

文章编号:1671-6833(2008)04-0096-05

沥青紫外光老化特性及机理探讨

栗培龙, 张争奇, 王秉纲

(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)

摘要: 为了研究沥青紫外光老化行为及机理, 采用两种沥青进行室内模拟光老化试验, 通过对沥青不同老化时间的黏度和延度对比分析, 研究了沥青紫外光老化的高低温性能衰变行为, 并采用组分试验、胶体结构以及红外光谱(IR)分析, 探讨了其微观变化及老化机理。结果表明, 紫外光老化主要发生在沥青表面, 导致沥青的低温性能大幅衰减, 对高温性能的影响相对较小; 沥青中的芳香分和胶质对紫外光较为敏感, 容易发生光氧化反应生成沥青质, 胶体不稳定指数和相对羰基指数均不断增大, 沥青性能不断劣化。

关键词: 道路工程; 紫外光老化; 性能; 微观分析; 老化机理

中图分类号: U 414.75 **文献标识码:** A

0 引言

沥青的老化是影响路面使用性能和耐久性的重要因素^[1]。沥青路面长期暴露在自然环境中, 经受热、氧、光、水等因素的作用沥青老化在所难免。其中热氧老化是沥青老化的最主要因素, 有关这方面的研究已较为深入^[2-4], 但有关沥青紫外光老化的研究相对较少^[5]。尽管在太阳光谱中紫外光仅占5%, 但由于其波长最短, 能量最高, 可以破坏材料分子结构, 导致性能衰减。对于西部地区而言, 太阳总辐射能量以及紫外线辐射能量远远高于平原地区, 同期最高的唐古拉山区的紫外线辐射强度是上海的4倍^[6]。因此, 深入研究沥青紫外光老化特性及机理, 对于沥青路面抗老化及路面养护都具有重要意义。在自然条件下进行沥青光老化实验的周期太长, 为了加速老化进程, 笔者采用辐射强度较大的紫外老化箱对沥青进行室内老化试验, 并通过性能指标及微观结构的变化分析沥青紫外光老化特性及机理。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及老化方法

选择LAL和ESSO, 两种沥青先经过旋转薄膜烘箱(RTFOT)模拟沥青在拌和及施工过程中

的老化, 再采用无锡苏南试验设备有限公司生产的紫外线老化箱进行试验, 具体方法如下: 将沥青样品分别装入平底不锈钢浅盘中, 放入紫外老化箱中, 分别照射120, 240, 360, 480 h后用铲刀将沥青取出, 在较低的温度下采用烘箱加热熔化, 充分搅拌均匀后进行黏度和延度测试, 并进行4组分、红外光谱等分析, 分析紫外光老化过程中物理指标及微光结构的变化, 探讨沥青的紫外光老化机理。为了比较沥青膜厚对老化效果的影响, 分别采用5 mm和2 mm两种厚度进行老化试验。

1.2 紫外光辐射量的当量计算

光辐射强度是影响紫外光老化速度的主要因素, 光辐射强度越强, 老化速度越快。在试验过程中, 在沥青膜表面放置TN-2340型紫外线强度计, 测得紫外线强度为 0.02 W/cm^2 , 通过计算可知, 老化20 d的紫外线辐射量为 345.63 MJ/m^2 。由文献[5, 7]可知, 青海省果洛州大武镇的总紫外线辐射量为 $350 \text{ MJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{y})$, 而上海总紫外线辐射量为 $149.6 \text{ MJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{y})$, 可见西部地区紫外线强度远高于东部地区。室内老化20 d约相当于青海省果洛州大武镇一年的总紫外线辐射量, 即每照射5 d大约相当于当地一个季度的紫外老化效果。

收稿日期: 2008-07-18; 修订日期: 2008-08-18

基金项目: 西部交通建设科技项目(2006-318-812-21)

作者简介: 栗培龙(1980-), 男, 江苏邳州人, 长安大学博士研究生, 主要从事路面结构与材料方面的研究。

2 试验结果分析

2.1 紫外光老化的表现状态变化

图1为紫外光老化后沥青表面状态变化在进行紫外光老化之前,沥青表面平整如镜,呈亮黑色(图1(a));老化5 d后沥青表面颜色向灰暗色转化,有些区域出现深蓝色,开始出现细小的褶皱(图1(b));随着老化程度的加深,老化15 d后沥青表面出现大量褶皱,有明显的硬化收缩现象(图1(c)).然而沥青经过RTFOT、PAV等方法老化后只是在感官上有黏度增大而变稠的现象,其颜色状态均未出现这种变化,这说明紫外光老化与热老化方法在老化行为和机理上存在较大的差异.

