

基于相变材料的调温沥青路面应用研究进展

林飞鹏¹, 金 娇^{1,2}, 郑健龙^{1,2}, 史 斌¹, 黄存波¹, 任天钰¹

(1. 长沙理工大学交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)
(2. 特殊环境道路工程湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)



金 娇

摘 要: 相变材料(PCMs)由于其独特的储能特性,已广泛应用于工业、建筑等领域,是一种可以用于道路工程领域中的新型材料,具有良好的应用前景。在总结近几年国内外相关研究的基础上,对相变储能材料在调温沥青路面方面的应用研究进行了概述。介绍了共晶系相变材料与定形相变材料的基本概念,进行了基于相变材料的路表温度模型调温机理分析,重点阐述相变材料掺入沥青混合料的方式,对该研究领域的一些现存问题进行了探讨。并提出了适用于沥青路面的相变材料的性能要求与标准,展望了相变调温沥青路面发展趋势和应用前景。

关键词: 相变材料; 定形相变复合材料; 相变温度; 调温沥青路面; 路用性能

中图分类号: U416.217 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)06-0467-06

Review on Application and Research in Temperature-Adjusting Asphalt Pavements Based on Phase Change Materials

LIN Feipeng¹, JIN Jiao^{1,2}, ZHENG Jianlong^{1,2}, SHI Bin¹, HUANG Cunbo¹, REN Tianzeng¹

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(2. Key Laboratory of Special Environment Road Engineering of Hunan Province, Changsha 410114, China)

Abstract: Phase change materials (PCMs) has been widely used in industry, construction and other fields due to its unique energy storage performance, and has a good application prospect in road engineering. This paper summarized the application research development of phase change materials in temperature-adjusting asphalt pavements based on domestic and international references. The basic concepts of eutectic PCMs and form-stable PCMs were introduced, the temperature-adjusting mechanism of pavements surface temperature model based on PCMs was analyzed, the methods of asphalt mixtures mixing with PCMs were expounded emphatically, and some existing problems in this research fields were discussed. Then the performance requirements and standards of PCMs suitable for asphalt pavements field were proposed, also the future research direction and the prospective were pointed out.

Key words: phase change materials; form-stable composite PCMs; phase change temperature; temperature-adjusting asphalt pavements; pavement performance

1 前 言

沥青路面由于其舒适平整、维修方便、开放交通早等特性,广泛应用于城市道路和公路干线,成为目前我国铺筑面积最多的一种高等级路面,我国现有13万公

里高速公路中,90%以上是沥青路面。然而沥青作为一种温度敏感性材料,其夏季路表温度高达70~80℃^[1],在行车荷载作用下极易形成车辙、拥包等病害,严重影响行车舒适性与安全性;城市沥青路面由于吸收太阳辐射,影响周围热环境,还加剧城市“热岛效应”^[2],致使城市中心气温普遍高于周边郊区气温。

目前抵抗沥青路面车辙的方法主要有两种,一种是通过改性沥青、改善级配等方法“被动”提高沥青混合料的高温稳定性,另一种是通过反射涂层、热阻材料、透水路面等方式“主动”降低路表温度,形成“凉爽路面(cool pavements)”。截止2009年,日本“凉爽路面”已

收稿日期: 2017-01-12

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目-优秀青年项目(16B007)

第一作者: 林飞鹏,男,1992年生,硕士研究生

通讯作者: 金 娇,女,1988年生,博士,讲师,Email:

jinjiao@csust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.06.11

超过 80 万 m^2 ，且每年以超过 27 万 m^2 的速率增加^[3]。而前者工程实例证明无法彻底解决沥青路面车辙问题，研究的重点则在于如何降低路表温度和开发相应的储放热技术^[4]。最初提出“凉爽路面”是为了缓解城市“热岛效应”，“凉爽路面”可以在现有的路面技术基础上，通过材料改性、新颖设计、引进新材料等方式实现^[5-7]。

相变储能材料 (Phase Change Materials, PCMs) 是一种通过物态变化进行吸热 (放热) 的材料，相变储能是基于相变材料的一种高新储能技术，具有储能密度大、输出温度和能量稳定等优点，可调节能量转换利用在时间和空间上的矛盾^[8]。近年来国内外学者开始逐渐将相变材料应用于沥青路面，构筑调温沥青路面，通过控制沥青混凝土路面温度场，减少沥青路面病害。本文综述了相变材料在调温沥青路面的应用研究进展及现存问题，重点阐述相变材料掺入沥青混合料的方式，并提出沥青路面用相变材料的主要性能要求与标准。

2 相变材料概述

相变储能作为热能存储的分支，又被称为潜热储能。不同于利用材料固有热容进行的显热储能，是利用材料在物态变化时吸收 (放出) 大量潜热而进行的储能方式，在储能领域中占据极其重要的地位。

