

文章编号:1671-6833(2012)03-0010-05

储热降温沥青路面用相变材料的选择

张一博, 朱洪洲, 李菁若, 何丽红

(重庆交通大学土木建筑学院, 重庆 400074)

摘 要: 针对沥青路面铺筑的实际情况, 通过综合热分析(DSC/TG)和红外光谱(FT-IR)实验方法, 测试并分析了多种相变材料的储热能力及高温稳定性、高温耐久性, 考虑了相态变化、相变温度、过冷度、相分离现象、高温性能等因素对沥青路面实际应用的影响, 并对筛选出的聚乙二醇4000进行了沥青混合料试件成型过程中的温度模拟, 结果表明聚乙二醇4000作为相变储热材料掺加进沥青混合料是可行的。

关键词: 储热降温沥青路面; 相变材料; DSC; FT-IR

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.003

0 引言

普通沥青路面在高温下吸收的热量几乎全部以显热方式储存, 致使其温度上升快且高温持续时间长, 从而引发高温病害。相变储热是最有效的储热方式之一, 若能将特定相变材料以合适方式添加进沥青混合料中, 沥青路面升温速率与高温持续时间均会减小, 能够在一定程度上减轻高温病害。

国内外学者对相变材料应用于建筑墙体、食品贮藏、纺织工业等作了大量的研究^[1]; 但针对沥青路面实际铺筑情况来选择合适相变材料, 国内外尚无系统、完善的报道。笔者首先根据沥青路面实际情况对多种相变材料进行了初选, 然后对筛选出的聚乙二醇4000(PEG4000)模拟了沥青混合料试件成型过程中的温度变化, 以期对相变材料在沥青路面中的应用提供参考和依据。

1 试验概况

1.1 原材料

58#半精炼石蜡: 粒状, 工业级, 南阳石蜡精细化工厂; 64#全精炼石蜡: 块状, 工业级, 中国石油化工股份有限公司荆门分公司; PEG2000, PEG4000, PEG6000: 片状, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 十二酸、十八酸: 片状, 分析纯, 上海试剂二厂。

1.2 测试仪器

STA 449C 综合热分析仪测试材料热物性, 保护气和冲扫气流量分别为 20 mL/min 和 40 mL/min, 均为高纯氮, 升降温速度分别为 10 °C/min 和 3 °C/min。PIKE 傅立叶变换红外光谱测试材料在中红外区 4 000 ~ 400 cm⁻¹ (2.5 ~ 25 μm) 的红外光谱, KBr 压片, 扫描 2 次。

2 相变材料的选择

不同相变材料的特点千差万别, 针对不同的工程应用应考虑不同的选择方式。笔者针对沥青路面的使用情况, 依据下列原则甄选相变材料。

(1) 根据不同相态的相变材料在体积变化、相变潜热等方面的差异进行选择。固-液相变潜热虽然比气化潜热(液-气、固-气)小很多, 但一般比固-固相变潜热大一些。且在固-液相变过程中, 材料的体积变化率甚小, 因此, 固-液相变是目前利用最多的相变储能方式。

(2) 根据相变材料的过冷度及相分离现象进行选择。几乎所有水合盐类相变材料都存在明显的过冷和相分离现象, 随着加热-冷却热循环的反复进行, 底部的沉积物会越来越多, 最终丧失储热能力。而有机相变材料过冷度较低, 对储热实际应用影响不大, 且已有研究^[2]表明有机相变材料不易发生相分离。表 1 给出了几种材料的过冷度,

收稿日期: 2011-11-13; 修订日期: 2012-02-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178491)

通信作者: 朱洪洲(1976-), 男, 山东莱州人, 重庆交通大学教授, 博士, 主要从事路基路面新结构与新材料方面的研究, E-mail: zhuhongzhouchina@126.com。