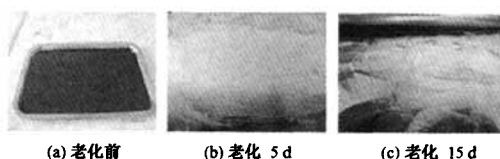


图1 紫外光老化后沥青表面状态变化

Fig.1 Surface state change of asphalt after UV-light aging

2.2 紫外光老化对沥青高低温性能的影响分析

沥青老化前后的指标变化是评价沥青的老化程度及老化效果的依据,其中:黏度是表征流变性能的重要指标,黏度变化可以反映沥青老化过程的化学键的断裂、重组以及聚合的过程;延度反映沥青的延伸性和柔韧性,认为沥青的延度与路面的使用性能有一定的相关性,尤其是低温延度与低温开裂性能关系密切.笔者采用黏度和延度指标分析紫外光老化对沥青高低温性能的影响.两种沥青紫外老化后的黏度和延度变化如图2、3所示.由图2、3可知:

(1)紫外光老化后,两种沥青的黏度均呈增大趋势,延度不断衰减,但黏度增加幅度较小,延度有较大幅度的衰减,对于2 mm膜后的样品,LAL延度值由25 cm下降到12 cm,ESSO延度值由大于150 cm下降到27.5 cm,这说明紫外光老化对沥青的高温性能影响相对较小,而对低温性能影响较大.

(2)沥青膜厚对沥青的黏度和延度指标均有显著影响,膜厚2 mm沥青样品的黏度和延度变化幅度均大于膜厚5 mm的样品.研究表明^[8],紫外线对沥青老化的影响只能发生在沥青表层1 mm.在相同的条件下,即使表层沥青老化程度相同,当和下层没有经过紫外光老化的沥青充分

混合后,样品黏度会出现明显差异.

虽然紫外光老化仅发生在表层,但是由于沥青路面存在空隙,强紫外线对沥青面层的影响可以达到1 cm左右.紫外光老化后沥青面层的低温度性能大幅衰减,在荷载作用下,路面状况迅速恶化,严重影响沥青路面的使用性能.可见紫外光辐射影响沥青路面的耐久性,是我国西北地区特别是青藏高原地区沥青路面发生病害的重要因素.

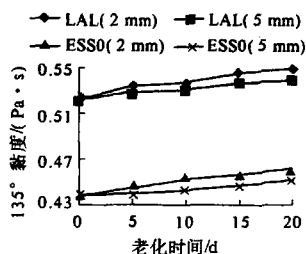


图2 紫外光老化的黏度变化

Fig.2 Viscosity change after UV-light aging

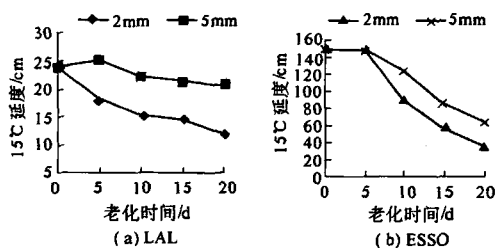


图3 紫外光老化的延度变化

Fig.3 Ductility change after UV-light aging

2.3 微观变化分析

2.3.1 组分变化分析

沥青由饱和分、芳香分、胶质和沥青质四组分组成,其中饱和分起润滑和软化作用;芳香分是沥青质的分散介质;胶质对沥青的黏结力、延度有很大的影响;沥青质是沥青液态组分的增稠剂,其含量的多少影响沥青的流变性及温度稳定性.因此,适当的组分含量是形成稳定的胶体分散体系和保证良好的使用性能的必要条件.将原样沥青及经不同时间紫外光老化的沥青样品进行组分分析,分析结果见表1.可以看出,两种沥青的四组分含量存在较大差异,但随着紫外光老化时间的延长,它们的组分含量变化趋势一致,其中饱和分含量变化并不明显,芳香分和胶质均逐渐减少,沥青质不断增加.但相比较而言胶质含量减少幅度大于芳香分,由此可见,含苯环结构较多的芳香分和胶质对紫外光较为敏感,容易发生光氧化反应向沥青质转化.

