

基于红外光谱的沥青老化时程预测

周兴林, 杨艳梅, 关佳希, 严园

(武汉科技大学 汽车与交通工程学院, 湖北 武汉 430065)

摘要: 为了准确全面分析沥青材料不同老化状态, 探寻最佳的定量分析方法, 实现沥青老化时程的快速、无损、实时判别。该文首先选取泰普克 70# 和金陵 70# 两种基质沥青以及两种不同基质沥青的 SBS(I-D) 改性沥青, 通过旋转薄膜烘箱(RTFOT)方法来模拟不同老化时程沥青; 再采用傅里叶变换红外光谱仪的衰减全反射附件采集红外光谱图, 对比分析不同老化时程沥青的红外光谱的变化; 最后利用主成分分析法, 对定量分析数据进行降维处理, 建立沥青老化时程预测模型并验证。结果表明: 基质沥青和改性沥青最大的区别是改性沥青谱图在 699 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 处附近多了两个明显特征吸收峰, 可据此进行基质沥青和改性沥青的判别; 4 种沥青的羰基(1700 cm^{-1})和亚砷基(1030 cm^{-1})均随老化时间延长而增大, 二者可以表征沥青的老化; 以吸收峰两侧最低点的切线为基线计算峰面积, $650\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围指纹区域作为参考基准, 是所选沥青的最佳定量分析方法; 基质沥青和改性沥青的综合指标 F 值分别与老化时间呈线性关系, 预测精度高, 可实现基质、改性沥青的老化时程预测。

关键词: 道路工程; 红外光谱; 沥青老化时程; 主成分分析

沥青是一种共混的高分子有机化合物, 一直是道路建筑材料研究的热点问题。由于沥青结构及其性状变化较复杂, 沥青老化阶段难以判别, 导致中国道路养护投资规模逐年递增。道路沥青老化程度判别可为道路养护部门提供理论依据。

傅里叶红外光谱作为一种无损快速测试手段, 引起大量学者的关注和研究。丰晓等进行红外光谱老化前后羰基吸收峰的变化与针入度的对比, 发现二者具有良好的相关性; 赵永利等的研究表明 SBS 改性沥青红外光谱特征吸收峰的定量变化与其宏观性能指标具有明确的定量关系; S. Weigel 等应用了衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)结合线性判别(LDA)和偏最小二乘法(PLS)的方法实现沥青软化点、沥青质含量、针入度对数以及复合剪切模量和相位角对数的快速预测。可以看出: 红外光谱定量分析在沥青老化领域应用广泛, 且随着化学计量学的快速发展, 开始将红外光谱与化学计量学的方法结合建立模型, 可实现宏观指标的预测; 但是直接使用红外光谱全谱范围的吸光度值来建立模型时, 不仅变量众多, 且无法克服样品浓度对吸光度的影响; 而老化沥青部分特征吸收峰官能团指数并未发生变化, 可不予考虑; 主成分分析法

可以将大量具有一定相关性的变量重新组合成一组很少的没有相关性的变量, 即用维度更低的数据去表达维度更高的数据, 可以减少研究变量, 使复杂的问题简单化。鉴于此, 该文拟选 4 种沥青, 分别使用 RTFOT 进行 5 个老化阶段的老化, 分析沥青衰减全反射谱发生明显变化的特征吸收峰, 将其定量分析结果与主成分分析结合, 建立定量模型实现沥青老化时程的快速实时无损预测。

1 原材料及试验方法

1.1 试验材料

试验选用泰普克 70# 和金陵 70# 两种基质沥青以及两种不同基质沥青的 SBS(I-D) 改性沥青, 分别记为 SBS-1 和 SBS-2, 根据 JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》检测试验所用 4 种沥青的各项技术指标, 均符合规范要求。

1.2 试验方法

1.2.1 沥青老化模拟

依据 JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》, 对 4 种沥青进行不同老化时间的旋转薄

收稿日期: 2019-10-28

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目(编号: 51827812); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51778509, 51578430)

作者简介: 周兴林, 男, 博士, 教授. E-mail: zxl65@163.com

膜烘箱试验(RTFOT),试验温度为 163 ℃,每种沥青分别进行 5 个时程(老化时间分别为 0、85、120、240、360 min)的 RTFOT 老化,共计获得 20 种沥青样品。