从中可看出应采用有机相变材料。

(3)根据沥青路面高温病害的发生温度,选择具有合适相变温度的相变材料。

(4)根据沥青混合料的拌合温度和相变材料的热稳定性进行选择。

2.1 基于相变温度的选择

我国大部分地区夏季炎热,气温往往高于 35 ℃,甚至超过 40 ℃,此时沥青路面的温度能够

达到 60 ~ 65 ℃,而沥青在 50 ℃ 上下开始软化^[7],若温度继续升高会引发一系列的高温病害。笔者考虑掺入合适的相变材料,在 50 ℃ 左右开始相变并维持一定的时间,以达到降低路面温度,或者延迟路面温度峰值出现时间的目的,所以路面用相变材料的合理相变温度范围应为 40 ~ 60 ℃ (具体根据所用沥青软化点选取)。

表 1 几种结晶水合物和有机相变材料的过冷度

Tab.1 The Undercooling degree of several crystallized hydrated salts and organic PCMs ℃

相变材料类别	熔点温度	结晶温度	过冷度
结晶水合盐	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[3]}$	58	—
	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{[4]}$	94.5	63
	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[5]}$	29	9
有机相变材料 ^[6]	正十八烷	28.2	25.4
	正十九烷	32.1	28.0
	二硬脂酸乙二醇酯	65.8	65.4
			0.4

常用相变材料的相变温度范围如图 1 所示, 40 ~ 60 ℃ 温度范围内的相变材料包括气水合物、水合盐、石蜡、脂肪酸和 PEG 等。由于已确定固 - 液相变形式和有机类相变材料,所以预选石蜡类、脂肪酸类和 PEG 类等进行下一步研究。

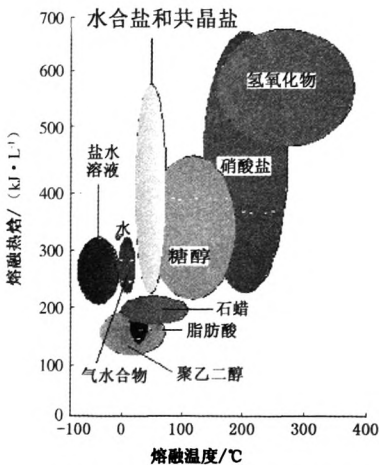


图 1 不同材料的熔融热焓与熔融温度的关系

Fig.1 Relationship between melting enthalpy and temperature of different PCMs

2.2 基于高温稳定性的选择

利用综合热分析仪 (DSC/TG) 及 FT - IR 红外分析仪对上述 3 类有机相变材料中的常见代表物进行热稳定性分析。根据 DSC/TG 测试结果中材料升温过程 (20 ℃ → 250 ℃) 中的质量变化及材料的分解温度,结合材料处理前后的红外图谱,了解高于 190 ℃ (沥青混合料拌和温度) 时材料

的热稳定性,以此判断材料经过上述温度后是否变质,其储能能力是否受到影响等。

2.2.1 石蜡类高温稳定性分析

选取 58# 和 64# 石蜡,图 2 给出经 DSC/TG 测试后的石蜡与原样石蜡的红外测试结果。图 3 是 PEG 与原样 PEG 的红外测试结果。图 4 给出两者 DSC/TG 测试结果,由 TG 曲线可知,虽然石蜡类前期曲线平稳,但超过 190 ~ 200 ℃ 后有所失重,而此时 DSC 曲线无吸/放热峰,红外图谱与原样石蜡相比也没有新特征峰产生与原特征峰消失,故石蜡的质量损失不是化学性质上的变化。但蜡含量对沥青路用性能的影响很复杂,对于道路沥青一般应控制蜡的含量^[8],除非采用特定方式将石蜡完全裹覆,因此笔者不建议采用石蜡。



1—原样 58# 石蜡;2—经受 20→250 ℃ 的 58# 石蜡
3—原样 64# 石蜡;4—经受 20→250 ℃ 的 64# 石蜡

图 2 经 20→250 ℃ 处理石蜡与原样石蜡的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of paraffin before and after 20 to 250 ℃ test