表 1 紫外光老化四组分分析结果及胶体不稳定指数(Ic)变化
Tab.1 Constituent changing result and Ic change after UV aging

沥青	老化时间/d	饱和分/%	芳香分/%	胶质/%	沥青质/%	胶体不稳定指数(Ic)
LAL	原样	35.00	29.66	32.87	1.04	0.576 4
	RTFOT	32.25	29.81	27.30	4.30	0.640 0
	5	32.65	29.25	26.89	4.30	0.658 2
	10	32.96	28.64	25.57	5.32	0.706 1
	15	33.12	27.10	24.10	6.20	0.768 0
ESSO	20	32.44	26.89	23.26	7.18	0.790 0
	原样	20.09	46.10	28.01	3.68	0.320 7
	RTFOT	18.38	44.85	25.29	7.91	0.374 8
	5	18.50	44.39	24.74	8.34	0.388 3
	10	18.13	43.83	24.02	9.27	0.403 8
	15	18.95	43.28	23.14	9.82	0.433 2
	20	18.77	42.72	22.53	10.46	0.448 0

2.3.2 胶体结构变化分析

沥青的化学组分与胶体结构、流变学性质和路用性能有较为密切的关系.胶体不稳定指数(Ic)是沥青胶体结构的重要参数,能很好地反映软沥青的胶溶能力,其值越大,沥青越趋于凝胶型,沥青的胶体结构越不稳定^[9].也就是说胶溶能力越好,沥青越稳定,抗老化能力越强.胶体不稳定指数(Ic)定义为

$$I_c = \frac{S + A_{sp}}{A + R} \quad (1)$$

式中:S为饱和分的质量分数,%;A_{sp}为沥青质的质量分数,%;A为芳香分的质量分数,%;R为胶质质量分数,%.

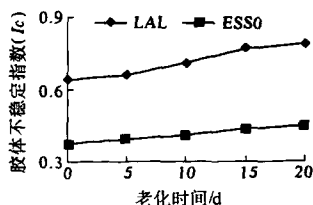


图 4 紫外光老化过程中 Ic 变化
Fig.4 Ic change after UV-light aging

将组分分析数据代入(1)式,计算胶体不稳定指数,见表 1.随着老化时间的延长,两种沥青的(Ic)都呈不断增大趋势,即随着老化程度的加深,沥青的胶体结构越来越不稳定,胶体类型越来越趋近于凝胶型.由图 4 可以看到 ESSO 沥青的 Ic 增大速率比 LAL 沥青缓慢,如老化 20 d 后 LAL

沥青的 Ic 比紫外光老化前增加了 23.4%,而 ESSO 沥青的增幅为 19.5%,这种差异反映了不同沥青抗老化性能的差异,即 ESSO 沥青的抗老化性能优于 LAL 沥青.

2.3.3 官能团变化分析

沥青属于高分子材料,通过红外吸收光谱(IR)测定,分析各主要官能团吸收峰的变化,可以较为深入地认识沥青的老化过程.其不同老化状态的红外光谱如图 5 所示,沥青老化前后及老化不同时间的样品特征吸收峰位置大体相同,只是强度不同.此外,沥青的老化过程中另一个特征吸收峰出现在 1 030 cm⁻¹附近,通过对照有机化合物官能团特征吸收频率可知此吸收峰为亚砷^[10].定量计算时考虑到由于样品涂膜的厚度不同,影响吸收峰强度,为扣除涂膜量对峰强的影响,以饱和 C—H 伸缩振动相关吸收峰[2 750 cm⁻¹,3 118 cm⁻¹]的吸光度(以吸收峰积分面积表示)作参比,计算羰基和亚砷特征吸收峰的积分面积.在计算前先进行吸收峰基线的校正.定义羰基指数(CI)和亚砷指数(SI)计算式为

$$CI = A_{C=O} / A_{C-H} \quad (2)$$

$$SI = A_{S=O} / A_{C-H} \quad (3)$$

式中:A_{C-H}为饱和 C—H 吸收峰积分面积;A_{C=O}为羰基吸收峰积分面积;A_{S=O}为亚砷吸收峰积分面积.

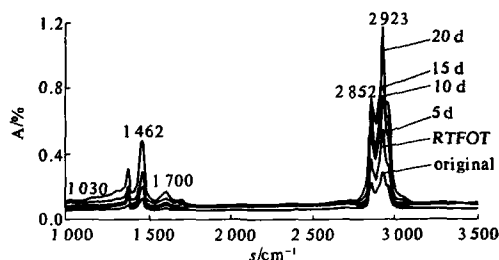


图 5 不同老化时间的红外吸收光谱 (IR)
Fig.5 Infrared Spectra of asphalt after UV-light aging

羰基指数和亚砷指数是沥青中羰基官能团和亚砷官能团相对含量的表征.羰基的主要存在形式为醛、酮或酯类,羰基和亚砷均是沥青组成分子吸氧发生化学反应的产物.羰基和亚砷指数越大,则沥青光—氧老化越严重.对不同老化时间沥青的红外光谱吸收曲线中 C—H、C=O、S=O 特征吸收峰进行积分处理,按上式计算得相对羰基指数和相对亚砷指数如表 2 所示.