1.2.2 衰减全反射红外光谱样品制备及采集

试验采用 Thermo Scientific Nicolet is50 一体式傅里叶变换红外光谱仪,选取其金刚石 ATR 附件进行谱图采集。傅里叶红外光谱仪需提前预热至少 30 min,每次测量前先进行背景扫描,设置采集参数即分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,测试范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。对老化结束时处于流动状态的沥青直接进行制样,可避免再次加热。将融化的沥青样品涂抹于 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 干燥洁净的 SiO_2 玻璃片上,使其将玻璃片完全覆盖并尽可能保证玻璃片上的沥青表面平整,每种样品重复制样 3 次,采集时每个样品重复装样 3 次,每种样品重复记录了 9 个光谱,共计 180 个光谱图(20×9),可以保证重复性并克服因测量环境不稳定和沥青老化不均匀导致的误差。此制样方

法简单快捷且避免了清洗晶体的过程,可更快速获取衰减全反射红外光谱,所使用的图谱分析软件为 Thermo Scientific OMNIC。

2 试验结果与分析

2.1 老化沥青衰减全反射红外光谱分析

为了避免仪器噪声、样本不均匀、基线漂移、光散射等影响,应对原始光谱数据进行预处理。将沥青样品的一式 9 份红外光谱图进行 SNV 平滑(平滑点数为 5)和基线校正处理,求其吸收强度的平均值作为该沥青样品的最终谱图数据,采用 Origin 软件绘制各沥青老化时程红外光谱对比图,如图 1 所示。由图 1 可知:发现 4 类沥青的 20 种样品的红外光谱形状相似,特征吸收峰位置也大致相同,但各样品的性质不同导致部分特征吸收峰的峰高即吸光度存在差异。