2.2.2 脂肪酸类高温稳定性分析

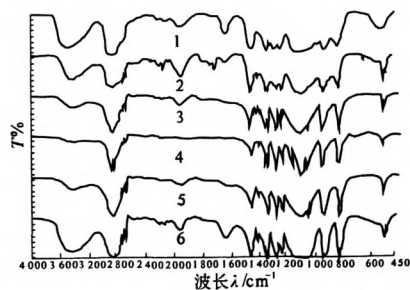
脂肪酸类选取了十二酸 (月桂酸)、十八酸

(硬脂酸),其 DSC/TG 测试结果如图 4 所示。由 TG 曲线可知,十八酸在 180 ℃ 左右开始失重,而后失重速率明显加快,而十二酸的开始失重温度更低。DSC 曲线上除了在 50 ~ 70 ℃ 左右有个熔融相变峰之外,在 180 ℃ 左右还出现一个吸热峰,与 TG 曲线质量变化相对应,这说明脂肪酸类相变材料难以承受约 190 ℃ 的高温。在 DSC 试验完成后,脂肪酸类在坩埚中几乎无残留,这也从侧面说明若将脂肪酸类相变材料掺加进沥青混合料,它们在拌合过程中会丧失储热能力,故不建议采用脂肪酸类相变材料。

2.2.3 PEG 类高温稳定性分析

PEG 类 DSC/TG 测试结果如图 4 所示。由 TG 曲线可知,在经受约 250 ℃ 高温之后,PEG2000 质量损失约 3%,而 PEG4000 和 PEG6000 质量损失只有不到 2%。DSC 曲线上除了在 71 ℃ 左右有个熔融相变峰之外,并无其他的吸放热峰,可以初步判断 PEG 能够承受 250 ℃ 的高温而不分解。若将 PEG 类相变材料掺加进沥青混合料,它们经过拌合后应该不会发生化学性质上的变化,也不会影响它们的储能能力等。

经 DSC/TG 测试后的 PEG 与原样 PEG 的红外测试结果如图 3 所示。如图所示 6 种 PEG 的主要红外特征吸收峰及其所对应的基团振动如下: 3 454 cm^{-1} 左右为 PEG 中 O—H 基团的伸缩振动峰; 2 889 cm^{-1} 左右为 PEG 中 $-\text{CH}_2-$ 基团的伸缩振动峰; 1 106 cm^{-1} 左右为 PEG 中的最强谱带,



1—原样 PEG2000; 2—经受 20→250 ℃ 的 PEG2000
3—原样 PEG4000; 4—经受 20→250 ℃ 的 PEG4000
5—原样 PEG6000; 6—经受 20→250 ℃ 的 PEG6000

图 3 经 20→250 ℃ 处理 PEG 与原样 PEG 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of PEG before and after 20 to 250 ℃ test

是 C—O 的伸缩振动峰; 961 cm^{-1} 左右为 PEG 的结晶峰; 842 cm^{-1} 左右为 PEG 中间位置的 CH_2 基团振动峰。经过 20→250 ℃ 的温度变化过程之后, 红外图谱上并没有新特征峰的产生与原特征峰的消失, 说明 PEG 化学性质稳定。另外, 从 PEG 的分子结构来看, 化学键全为单键, 并且含有大量稳定的醚键, 因此可进一步判断其高温稳定性好。

根据石蜡类、脂肪酸类、PEG 类的热稳定性试验结果, 若将 PEG 相变材料掺加进沥青混合料, 它们经过拌合后应该不会发生化学性质上的变化, 也不会影响它们的储能能力等, 故建议选择 PEG 作为沥青路面储热材料。下面就 PEG4000 的热稳定性作进一步的分析。

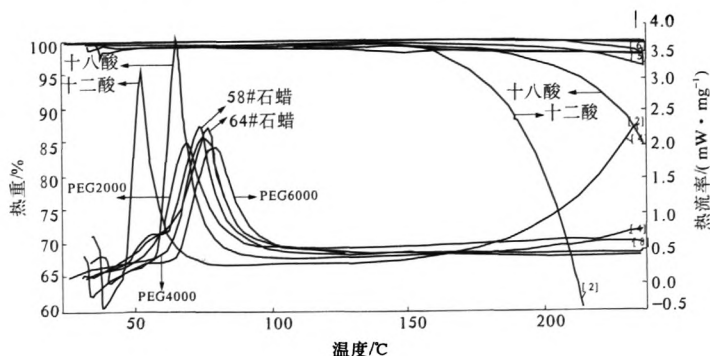


图 4 7 种相变材料的 DSC/TG 曲线 (20 ℃→250 ℃)

