

非线性微分动力学模型的沥青老化行为

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, 西安 710064)

摘要:为了研究沥青的老化行为及抗老化性能,将沥青进行旋转薄膜烘箱老化(RTFOT)和60℃烘箱老化试验,并从不同使用年限的路面回收老化的沥青,采用非线性微分动力学模型对不同老化方式的沥青粘度进行拟合,根据模型参数讨论了沥青在不同老化条件下的性质变化和老化速率,并分析了老化机理的差异。结果表明,非线性微分模型可以有效地模拟沥青室内和野外老化进程,模型参数 L 和 r 可以实现对老化状态和老化速率的量化。不同老化温度下,沥青都有其对应的极限老化状态,RTFOT老化与野外老化的极限老化程度约为60℃烘箱老化的4~5倍,RTFOT老化6h与野外老化6a的老化效果接近,延时的RTFOT老化方法可以模拟实际路面沥青的长期老化。

关键词:沥青;老化行为;粘度;非线性动力学模型;极限老化状态;老化速率

中图分类号:U414.3 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2009)04-0055-05

Aging Behavior Analysis of Asphalt based on Nonlinear Differential Dynamic Model

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, P. R. China)

Abstract: In order to study aging behavior and anti-aging performance of asphalt, aging tests were carried out with rolling thin film oven test(RTFOT) and oven aging test at 60℃, and aged asphalt was extracted from pavements of different service life. Viscosity of asphalt samples was fitted with nonlinear differential dynamic model. With parameter study, property changes, aging rate of asphalt and the difference of aging mechanism were analysed under different aging conditions. It was shown that the nonlinear differential dynamic model can simulate asphalt aging process in the laboratory or on-site effectively. At the same time, model parameters(L and r) can quantify aging state and aging rate. Asphalt had its limited aging state corresponding with different aging temperature. Ultimate aging degree of RTFOT and field aging were about 4~5 times of that of oven aging test at 60℃. And aging effect of RTFOT for 6h was about equivalent with that of field aging for 6 years. Thus time-delay RTFOT can simulate long-term aging of pavement asphalt.

Key words: asphalt; aging behavior; viscosity; nonlinear differential dynamic model; ultimate aging state; aging rate

沥青的抗老化性能直接关系到路面的使用寿命,是影响路面耐久性的主要因素^[1-4]。近年来,一些研究者^[5-8]开展沥青老化方面的研究,尽管对于由老化引起的沥青软化点、针入度、粘度、延度等指标

收稿日期:2009-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50478095)西部交通建设科技项目(2006-318-812-21)

作者简介:栗培龙(1980-),男,博士研究生,主要从事路面材料与结构研究,(E-mail)li_peilong@sohu.com。

变化以及路用性能的衰减规律都有了较为深入的认识,但往往是沥青老化状态的定性描述,无法精确量化沥青老化进程。沥青老化的动力学模型有助于认识沥青老化机理,可以用于评价和预测老化进程。研究者从不同的角度建立了沥青老化的动力学模型。李英峰等^[9]进行了沥青质缔合体的分子动力学研究;丁国靖等^[10]建立了沥青最大吸氧量的一级动力学模型,并求得了相关动力学参数;闫峰等^[11]建立了沥青四组分的老化动力学模型。但这些模型没有和沥青性能联系起来,很难比较不同老化方式的老化效果并建立它们之间的对应关系。文中采用非线性微分动力学模型对沥青老化数据进行分析,采用模型参数分析沥青的老化状态和老化速率,探讨不同沥青的抗老化性能及不同老化方式的老化行为差异,实现对沥青老化性能的预测。