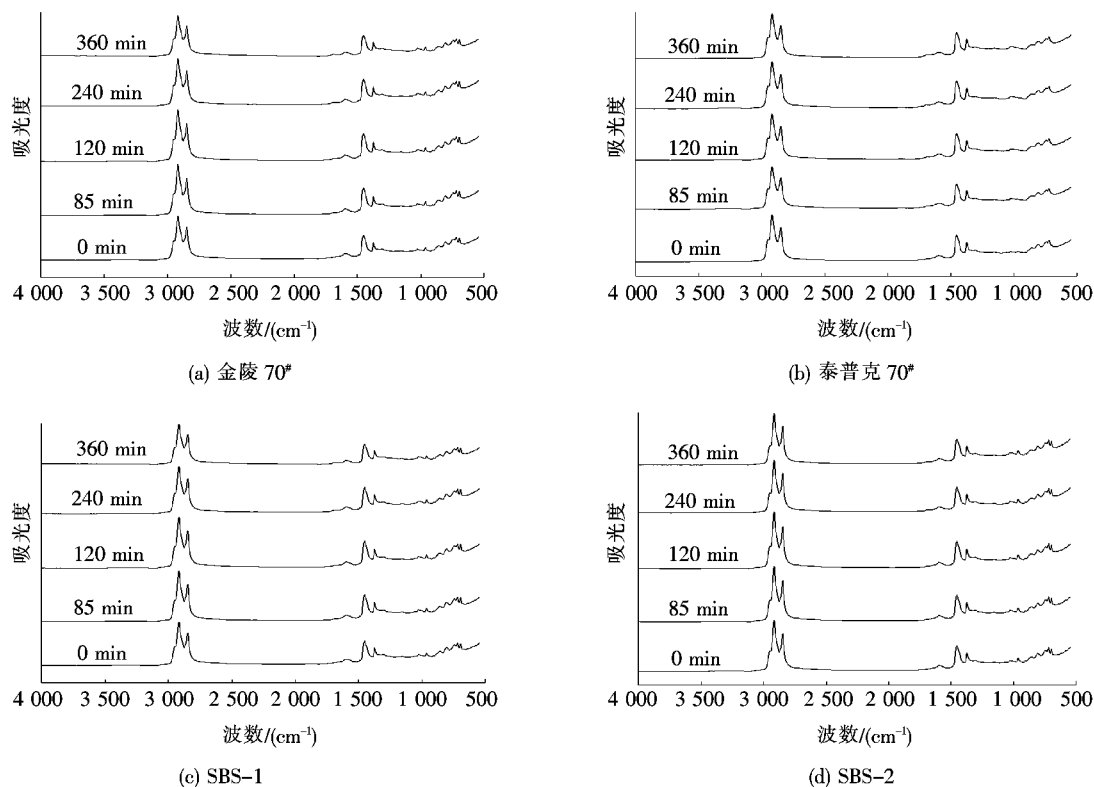


图 1 4 类沥青的红外光谱结果对比

由图 1 可知:金陵 70[#] 和泰普克 70[#] 的谱峰位置及变化均相同,有 13 个比较明显的特征吸收峰,而 SBS-1 和 SBS-2 沥青的谱峰位置及变化相同,与基质沥青相比,除了共有的 13 个吸收峰外,在 699 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 处多了两个明显的特征吸收峰,因此可通

过这两个吸收峰的有无来区分基质沥青和 SBS 改性沥青;4 类原样沥青在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处均没有吸收峰,而在 85 min 的短期老化后,由于碳与氧气发生氧化,该处出现了羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰,随着老化时间的增加,羰基吸收峰越来越明显,但不同沥青的羰基吸收峰变

化快慢存在差异;4类原样沥青在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处的亚砷基($\text{S}=\text{O}$)有较弱的吸收峰,老化时间越长,亚砷基吸收峰强度越大,且不同沥青的亚砷基变化速率不同。亚砷基和羰基均随老化时间的增加而变化显著,因此认为二者可以用来反映沥青的老化程度,有研究表明:沥青老化过程中四组分含量变化情况可以反映沥青的老化程度。根据文献[12]和[13],选取反映沥青饱和分变化的 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,820\text{ cm}^{-1}$ 处的脂肪官能团(CH_2, CH_3)以及 $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 非对称脂肪族官能团($\text{C}-\text{CH}_3$)、反映沥青芳香环组分(芳香分、胶质、沥青质)变化的 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处芳香官能团、 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 羰基($\text{C}=\text{O}$)官能团、 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 亚砷基($\text{S}=\text{O}$)官能团作为定量分析的主要对象。

2.2 FTIR 定量分析

依据朗伯—比尔定律,对20种沥青样品的红外光谱图进行定量分析,首先确定校正基线即特征吸收峰两侧最低点的切线,基线与光谱曲线围成的面积即为该吸收峰的峰面积,校正基线选取及峰面积计算示意图如图2所示,利用OMNIC软件的峰面积计算工具,获得每种沥青的15个明显特征吸收峰的峰面积。为探寻最佳定量分析方法,研究所选基准包括以下4个: A_1 : $650\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围指纹区域峰面积和; A_2 : $1\,400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围基团伸缩振动区域峰面积和; A_3 : $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围的全谱; A_4 : $2\,920$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处峰面积和;对不同分析方式进行比较,各特征吸收峰峰面积比即官能团指数定义如下:

$$\begin{cases} I_{\text{C}=\text{O}} = A_{1\,700} / \sum A_i \\ I_{\text{S}=\text{O}} = A_{1\,030} / \sum A_i \\ I_{\text{B}} = (A_{2\,920} + A_{2\,850}) / \sum A_i \\ I_{\text{B,a}} = (A_{1\,376} + A_{1\,456}) / \sum A_i \\ I_{\text{Ar}} = A_{1\,600} / \sum A_i \end{cases} \quad (1)$$

式中: $I_{\text{C}=\text{O}}$ 、 $I_{\text{S}=\text{O}}$ 分别为羰基、亚砷基官能团指数; I_{B} 、 $I_{\text{B,a}}$ 为脂肪族官能团、非对称脂肪族官能团指数; I_{Ar} 为芳香官能团指数; $A_{2\,920}$ 、 $A_{2\,850}$ 、 $A_{1\,700}$ 、 $A_{1\,600}$ 、 $A_{1\,456}$ 、 $A_{1\,376}$ 、 $A_{1\,030}$ 分别为波数 $2\,920$ 、 $2\,850$ 、 $1\,700$ 、 $1\,600$ 、 $1\,456$ 、 $1\,376$ 、 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处对应的峰面积; $\sum A_i$ 为第*i*个基准下的峰面积之和($i=1,2,3,4$),具体取值见表1。