Fig. 4 DSC/TG curves of 7 types of PCMs (20 ℃ to 250 ℃)

3 模拟沥青混合料拌合过程中 PEG4000 的热稳定性分析

PEG 的相变焓滞后效应低、温度选择范围

宽, 无过冷、析出现象, 且无毒、无刺激、无挥发性。当其重复单元超过 16 时, 在室温下为结晶固态, 当温度升至熔点 (分子量不同, 熔点不同) 时, 固态结晶的 PEG 不经玻璃态直接变成液态, 是一种

典型的固-液相变物质。

3.1 PEG4000 的高温稳定性

笔者对图3、图4的相关分析说明PEG4000具有足够的高温稳定性,能够承受沥青混合料拌合过程中190℃左右的温度而不会发生化学性质上的变化,也不会影响其储热能力等。

3.2 PEG4000 的高温耐久性

3.2.1 PEG4000 的 DSC/TG 分析

DSC/TG 的温度测试程序为 20℃→180℃→20℃→180℃→20℃(升温速率 10℃·min⁻¹、降温速率 3℃·min⁻¹)。其目的是要根据循环过程中相变温度及相变焓的变化,判断材料经过若干次高温加热-冷却后,其储热能力是否受到影响。

沥青混合料在实际拌合过程中可能需要经受若干次高温,由图5可知,PEG4000在经受上述温

度循环之后,相变温度和相变潜热变化不大,质量损失不到3%。因此可以判断其高温耐久性比较高,能够承受反复的高温加热-冷却过程。

3.2.2 PEG4000 的 FT-IR 分析

FT-IR 测试的对比试样为原样 PEG4000 与经过三个 20℃→180℃→20℃循环的 PEG4000。目的是根据红外图谱的对比分析,判断材料在经受上述温度循环之后,是否引起官能团结构上的变化,进一步验证 PEG4000 的高温耐久性。

由图7可知,处理前后红外图谱中两种 PEG4000 的峰位与峰形基本一致,说明 PEG4000 在经受3个20℃→180℃→20℃循环之后,官能团结构没有引起变化,化学性质稳定性良好。综合 DSC 与 TG 测试结果,可验证 PEG4000 具有足够好的高温耐久性,能够承受反复温度变化。

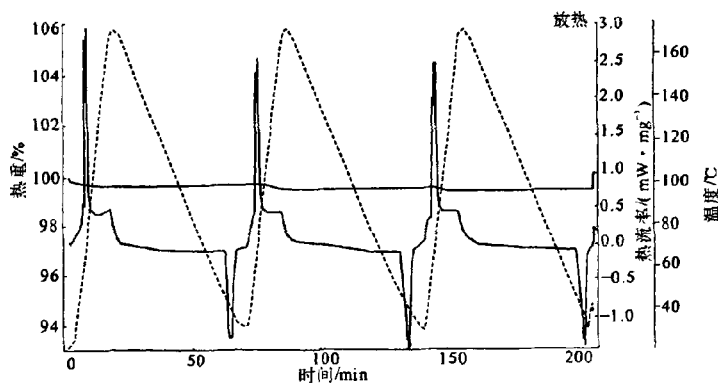


图5 PEG4000 的高温耐久性

Fig.5 High temperature durability of PEG4000

3.3 模拟沥青混合料拌合过程中 PEG4000 的热稳定性

3.3.1 混合料拌合过程中 PEG4000 的 DSC/TG 分析

DSC/TG 的温度测试程序为 20℃→105℃(集料预热,恒温4h)→200℃(混合料拌合,恒温5min)→20℃(恒温5h)→50℃(发生相变,恒温5h)→80℃(路面使用温度极值,恒温5min)→20℃。其目的是要通过模拟车辙板或马歇尔试件的成型过程中的温度过程,判定 PEG4000 在经过混合料拌合之后,是否还具有相变行为,从而评价其相变稳定性,测试结果如图6所示。

