_{S=O}}{A_{C-H}}$$

(6)

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 C—H 键伸缩振动吸收峰面积。

通过积分计算 3 种沥青羰基、亚砷基和 C—H 键伸缩振动吸收峰的面积,结果见表 3。

表 3 3 种沥青不同老化程度各吸收峰面积

老化状态	基质沥青			A 型温拌沥青			SBS 改性沥青		
	A _{C=O}	A _{S=O}	A _{C-H}	A _{C=O}	A _{S=O}	A _{C-H}	A _{C=O}	A _{S=O}	A _{C-H}
原样	0	153.61	9 177.740 0	0	227.258 0	7 901.21	0	191.635	7 833.12
短期老化	545.202 0	370.138 6	8 413.475	362.938 2	494.570 5	8 070.628	729.568 5	600.448 5	9 951.254
长期老化	497.563 9	436.252 9	6 878.954	840.394 8	581.248 5	6 310.831	612.978 1	507.340 8	8 027.381

3 种沥青经过不同程度老化后羰基指数和亚砷基指数的变化规律见图 11。

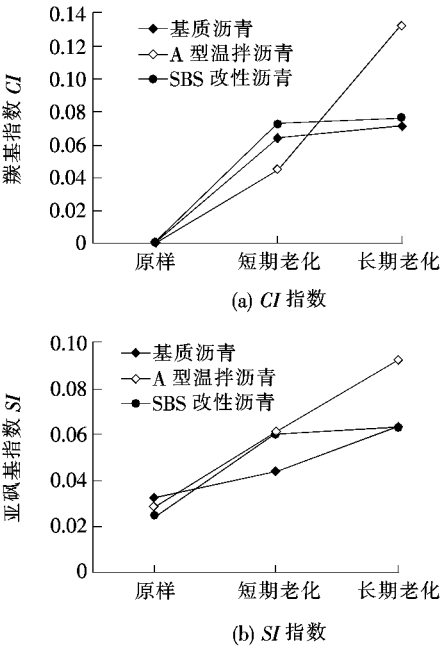


图 11 3 种沥青结合料不同老化程度下的老化指数

由图 11 可知:随着老化程度的增加,CI 和 SI 也随之增加,其中 CI 变化的大小次序为:短期老化,A 型温拌沥青<基质沥青<SBS 改性沥青;长期老化,基质沥青<SBS 改性沥青<A 型温拌沥青。SI 的变化大小次序为:短期老化,基质沥青<A 型温拌沥青<SBS 改性沥青;长期老化,SBS 改性沥青<基质沥青<A 型温拌沥青。通过比较可知:在短期老化过程中,SBS 改性沥青老化最严重,而 A 型温拌沥青的老化程度最轻。这主要与施工温度有关:SBS 改性沥青的施

工温度高达 175 ℃,高温的施工环境加速了沥青的老化,说明 SBS 改性沥青的老化主要发生在前期施工阶段,而 A 型温拌沥青的施工温度为 135 ℃,相对较低的温度使得沥青在施工过程中的老化大大降低。然而长期老化,则呈现与短期老化相反的规律,即抗老化能力大小为 A 型温拌沥青<基质沥青<SBS 改性沥青,这与 BBR 试验结论中低温性能的强弱是相对应的。

分析 3 种沥青结合料红外光谱中所得长期老化后老化指数的增量与 BBR 试验中劲度模量 S 与 m 值的关系,以-12 ℃BBR 结果为例,如图 12 所示。可以发现,羰基指数 CI 与亚砷基指数 SI 均与低温指标存在