由上述分析可知:官能团的峰面积与基准选取无关,而选取不同的参照基准会使其官能团指数随老化时间增长的变化规律存在差异甚至变化趋势相反。根

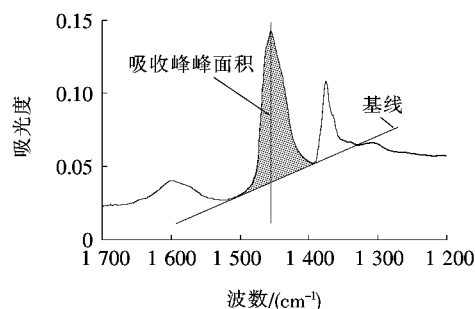


图2 峰面积计算示意图

表1 各基准的谱峰面积取值

基准谱峰 范围/ (cm^{-1})	峰面积和
$650\sim 1\,400$	$\sum A_1 = A_{699} + A_{721} + A_{744} + A_{807} + A_{863} + A_{965} + A_{1\,030} + A_{1\,159} + A_{1\,306} + A_{1\,376}$
$1\,400\sim 4\,000$	$\sum A_2 = A_{1\,456} + A_{1\,599} + A_{1\,700} + A_{2\,850} + A_{2\,920}$
$650\sim 4\,000$	$\sum A_3 = A_{699} + A_{721} + A_{744} + A_{807} + A_{863} + A_{965} + A_{1\,030} + A_{1\,159} + A_{1\,306} + A_{1\,376} + A_{1\,456} + A_{1\,599} + A_{1\,700} + A_{2\,850} + A_{2\,920}$
$2\,920, 2\,850$	$\sum A_4 = A_{2\,850} + A_{2\,920}$

据文献[17],沥青与氧气发生氧化反应,产生羰基和亚砷基,使得羰基和亚砷基的官能团指数随着老化时间延长而呈现增长趋势。该文将分别研究4类沥青在不同基准下,羰基和亚砷基官能团指数随老化时间的变化趋势,并以此为依据寻求最适合该研究所选沥青的参考基准。根据式(1)计算沥青样品在不同基准下的官能团指数,为了便于区分羰基和亚砷基官能团指数变化曲线,该文以计算所得的亚砷基官能团指数值增加0.06来绘制双坐标图,亚砷基指数以右侧的次坐标轴绘制,二者变化曲线如图3所示。

从图3可以看出:4类沥青的羰基指数在所选的4个参考基准下均呈现增长趋势,而泰普克70#沥青的亚砷基在 A_2 、 A_3 、 A_4 基准下,老化时间 $120\sim 240\text{ min}$ 范围内出现负增长,不符合沥青老化机理,因此以 A_1 即 $650\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围指纹区域作为参考基准,能够准确合理地表征老化过程中各官能团的变化。