由图6可知,PEG4000在混合料成型之后,相变行为依然优良,质量变化率仅约0.6%,相变温度有所降低但变化不大,相变潜热基本不变。这说明 PEG4000 能够顺利通过沥青混合料试件成型

过程,不会影响其相变行为及储热效果等。

3.3.2 混合料拌合过程中 PEG4000 的 FT-IR 分析

FT-IR 测试的对比试样为原样 PEG4000 与经过 20℃→105℃→200℃→20℃→50℃→80℃→20℃的 PEG4000。其目的是要根据红外图谱的对比分析,判断材料在经受上述温度循环之后,是否引起官能团结构上的变化,综合 DSC 与 TG 测试结果,进一步验证 PEG4000 的试件成型稳定性,测试结果如图7所示。

由图7可知,处理前后红外图谱中的峰位与峰形大致相同,说明 PEG4000 在经受上述温度循环之后,并没有引起官能团结构的变化,化学性质稳定性良好。综合 DSC 与 TG 测试结果,可以验证 PEG4000 具有足够好的试件成型稳定性,可以承受车辙板或马歇尔试件成型的温度过程。

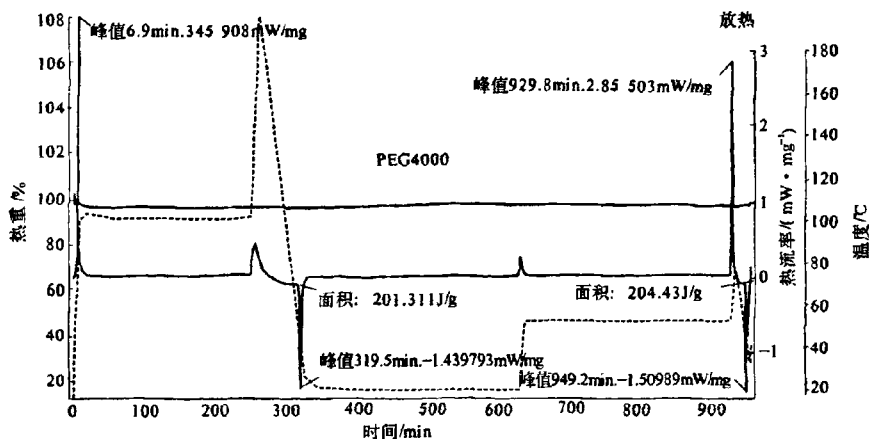
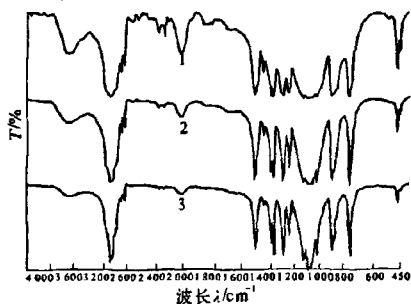


图6 PEG4000的试件成型稳定性

Fig. 6 Stability of PEG4000 after specimen molding



1—原样 PEG4000; 2—经受 3 个 20 °C → 180 °C → 20 °C 循环后的 PEG4000;
3—经受 20 °C → 105 °C → 200 °C → 20 °C → 50 °C → 80 °C → 20 °C 温度过程的 PEG4000

图7 不同类型 PEG4000 的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrum of different PEG4000

4 结论

(1) 通过 DSC/TG/FT-IR 等实验方法, 结合理论分析, 对多种相变材料的相态、相变温度、过冷度、相分离现象、高温性能进行了研究, 最终选择一系列性能都比较适宜的 PEG 作为沥青路面的储热材料。

(2) 针对沥青混合料拌合过程中的温度变化, 利用 DSC/TG 及 FT-IR 分析了 PEG 类相变材料 PEG4000 的热稳定性, 进一步验证了其物理化学性质稳定, 储能能力可以得到保证, 为 PEG