1 沥青老化的非线性微分模型

氧化是沥青老化的主要原因,沥青中的极性分子容易与大气中的氧发生反应生成亚砷和酮而发生老化。Petersen^[12]认为沥青老化过程中生成的微观结构会降低分子活性及与氧的反应能力,由此提出沥青硬化微观模型。沥青老化速率开始时较大,随着老化时间的延长逐渐减小,直至不再加深老化而达到极限老化状态。这有两种解释,一种是氧化过程本身增加沥青分子的聚合程度而使老化速率逐渐减小,因此可和氧反应的分子数量随之减少,从而降低了老化进程。另一种解释是,随着老化的进行,沥青中的活性基团由于氧化反应不断消耗而逐渐较少,因而老化速率逐渐减小。沥青老化主要是氧化反应,氧化进程由活化沥青分子和氧分子结合机会决定,可用下面的非线性微分方程描述^[13]:

$$\dot{x}(t) = ax(t) - bx^2(t) \quad (1)$$

式中: $x(t)$ 为 t 时刻下分子的结合度; $\dot{x}(t)$ 为 x 随时间的变化率; a, b 为常数。

粘度是表征沥青材料流变性能的重要指标,反映沥青在发生流动时内部分子间摩擦阻力的大小,其数值与沥青路面的力学行为关系密切。一般认为,粘度不仅是相对分子量的宏观反应,而且是沥青分子缔合度的反应,因此式(1)可以写成如下的形式:

$$\dot{x}(t) = rx(t)[1 - x(t)/k] \quad (2)$$

式中: $x(t)$ 为沥青随时间变化的粘度; $\dot{x}(t)$ 为 x 随时间的变化率; r, k 为常数。

求解此微分方程,并将 $x(t)$ 的初始值 x_0 代入(2)式可得:

$$x(t) = k/[1 + ((k/x_0) - 1)e^{-rt}] \quad (3)$$

若令 $Lx_0 = k$ 代入(3)式,可得:

$$x(t) = Lx_0/[1 + (L - 1)e^{-rt}] \quad (4)$$

其中模型参数 L 是沥青老化过程中沥青的最大粘度和最小粘度的比值, r 是 L 的增长率,因此这两个参数实现了沥青老化状态和老化速率的定量描述,可以有效地评价沥青老化的进程和行为。

2 试验部分

选择兰炼 AH-90(LAL)、埃索 AH-90(ESSO)、克拉玛依 AH-70(KLM)、中海 AH-90(ZHH)、韩国 SK-110(SK)五种沥青进行室内老化试验,同时从实际路面抽提回收沥青,并测定沥青老化前后的粘度值,采用(4)式非线性微分模型分析沥青室内老化与路面实际老化特性,以及不同老化方法沥青老化行为及机理的差异。

2.1 RTFOT 老化试验

试验采用 RTFOT(163 °C)老化方法,分别对兰炼(LAL)、埃索(ESSO)、克拉玛依(KLM)、中海(ZHH)、韩国(SK)五种沥青进行 85 min、180 min、360 min、480 min、600 min 的老化,不同老化时间的沥青样品 135 °C 粘度列于表 1 中。

表 1 沥青不同老化时间的 135 °C 粘度 / Pa · s

沥青种类	老化时间 / min					
	0	85	180	360	480	600
LAL	0.368	0.523	0.741	1.188	1.468	1.654
ESSO	0.348	0.438	0.556	0.845	1.053	1.246
KLM	0.668	1.050	1.447	2.367	2.814	3.118
ZHH	0.346	0.513	0.733	1.158	1.385	1.574
SK	0.369	0.508	0.677	1.111	1.335	1.550

2.2 60 °C 通风烘箱老化

调查表明,夏炎热气候地区夏季路面温度在 60 °C 左右,而 RTFOT 试验的温度均远高于沥青路面实际所能达到的温度,其老化行为及老化机理是否相同有待进一步研究。为了较为真实地模拟沥青路面在夏季高温天气的热氧老化,专门设计了试验^[14]。将 75 g 沥青样品装入 450 cm² 的浅盘内,置于 60 °C 强制通风烘箱中,分别老化 5 d、10 d、15 d、20 d 模拟沥青路面夏季高温环境对沥青的老化。为了对比老化差异,试验分为两组,一组 60 °C 烘箱老化作用;另一组先将沥青进行 RTFOT(163 °C, 85 min),模拟拌和及施工过程中的老化,再进行上述老化。粘度随老化时间的变化如图 1 所示。