2.3 基于主成分分析的沥青老化时程预测模型及验证

将20个沥青样品的5个主要的特征吸收峰官能团指数值输入到SPSS23软件中,进行PCA分析,所得结果见表2~4。

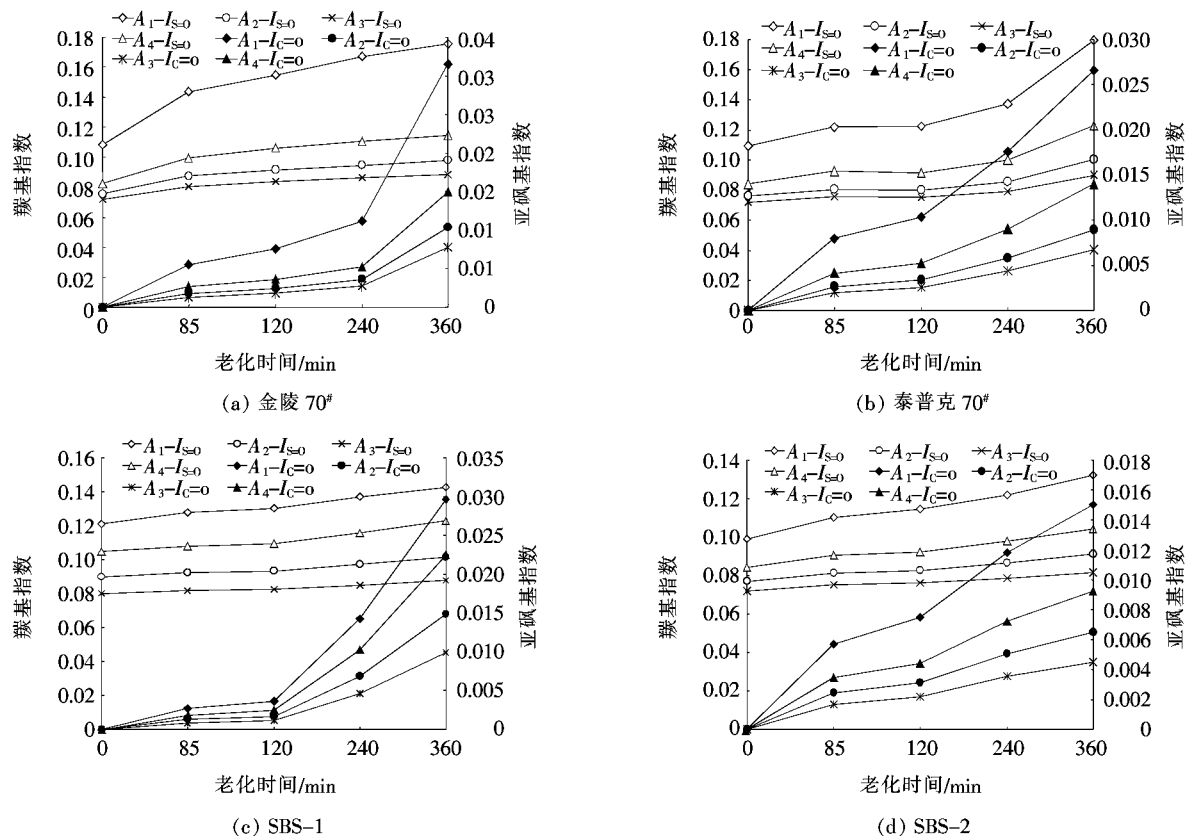


图 3 4 类沥青羰基、亚砷基官能团指数变化趋势

表 2 5 个特征官能团指数的相关性矩阵

项目	$I_{C=O}$	$I_{S=O}$	$I_{B,a}$	I_B	I_{Ar}
$I_{C=O}$	1	0.842	0.18	0.135	0.16
$I_{S=O}$	0.842	1	0.36	0.395	0.125
$I_{B,a}$	0.180	0.360	1	0.946	0.819
I_B	0.135	0.395	0.946	1	0.479
I_{Ar}	0.160	0.125	0.819	0.479	1

表 4 旋转成分矩阵

官能团指数	PCA1	PCA2
$I_{C=O}$	0.360	0.852
$I_{S=O}$	0.525	0.779
$I_{B,a}$	0.937	-0.295
I_B	0.835	-0.216
I_{Ar}	0.699	-0.370

表 3 总方差解释

成分	初始特征值		
	总计	方差百分比/%	累计贡献率/%
1	2.467	49.349	49.349
2	1.604	32.076	81.425
3	0.666	13.315	94.741
4	0.206	4.123	98.864
5	0.057	1.136	100

从表 2 可以看出:原始变量之间的相关性较高,其中脂肪族官能团指数与非对称脂肪族官能团指数相关性最高达 0.946,羰基指数与亚砷基官能团指数相关性也达到 0.842,因此建立主成分分析模型非常必要。

总方差解释表(表 3)中,有两个成分的特征值大于 1,且两个成分的累积贡献高达 81.425%,因此,选取前两个成分作为主成分,即可表征原始 5 个数据指标的大部分信息。然后,分析表 4 的旋转成分矩阵可知, $I_{B,a}$ 、 I_B 、 I_{Ar} 这 3 个官能团指数对 PCA1 的负荷较大,表明 PCA1 代表的是脂肪族官能团和芳香官能团的变化即组分含量变化,可将 PCA1 定义为“组分变化因子”,而 $I_{C=O}$ 和 $I_{S=O}$ 对 PCA2 的负荷较大,那么 PCA2 反映了羰基和亚砷基官能团指数的变化,羰基和亚砷基产生变化是因为与氧气发生了氧化反应,可将 PCA2 定义为“氧化因子”。此外,根据组分得分系数矩阵,计算每个沥青样品的主成分得分,PCA1、PCA2 及综合指标 F 的表达式如下:

$$\begin{cases} PCA1=0.146ZX1+0.213ZX2+0.38ZX3+ \\ 0.338ZX4+0.283ZX5 \\ PCA2=0.531ZX1+0.486ZX2-0.184ZX3- \\ 0.134ZX4-0.231ZX5 \\ F=\frac{49.349}{81.425}\times PCA1+\frac{32.076}{81.425}\times PCA2 \end{cases} \quad (2)$$