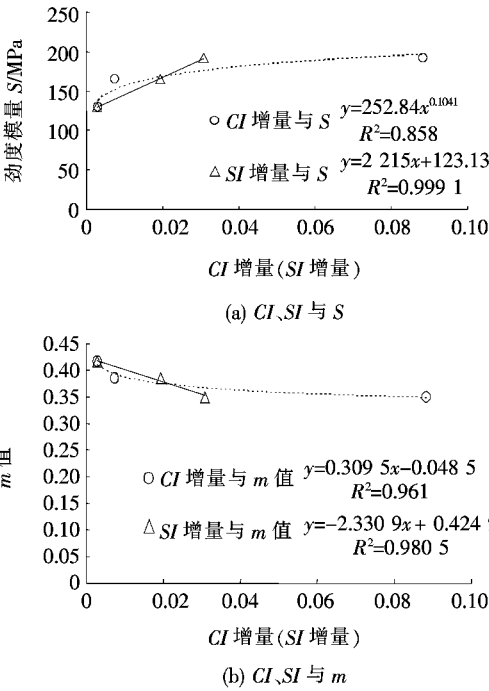


图 12 3 种沥青结合料的老化指数增量与低温指标对应关系

良好的对应关系。其中 CI 增量与低温指标是幂函数的对应关系,而 SI 增量是线性对应关系,相关系数均大于 0.85。表明抗长期老化能力可用于预测沥青胶结料的低温性能,同时低温性能的优劣也可以反映沥青胶结料抗老化能力的差异。同时也说明了沥青结合料的微观结构的改变与沥青的宏观性能之间存在密切的关系。

3 结论

(1) 根据 BBR 试验结果,从不同角度表明 SBS 改性沥青的低温性能均优于基质沥青与 A 型温拌沥青;沥青的老化对低温性能有着直接的影响,而且温度的降低使得这种影响更加显著。

(2) 通过 FT-IR 试验定性定量分析表明:SBS 改性沥青短期老化最严重,说明 SBS 改性沥青老化主要发生在前期施工阶段。而长期老化沥青 FT-IR 试验结论则与 BBR 试验规律具有一致性。

(3) 通过分析比较 3 种沥青胶结料 FT-IR 与 BBR 试验结果,表明抗长期老化能力可用于预测它们的低温性能,同时低温性能的优劣也可以反映其抗老化能力的差异。在微观层面揭示的羰基与亚砷基分子官能团的变化规律与宏观层面显现的劲度模量 S 与 m 值具有良好的对应关系。

参考文献:

- [1] 栗培龙,张争奇,王秉纲,等.基于粘度和延度变化的沥青抗老化性能评价方法[J].长安大学学报:自然科学版,2008(6).
- [2] 王立志,魏建明,张玉贞.用弯曲梁流变仪评价道路沥青的低温性能[J].中国石油大学学报:自然科学版,2009(1).
- [3] 栾自胜,雷军旗,屈仆,陈华鑫.SBS 改性沥青低温性能评价方法[J].武汉理工大学学报,2010(2).
- [4] Aflaki S, Hajikarimi P, Fini E H, et al. Comparing Effects of Biobinder with other Asphalt Modifiers on Low-Temperature Characteristics of Asphalt[J].Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(3): 429-439.
- [5] Hajikarimi P, Aflaki S, Hhseini A S. Implementing Fractional Viscoelastic Model to Evaluate Low Temperature Characteristics of Crumb Rubber and Gilsonite Modified Asphalt Binders[J].Construction and Building Materials, 2013, 49: 682-687.
- [6] Xiao F, Punith V S, Amirkhanian S N, et al. Rheological and Chemical Characteristics of Warm Mix Asphalt Binders at Intermediate and Low Performance Temperatures [J].Canadian Journal of Civil Engineering, 2013, 40(9): 861-868.
- [7] 张德勤.石油沥青的生产与应用[M].北京:中国石化出版社,2001.
- [8] Jia X, Huang B, Bowers B F, et al. Infrared Spectra and Rheological Properties of Asphalt Cement Containing Waste Engine Oil Residues[J].Construction and Building Materials, 2014, 50: 683-691.
- [9] Wu S-P, Pang L, Mo L-T, et al. Influence of Aging on the Evolution of Structure, Morphology and Rheology of Base and SBS Modified Bitumen[J].Construction and Building Materials, 2009, 23(2): 1 005-1 010.
- [10] 陈俊青.基于低温性能的沥青路面应用技术研究[D].长安大学硕士学位论文,2013.
- [11] 陈静云,孙依人,徐辉,等.利用改进开窗转换法确定沥青离散松弛时间谱[J].哈尔滨工业大学学报,2014(2).
- [12] SENGÖZ B, ISIKYAKAR G. Evaluation of Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen[J].Construction and Building Material, 2007, 22(7): 1 897-1 905.
- [13] Gu F, Zhao Y L. Thermal Oxidative Aging Characterization of SBS Modified Asphalt[J].Journal of Wuhan University of Technology—Mater. Sci. Ed., 2013, 28(1): 88-91.
- [14] 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(4): 483-488.
- [15] 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(5).
- [16] 刘峰,杨国良,陈乙轩,等.基于胶结料性能的炭黑沥青最佳配制温度研究[J].中外公路,2018(2).