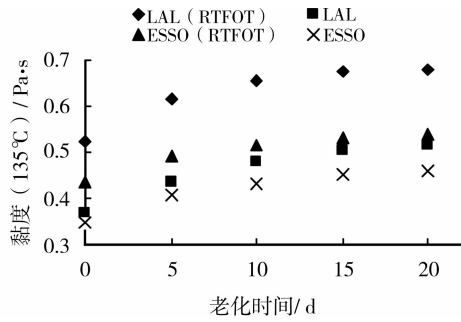


图 1 60 °C 烘箱老化的粘度变化

2.3 路面回收沥青的粘度变化

选取西安市不同使用年限的代表性路段铣刨沥青混合料,采用试验规程^[15]中旋转蒸发器法抽提回收沥青,不同使用年限的路面沥青粘度值如图 2 所示。

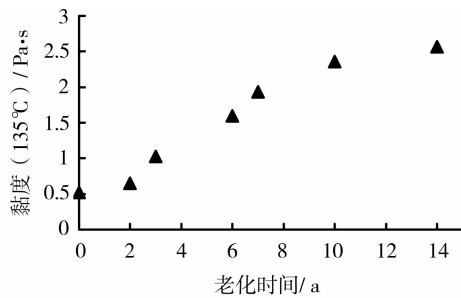


图 2 路面回收沥青的粘度

3 结果分析及讨论

采用数值分析软件 MATLAB 6.5 对试验测定的粘度数据按式(4)进行拟合,曲线如图 3 所示,可得到不同老化方式的非线性动力学参数 L 和 r ,列于表 2 中。

表 2 不同老化方式的非线性模型参数

老化方式	沥青	L	r
RTFOT	LAL	5.284 2	0.005 3/min
	ESSO	5.705 5	0.003 5/min
	KLM	5.116 7	0.006 2/min
	ZHH	5.108 8	0.005 7/min
	SK	5.188 6	0.004 8/min
60 °C 烘箱老化	LAL(RTFOT 后)	1.308 8	0.160 5/d
	ESSO(RTFOT 后)	1.240 3	0.147 2/d
实际路面老化	LAL	1.440 6	0.205 3/d
	ESSO	1.342 5	0.154 8/d
实际路面老化		5.417 6	0.293 9/a

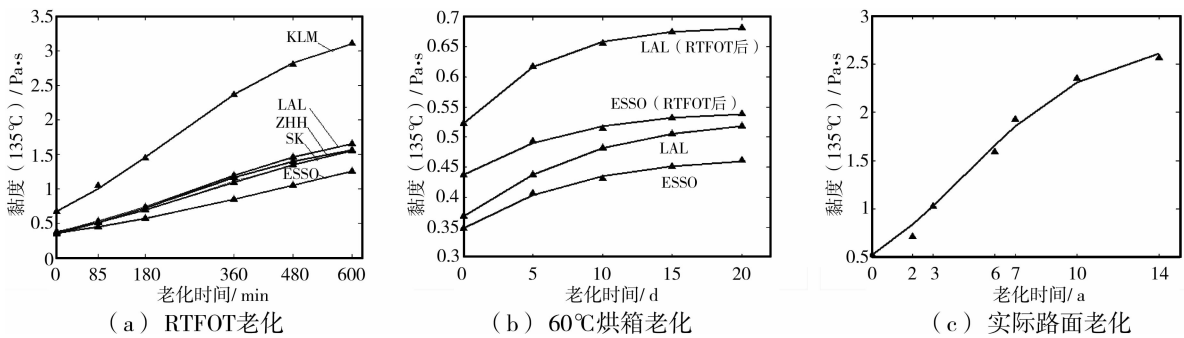


图 3 非线性微分模型拟合曲线

3.1 不同沥青的老化行为分析

由于化学组成和胶体结构不同,不同沥青的老化行为及抗老化性能存在较大差异。由表 2 可知:

1)在 RTFOT 老化过程中, L 值差别不大,即五种沥青极限老化状态的粘度与初始粘度比值较为接近;不同沥青的 r 值大小有显著差别,其中 r 值大小排序为: $r_{\text{ESSO}} < r_{\text{SK}} < r_{\text{LAL}} < r_{\text{ZHH}} < r_{\text{KLM}}$,即由粘度变化表征的 ESSO 的老化速率最小,KLM 的老化速率最大。可见从粘度变化的角度来看,五种沥青的抗老化性能排序依次为: $\text{ESSO} > \text{SK} > \text{LAL} > \text{ZHH} > \text{KLM}$ 。

2)在 60 °C 烘箱老化过程中,无论是原沥青还是

经过 RTFOT 老化的沥青,LAL 对应的 r 值均大于 ESSO 的 r 值,这说明 ESSO 比 LAL 更耐老化,这与 RTFOT 老化一致。对同种沥青而言,RTFOT 后样品对应的 L 值和 r 值均小于原沥青的对应参数值,这是因为经过 RTFOT 后沥青已经达到一定的老化水平,在随后的 60 °C 烘箱老化过程中老化进程较为缓慢。

3.2 老化温度对沥青老化进程的影响

不同的老化方式有不同的老化条件,如 RTFOT 的老化温度为 163 °C,而 60 °C 烘箱老化是模拟夏季高温气候条件下沥青的热氧老化,温度远低于 RTFOT 老化的温度。下面分析温度不同的两

种老化试验方法的老化行为及机理的差异。

表 2 中五种沥青在 RTFOT 老化条件下的 L 值均为 5~6 之间,即沥青老化的极限粘度约为初始粘度的 5 倍;而在 60 °C 烘箱老化过程中 LAL 和 ESSO 两种沥青的 L 值均在 1~1.5 之间,即此老化过程中沥青的极限粘度约为初始粘度的 1~1.5 倍。由此可见,温度较低的 60 °C 烘箱老化与 163 °C 老化存在显著差异,即在不同的温度下沥青都有其极限的老化状态,超过此老化状态的老化效果很难用该温度的老化方法达到。

分析可知,温度是影响化学反应的关键因素,在较低的温度下只有沥青中的双键、苯环支链等相对活泼官能团发生氧化反应,生成醛基和羰基等,当这些基团消耗完毕后,沥青老化接近极限状态;而在较高的温度下,不仅化学反应速率较高,可以发生氧化反应的官能团也较多,甚至存在分子长链的断裂、聚合,而且在低温条件下生成的产物可以进一步氧化成最终产物,如醛基可以进一步氧化生成羧酸。因此,高温条件的极限老化状态远高于低温条件下极限状态的老化程度。

3.3 模拟老化与实际路面老化的关系

沥青在实际路面中的老化状态较为复杂,除热氧老化外,还有紫外线、水等恶劣环境的老化作用。室内模拟老化可以较为精确地控制试验条件,加速老化进程,是评价沥青抗老化性能的常用手段。在此通过比较非线性模型参数讨论模拟老化与实际路面老化之间的关系。

1)由表 2 可知,RTFOT 老化的 L 值与实际路面老化的 L 值较为接近,约为 60 °C 烘箱老化的 4~5 倍,这就说明采用 RTFOT 老化可以达到实际路面的老化程度,而 60 °C 烘箱老化则无法达到其老化程度。这是因为,路面实际老化过程中不仅存在高温气候的热氧老化,而且有光氧老化以及水等综合老化作用,其老化效果远超过 60 °C 烘箱老化的程度,可见单纯采用 60 °C 烘箱老化模拟路面实际老化存在局限性。