在紫外光的照射下,高能光子可以打开分子链激发吸氧反应.如图 6 所示,短期老化后的沥青

表2 LAL 沥青的相对羰基指数和亚砷指数
Tab.2 Relative carbonyl index and sulfones
index result after aging test

UV 老 化时间	吸收峰积分面积			CI	SI
	C—H	C=O	S=O		
原样	90.409 78	1.237 53	1.497 97	0.013 69	0.016 57
RTFOT	104.793 8	2.925 14	2.628 38	0.027 91	0.025 08
5 d	47.629 71	1.607 50	1.185 03	0.033 75	0.024 88
10 d	82.328 41	3.088 14	1.970 94	0.037 51	0.023 94
15 d	76.751 36	3.085 40	1.931 83	0.040 20	0.025 17
20 d	43.291 03	1.799 06	1.106 52	0.042 54	0.025 56

注: C—H 积分区间为 $2\,750\text{ cm}^{-1}$, $3\,118\text{ cm}^{-1}$; C=O 积分区间为 $1\,670\text{ cm}^{-1}$, $1\,750\text{ cm}^{-1}$; S=O 积分区间为 983 cm^{-1} , $1\,051\text{ cm}^{-1}$

样品在紫外光老化过程中, 羰基指数由 0.027 91 增至 0.042 54, 增加了 52%; 但由于已经

老化的沥青膜对光老化反应产生阻碍作用, 所以光氧化反应越来越慢, 羰基指数的增加速率越来越小. 由于沥青分子中的硫元素比较容易被氧化, 在短期老化中已经接近老化完全, 所以在光氧化过程中, 亚砷指数基本不再发生变化.

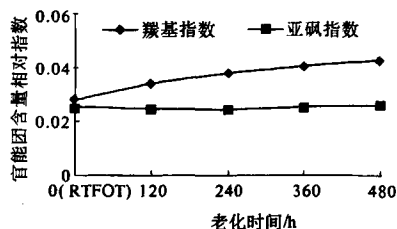


图6 羰基指数和亚砷指数变化

Fig.6 Relative carbonyl index and sulfones index change after UV - light aging

表3 光谱典型波段与化学键键能对应关系

Tab.3 Corresponding relationship of spectrum wave range and bond energy

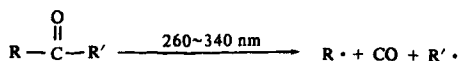
波长/nm	750	600	500	400	350	300	250	200
能量/(kJ · mol ⁻¹)	159.7	199.4	239.1	299.7	342.8	399.6	480.7	597.7
相应的化学键		N—N		C—H		C—H		C—C
		O—O		C—Cl		C—O		C—O
						C—C		C—H
光谱区	可见光区			近紫外光区			远紫外光区	

3 老化机理分析

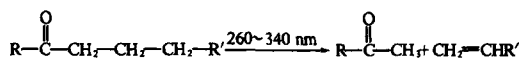
对于所有有机材料而言, 光氧化反应是一种常见的化学反应^[11], 光谱波段与键能对应关系列于表3中. 沥青主要由碳、氢、氧、氮等元素组成, 含有 C—H、C—C、C=C 和 O—H 等化学键, 除 O—H 外绝大多数的聚合物分子键能和 290 ~ 400 nm 波长范围的光能相当, 其中 C=C 键能总值 $615.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但是它断裂的第一个键的能量大约仅为 $270\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于 420 nm 波段光的能量值.

沥青中含有大量的稠环化合物, 分子中的苯环会强烈吸收波谱中近紫外区的能量, 从而使侧基发生光解反应, 导致沥青的性能衰减. 随着紫外光老化时间的延长, 沥青的相对羰基指数逐渐增加. 从化学反应角度看, 通常含羰基化合物光老化反应的过程有两种类型, 这两种类型光引发反应是含羰基化合物光老化反应的重要过程^[11].