相变材料在沥青路面中的应用提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 2-5.
- [2] HASNAIN S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: Heat storage materials and techniques [J]. Energy Conversion, 1998, 39(11): 1127-1138.
- [3] 李金田, 茅斯丰, 李伟华, 等. 三水醋酸钠的过冷机理与实验研究[J]. 制冷学报, 2009, 30(5): 32-35.
- [4] 曾翠华, 张仁元. 无机水合盐相变储热材料的过冷性研究[J]. 能源研究与信息, 2005, 21(1): 44-49.
- [5] 徐云龙, 刘栋. 六水氯化钙相变材料过冷性质的研究[J]. 材料工程, 2006(21): 218-221.
- [6] 张兴祥, 王馨, 吴文健, 等. 相变材料胶囊制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 235, 239.
- [7] 郭捷菲. 高温多雨地区沥青路面改性沥青选型及应用[D]. 成都: 西南交通大学建筑与土木工程学院, 2006.
- [8] YLVA E. Influence of waxes on bitumen and asphalt concrete mixture performance [D]. Stockholm: Architecture and the Built Environment in The Royal Institute of Technology, 2005.

(下转第 18 页)

参考文献:

- [1] 王少君,李红. 石灰土强度的影响因素[J]. 西北公路, 2000(1): 23-25.
- [2] 崔宏环,马平亮. 灰土强度影响因素的实验研究[J]. 河北建筑工程学院学报, 2007, 25(3): 1-2, 5.
- [3] 王昊. 2:8 灰土的残余强度、浸水强度及损伤模型试验研究[D]. 兰州:兰州理工大学土木工程学院, 2009.
- [4] 王奎生. 小剂量石灰稳定土强度特性的试验研究[J]. 河南科学, 2011, 29(3): 315-318.
- [5] 王奎生,刘忠玉,薛勇刚. 路基土湿度对路面结构的影响及处理措施研究[J]. 河南科学, 2011, 29(4): 450-453.
- [6] 冯美果,陈善雄,余颂,等. 粉煤灰改性膨胀土水稳定性试验研究[J]. 岩土力学, 2007, 28(9): 1889-1893.
- [7] 乐金朝,李新明,乐旭东. 钢渣稳定土的水稳性试验研究. 郑州大学学报:工学版, 2010, 31(2): 18-21.
- [8] 乐金朝,李新明,乐旭东,等. 石灰钢渣稳定土的水稳定性试验研究[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(6): 773-778.
- [9] 交通部公路科学研究院. JTG E40—2007 公路土工试验规程[S]. 北京:人民交通出版社, 2007.
- [10] 交通部公路科学研究院. JTG E51—2009 公路工程无机结合料稳定材料试验规程[S]. 北京:人民交通出版社, 2009.

Experimental Study on Water Stability of Lime-stabilized Soils with Small Lime Content

LIU Zhong-yu, XUE Yong-gang, WANG Xi-jun

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the water stability of lime-stabilized soils with small lime content, the samples with 4% ~ 8% lime content and 90% degree of compaction are prepared, the unconfined compression test, the splitting test and the compressive resilience modulus test in different soak periods and different wetting and drying cycles have been carried out after these samples have been cured in standard curing room for 90 days. These test results show that, after different soak periods and different wetting and drying cycles, the unconfined compressive strength, splitting strength and compressive resilience modulus of lime-stabilized soil with 4% ~ 8% lime content decrease sharply at the initial stage, and quickly tend to be constant. In addition, the water stability of lime-stabilized soil will be improved with the increase of lime content.

Key words: lime-stabilized soil; water stability; soak period; wetting and drying cycle

(上接第 14 页)

Selection of Phase Change Materials Used in Heat Storage Cooling Asphalt Pavement

ZHANG Yi-bo, ZHU Hong-zhou, LI Jing-ruo, HE Li-hong

(School of Civil Engineering & Architecture, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: According to the factual condition of asphalt pavement, the heat storage capacity, high temperature stability and durability of common phase change materials used under normal temperatures are tested and analyzed through Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), other factors such as phase state transition, phase change temperature, undercooling, phase separation and high temperature performance are considered as well, and then the proposed polyethylene glycol 4000 (PEG4000) undergoes the temperature simulation of molding process of asphalt mixture specimen, the results show that PEG4000 is feasible for adding into asphalt mixture as the phase change heat storage material.

Key words: heat storage cooling asphalt pavement; phase change material; DSC; FT-IR