2)通过老化后沥青性能指标对比可知,RTFOT 模拟老化与实际路面老化效果存在较好的对应性和等效性,RTFOT 360 min 大约相当于实际路面 6 a 的老化效果^[14]。以实际路面使用的 LAL 沥青为例,RTFOT 老化的 r 值为 0.005 3/min,360 min 的老化状态为 1.908;实际路面老化的 r 值为 0.293 9 a,6 a 的老化状态为 1.763 4,二者的老化效果相当。可见,RTFOT 可以较好地模拟实际路面沥青的长期老化。

4 结 论

1)非线性微分模型可以有效地模拟沥青室内和野外老化进程,模型参数 L 和 r 可以实现对老化状态和老化速率的量化。

2)对同一种老化方式而言,不同沥青的极限老化状态较为接近,但由于抗老化性能的不同,老化速率存在显著差异,几种沥青的老化速率排序为: $r_{\text{ESSO}} < r_{\text{SK}} < r_{\text{LAL}} < r_{\text{ZHH}} < r_{\text{KLM}}$ 。

3)老化温度对老化进程有较大影响,对同一种沥青而言,不同的老化温度有其对应的极限老化状态,RTFOT 老化与 60 °C 烘箱老化存在不同的老化机理,前者的极限老化程度约为后者的 4~5 倍。

4)延时的 RTFOT 老化方法可以模拟实际路面沥青的长期老化,而 60 °C 烘箱老化难以达到实际路面的极限老化状态,其中 RTFOT 老化 6 h 与野外老化 6 a 的老化效果接近。

参考文献:

- [1] KLIEWER J E, ZENG Huayang, VINSON T S. Aging and low-temperature cracking of asphalt concrete mixture [J]. Journal of Cold Regions Engineering, 1996, 10(3): 134-148.
- [2] COLLOP A C, CHOI Y, AIREY D. Effects of pressure and aging in SATS test [J]. Journal of Transportation Engineering, 2007, 133(11): 618-624.
- [3] SHENOY A. Prediction of high temperature rheological properties of aged asphalts from the flow data of the original samples [J]. Construction and Building Materials, 2002, 16: 509-517.
- [4] 吴少鹏, 庞凌, 余剑英, 等. 沥青光氧老化研究进展 [J]. 石油沥青, 2007, 21(2): 1-6.
WU SHAO-PENG, PANG LING, YU JIAN-YING, et al. Research progress on photooxidation aging of asphalt [J]. Petroleum Asphalt, 2007, 21(2): 1-6.
- [5] WALUBITA L F, MARTIN A E, GLOVER C, et al. Fatigue characterization of HMAC mixtures using mechanistic empirical and calibrated mechanistic approaches including the effects of aging [J]. Asphalt Concrete, 2006: 103-114.
- [6] 董瑞琨, 孙立军. 基于长期自然老化的沥青结合料低温抗裂性指标 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 111-114.
DONG RUI-KUN, SUN LI-JUN. Ant-cracking indices of asphalt with different aging degree at low temperature [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(2): 111-114.
- [7] 田小革, 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.
TIAN XIAO-GE, ZHEN JIAN-LONG, ZHANG