(1) Norrish I 型反应

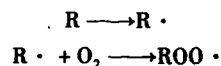


(2) Norrish II 型反应



Norrish I 型和 II 型断裂是最适用于大分子材料的一类机理. 在醛类和酮类化合物中 $n \rightarrow \pi$ 单态—单态跃迁是其在波长 230 ~ 330 nm 范围内紫外吸收的主要原因. 脂肪醛的吸收带在 290 nm 附近, 酮类则在 280 nm 附近, 但对于沥青分子中含有苯环的芳香类的取代酮, 这一吸收带向长波移动至 340 nm 附近.

此外, 沥青材料的光—氧化老化机理可以用自由基理论给予解释, 这与单纯氧化时的情况不同. 最初可能是沥青分子吸收辐射能断裂生成了自由基, 然后与氧分子结合, 而且这种反应是链式反应, 其反应如下:



氧化老化过程的速度决定于其生成初始自由基的速度, 而自由基的生成又取决于辐射能的强度. 一旦生成自由基后, 即可继续进行链反应.

4 结论

(1)随着老化时间的延长,沥青表面出现大量褶皱及明显的硬化收缩现象,这与普通热氧老化显著不同.沥青紫外光老化过程中延度大幅衰减,而黏度变化相对较小,即紫外光老化对低温性能影响较大,对高温性能影响相对较小.

(2)沥青组分中的芳香分和胶质对紫外光较为敏感,容易发生光氧化反应转化为沥青质,同时胶体不稳定指数(I_c)和羰基指数(CI)不断增大,沥青的胶体结构逐渐向凝胶型转化.但 LAL 的 I_c 和 CI 增幅明显大于 ESSO,后者具有更好的抗紫外光老化性能.

(3)沥青中芳香类物质吸收的光能可以引起羰基的 Norrish I 型和 II 型断裂,进而引发自由基链式反应,但仅是有关沥青紫外光老化机理的初步探讨,仍有待进一步研究.

参考文献:

- [1] KIEWER J E, ZENG H Y, VINSON T S. Aging and low-temperature cracking of asphalt concrete mixture [J]. *Journal of Cold Regions Engineering*, 1996, 10 (3): 134-148.
- [2] 栗培龙,张争奇,王秉纲,等.道路沥青热氧老化模拟试验研究[J]. *郑州大学学报:工.学版*, 2008, 29 (1): 119-123.
- [3] HUANG S C, MANG T, BYRON E R. Laboratory aging methods for simulation of field aging of asphalts [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1996, 8(3): 147-152.
- [4] 田小草,郑建龙.老化对沥青结合料粘弹性的影响[J]. *交通运输工程学报*, 2004, 4 (1): 3-6.
- [5] 叶 奋,黄 彭.强紫外线辐射对沥青路用性能的影响[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2005, 33(7): 909-913.
- [6] 代加洗,李鹏杰,苏宏德.唐古拉山地区辐射状况和冷热源的探讨[C]. *青藏高原气象会议论文集*. 北京:科学出版社, 1978, 176-187.
- [7] 阴 俊,谈建国.上海地区地面太阳紫外辐射的观测和分析[J]. *热带气象学报*, 2005, 22(1): 86-90.
- [8] 沈金安.沥青与沥青混合料路用性能[M]. 北京:人民交通出版社, 2001.
- [9] SADDIQUI M N, ALIS M F. Studies on the aging behavior of the arabian asphalts [J]. *Fuel*, 1999, 78: 1005-1015.
- [10] 朱淮武.有机分子结构波谱解析[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [11] George Wypych. 材料自然老化手册[M]. 第三版,马艳秋,译. 北京:中国石化出版社, 2004.

Discussion on UV-light Aging Characteristic and Mechanism of Asphalt

LI Pei-long, ZHANG Zheng-qi, WANG Bing-gang

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: UV-light is an important factor which makes performance of asphalt pavement gradually weak. In order to analyze behavior and mechanism of UV-light aging of asphalt, two kinds of asphalt were aged in the laboratory. The changes of high and low temperature performance were studied by comparing viscosity and ductility of asphalt subject to different aged time, and the micro-structure change and mechanism were discussed by constituent analysis, colloid structure and infrared spectroscopy (IR). The results and analysis indicated that UV-light aging led to a wide-range decay of low temperature performance, which has little effect on high temperature performance. Aromatics and resin in asphalt were very sensitive to UV-light, which easily turn into asphaltene because of photooxidation. As a result, Instability index of asphalt colloid and relative carbonyl index increased continuously, which is an important reason that asphalt performance deteriorates gradually.

Key words: road engineering; UV-light aging; performance; micro-structure analysis; aging mechanism