式中:ZX1~ZX5 分别为每个沥青样品的 $I_{C=O}$ 、 $I_{S=O}$ 、 $I_{B,a}$ 、 I_B 、 I_{Ar} 官能团指数经过标准化之后的数据。

根据式(2)计算各沥青样本的综合指标 F 值,发现 4 类沥青随着老化程度加深,其综合指标 F 值均越来越大,因此可根据综合指标 F 来表征沥青的老化。图 4 为不同老化时间的 4 种沥青的 F 值与老化时间的关系。

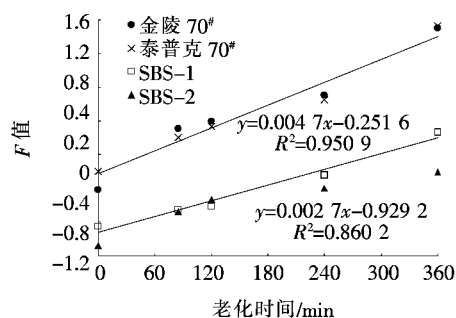


图 4 4 种沥青的综合指标值 F 与老化时间的关系

由图 4 可知:两种基质沥青、两种改性沥青的 F 值在老化时间为 0~360 min 分别与老化时间呈线性关系,且相关程度较高,其中两种基质沥青的线性拟合相关度达 0.950 9,而改性沥青略低,主要是因为改性沥青老化过程复杂,影响因素更多。所以沥青老化时程可由如下数学模型预测:

$$\begin{cases} F_{\text{基质沥青}} = 0.0047t - 0.2516 \\ F_{\text{改性沥青}} = 0.0027t - 0.9292 \end{cases} \quad (4)$$

式中: F 为沥青的综合指标; t 为沥青的老化时间(min)。

现有老化时间为 360 min 的 SK90# 基质沥青和老化时间为 240 min 的改性沥青 SBS,采集二者的衰减全反射红外光谱,进行定量分析获得官能团指数,将其标准化后的数据代入式(2),分别计算二者的主成分得分及综合指标 F 。将 F 分别代入预测模型,求得预测老化时间分别为 $t_{SK90\#} = 358$ min、 $t_{SBS} = 234$ min,变异系数分别为 0.39%、1.79%,由此可知该预测模型是可靠的。因此只需采集未知沥青的衰减全反射红外光谱图,即可通过预测模型快速获得沥青的老化时程,为有关研究提供一定的理论依据。

3 结论

(1) 基质沥青和改性沥青最大的区别是改性沥青谱图在 699 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 处多了两个明显特征吸收峰,可据此进行辨别。4 种沥青的羰基(1700 cm^{-1})和亚砷基(1030 cm^{-1})均随老化时间延长而增大,二者可以用来反映沥青的老化程度。

(2) 分析了 4 种沥青在 4 个参考基准下,羰基和亚砷基官能团指数的变化趋势,并以羰基和亚砷基随老化时间增加呈现增长趋势为依据,建议使用 $650\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围指纹区域作为 FTIR 定量分析的标准。

(3) 对沥青的 5 个主要官能团指数进行主成分分析,提取了两个主成分——组分变化因子和氧化因子,组分变化因子主要反映 $I_{B,a}$ 、 I_B 、 I_{Ar} 的变化,氧化因子反映 $I_{C=O}$ 、 $I_{S=O}$ 的变化,二者累积贡献率达 81.425%,两个因子的综合指标 F 与老化时间具有很好的线性相关性,可根据沥青 FTIR 定量分析和主成分分析的 F 值预测沥青的老化时程。

参考文献:

- [1] Virginie M, Fabienne F, Stanislas B. Aging by UV Radiation of an Elastomer Modified Bitumen[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2408—2419.
- [2] Das P K. Aging of Asphalt Mixtures: Micro-Scale and Mixture Morphology Investigation[D]. KTH Royal Institute of Technology, 2014.
- [3] Fang C, Zhang M, Yu R, et al. Effect of Preparation Temperature on the Aging Properties of Waste Polyethylene Modified Asphalt[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(3): 320—324.
- [4] 刘毅, 赵珑. 应用红外光谱分析法解析硅藻土改性沥青老化机理[J]. 中外公路, 2007(2).
- [5] Feng Z G, Wang S J, Bian H J, et al. FTIR and Rheology Analysis of Aging on Different Ultraviolet Absorber Modified Bitumens[J]. Construction and Building Materials, 2016(115): 48—53.
- [6] 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(3).
- [7] 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).
- [8] Weigel S, Stephan D. The Prediction of Bitumen Properties Based on FTIR and Multivariate Analysis Methods[J]. Fuel, 2017, 208: 655—661.