- QISEN. Effect of aging on viscoelastic performance of asphalt binder [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2004, 4 (1): 3-6.
- [8] 张争奇,梁晓莉,李平. 沥青老化性能评价方法[J]. 交通运输工程学报, 2005, 5(1): 1-5.
ZHANG ZHENG-QI, LIANG XIAO-LI, LI PING. Evaluation method of asphalt aging properties [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2005, 5(1): 1-5.
- [9] 李英峰,卢贵武,孙为,等. 石油沥青质缔合体的分子动力学研究[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 25-31.
LI YING-FENG, LU GUI-WU, SUN WEI, et al. Study on the molecular dynamics of petroleum-derived asphalt aggregate[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(4): 25-31.
- [10] 丁国靖,范耀华,汪新平. 道路沥青吸氧老化性能的研究(1)[J]. 石油炼制, 1990, (5): 42-48.
DING GUO-JING, FAN YAO-HUA, WANG XIN-PING. Durability of paving asphalt by absorption of oxygen(1)[J]. Petroleum Refining, 1990, (5): 42-48.
- [11] 闫锋,王海彦,廖克俭. 高等级道路沥青老化动力学研究[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(6): 56-59.
- YAN FENG, WANG HAI-YAN, LIAO KE-JIAN. Study on aging kinetics of high grade road asphalt[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32(6): 56-59.
- [12] PETERSEN J C. Asphalt oxidation-an overview including a new model for oxidation proposing that physicochemical factors dominate the oxidation kinetics [J]. Fuel Sci. and Technol., 1993, 11 (1) 57-87.
- [13] GARRICK N W. Nonlinear differential equation for modeling asphalt aging[J]. Journal of Materials of in Civil Engineering, 1995, 7(4): 265-268.
- [14] 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.
LI PEI-LONG, ZHANG ZHENG-QI, WANG BING-GANG, et al. Experimental research on thermo-oxidative aging for simulation of pavement asphalt aging [J]. Journal of Zhengzhou University: Engineering Science, 2008, 29(1): 119-123.
- [15] 交通部 JTJ 052-2000. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S]. 北京:人民交通出版社, 2000.

(编辑 陈蓉)

(上接第 48 页)

- [8] 丁述理,贾东亮. 未确知测度模型在膨胀土判别分类中的应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 29(3): 861-863.
DING SHU-LI, JIA DONG-LIANG. Application of unascertained measure model in identification and classification of expansive soils[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2007, 29(3): 861-863.
- [9] 文畅平. 潭邵高速公路膨胀土的判别实践[J]. 重庆建筑大学学报, 2007, 29(6): 70-74.
WEN CHANG-PING. The practice of expansive soil judgment in xiangtan-shaoyang expressway[J]. Journal of Chongqing Jianshu University, 2007, 29(6): 70-74.
- [10] 马文涛. 支持向量机在膨胀土分类中的应用[J]. 岩土力学, 2005, 26(11): 1790-1792.
MA WEN-TAO. Application of support vector machine to classification of expansive soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2005, 26(11): 1790-1792.
- [11] GUNN S R. Support Vector machines for classification and regression [R]. Southampton: University of Southampton, 1997.
- [12] Vapnik V. 张学工(译), 统计学习理论的本质[M]. 北京:清华大学出版社, 2000.
Vapnik V. (Writer) ZHANG Xue-gong (Translator), The nature of statistical learning theory [M]. Beijing: Tsinghua university press 2004.
- [13] BURGE C J C. A tutorial on support vector machines for pattern recognition [J]. Data Mining and Knowledge. Discovery, 1998. (2): 121-167.
- [14] ENGINE AV. Selecting of the optimal feature subset and kernel parameters in digital modulation classification by using genetics algorithm- support vector machine [J]. Expert Systems with Application, 2009, 36(1): 1391-1402.
- [15] HSU Ch W, LIN CH J. A comparison of methods for multi-class support vector machines [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 2002, 13(3): 415-442.
- [16] ZHANG L, JACK L B, NANDI A K. Fault detection using genetic programming [J]. Mechanical System and Signal Processing, 2005, 19(2): 271-289.
- [17] 雷英杰,张善文,李续武,等. Matlab 遗传算法工具箱及应用[M]. 西安:西安电子科技大学出版社, 2005.
LEI YING-JIE, ZHANG SHAN-WEN, LI XU-WU, et al. Matlab genetic algorithm toolbox and its application [M]. Xi'an: Xidian University Press, 2005.

(编辑 胡玲)