基于外掺法的布敦岩沥青改性沥青微表处室内试验研究

丁露萍

(郴州市路通设计有限公司, 湖南 郴州 423000)

摘要: 针对微表处等薄层罩面用混合料黏结强度低、在阳光直射下易产生高温变形、耐久性差等问题,该文利用布敦岩沥青作为改性剂,其具有黏度大、抗高温变形能力强等特性,采用外掺法将其加入到微表处混合料中,计算不同布敦岩沥青掺量下的乳化沥青外掺量,通过拌和试验、黏聚力试验、湿轮磨耗试验、负荷轮黏砂试验、车辙变形试验探索布敦岩沥青掺量对混合料施工性能的影响,综合确定布敦岩沥青的最佳掺量,最后采用适合于微表处的抗车辙性能试验和低温抗裂性能试验验证布敦岩沥青改性沥青微表处的路用性能。试验结果表明:相同油石比条件下随着布敦岩沥青掺量的增加,混合料所需乳化沥青外掺量不断减小,外掺最佳用水量不断增加,最佳用水量情况下,混合料的可拌和时间不断减小,但变化幅度不大,黏聚力和耐磨性能随布敦岩沥青的增加先增大后减小,抗变形能力不断增强;添加布敦岩沥青后微表处的车辙深度大幅减小,但低温弯曲变形至少降低12.5%,对低温抗裂性能造成一定负面影响;综合确定外掺法的布敦岩沥青最佳掺量为4%,该研究可在节省乳化沥青成本的基础上提升微表处混合料路用性能。

关键词: 外掺法; 布敦岩沥青; 乳化沥青混合料; 微表处; 性能研究

1 引言

随着中国高速公路大规模建设完成,大部分运营成熟的高速公路已开始或即将开始进行大规模养护,中国公路行业也逐渐认识到公路养护对公路使用寿命的长短至关重要。预防性养护在养护主动性、延长道

路使用寿命、成本节约等方面具有很大优势,常见的微表处、稀浆封层、沥青同步碎石等均属于预防性养护手段。微表处施工后具有可快速开放交通、成本较低、污染小等特点,在预防性养护工程中得到广泛的应用。

2011年张雪韬采用自行设计的抗折试验、摆锤式冲击试验和动态抗开裂性试验研究SBR改性乳化沥青稀浆混合料微表处的使用性能,研究成果表明:掺加

- *****
- [9] 褚小立,袁洪福,陆婉珍.红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J].化学进展,2004(4).
 - [10] 张小超,吴静珠,徐云.近红外光谱分析技术及其在现代农业中的应用[M].北京:电子工业出版社,2012.
 - [11] Wenbo Zeng,Shaopeng Wu,Ling Pang,et al.Research on Ultra Violet (UV) Aging Depth of Asphalts[J].Construction and Building Materials,2018(160):620-627.
 - [12] 张葆琳.基于红外光谱的沥青结构表征研究[D].武汉理工大学硕士学位论文,2014.
 - [13] Zhang D, Zhang H, Shi C. Investigation of Aging Performance of SBS Modified Asphalt with Various Aging Methods[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145:445-451.
 - [14] Yut I, Zofka A. Correlation between Rheology and Chem-

- ical Composition of Aged Polymer-Modified Asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2014, 62:109-117.
- [15] Feng Zhang, Jianying Yu, Jun han. The Effects of Thermal Oxidative Ageing on Dynaminc Viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS Sulfur- Modified Asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 129-137.
- [16] 李萍, 念腾飞, 魏定邦, 等. FTIR 定量分析方法与老化沥青流变参数新探[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018(2).
- [17] 刘奔, 沈菊男, 石鹏程. 老化沥青纳米尺度微观特性及其官能团性能[J]. 公路交通科技, 2016(2).