2.1 相变材料分类

相变材料按其化学成分分为 3 类：无机类、有机类以及低共熔物，无机类相变储能材料包括熔融盐、结晶水合盐、金属合金等；常用的有机类相变材料有烷烃、石蜡、脂肪酸和醇类等^[9]。几乎所有的无机水合盐类相变材料都存在明显的过冷和相分离现象，而有机相变材料过冷度较低，对储热实际应用影响不大，应用较广^[10]。

2.2 相变材料热学性质与稳定性

相变温度和相变焓是评价相变材料热物性质的重要指标，差式扫描量热法 (DSC) 通过保持系统温度平衡，改变输入能量使得测试相变过程的温差变为测试能量差成为可能。热效应峰前半沿速率变化最大处切线与基线交点即为相变温度，曲线与基线的积分所得面积即为相变焓 (图 1)。鉴于大多数 PCMs 的低热导率，延长了储能周期，国内外学者提出掺入高电导率的石墨颗粒或纤维材料以增强 PCMs 的导热性^[11,12]。

热学稳定性是评价相变材料的另一项重要标准，通过其在重复相变后其热物性变化差异表征。许多研究人员进行了热循环试验以检查 PCMs 的稳定性^[13,14]，结果显示有机 PCMs 往往比无机 PCM 具有更好的热稳定性。

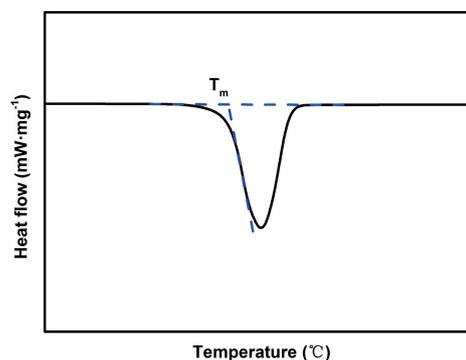


图 1 相变材料的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of the PCMs

2.3 共晶系相变材料

PCMs 的实际应用中，其相变温度是制约材料选择的一个重要因素，国内外学者依据热力学理论，对二元共晶体系的相变焓及相变温度进行分析。在单元相变材料 A 中加入 B，其相变温度逐渐下降，在 C 点处，两相同时结晶 (图 2)。最终以共晶点比例混合的共晶相变材料与单元相变材料的相变性能一致，具有确定的单一相变温度与相变焓^[15]，这为制备具有合适相变温度及相变焓的多元体系相变材料提供了理论基础。

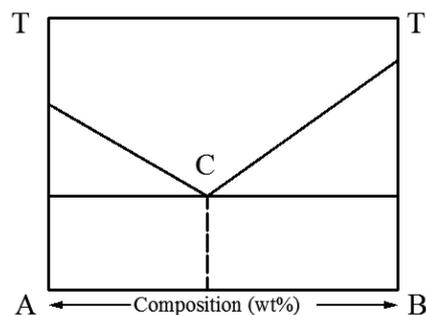


图 2 二元共晶系相图

Fig. 2 Phase diagram of binary eutectic system

2.4 定形相变材料

相变材料虽有诸多优点，但考虑到其在相变过程中的物态变化可能会出现液态，极容易泄露，目前建筑行业用相变材料多采用一定的封装技术，形成定形相变材料，微观呈现固—液相变形态，宏观上呈现固—固相变，以保证复合材料的热稳定性和耐久性。定形相变材料一般由载体基质和相变材料组成，载体基质多为聚合物或无机多孔材料，其中高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物等聚合物与石蜡、脂肪酸等有机相变材料在组成、性质具有相似性，故而有非常好的相容性，可形成形状稳定的复合相变材

料^[16-18]。而无机多孔材料则是利用表面张力来防止熔融的相变材料泄露^[19-22]，其定形复合相变材料微观结构如图3所示^[23]。

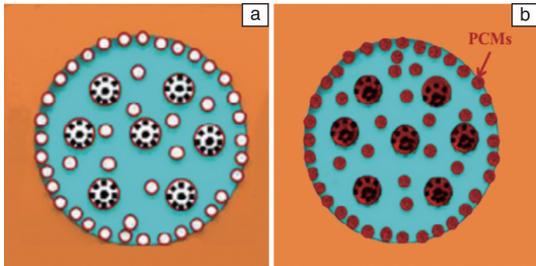


图3 矿物基定形相变材料结构示意图^[23]：(a)硅藻土多孔结构；(b)相变材料填充孔结构

Fig. 3 Structure illustration of mineral-based form-stable phase change material^[23]：(a) porous structure of diatomite；(b) pores filled with PCMs

3 路表温度模型与降温机理

许多学者对路表最高温度进行模型研究^[24,25]，认为其是空气温度、纬度、太阳辐射和其他经验系数的函数，但未考虑路面本身的热学性质。Qin^[26]提出了路表最高温度 T_{smax} 的理论模型，如下式(1)：

$$T_{smax} = \Gamma \frac{(1-R) I_0}{P\sqrt{\omega}} + T_0 \quad (1)$$

其中： Γ —与净辐射中热传导所占的百分比相关的拟合常数；

R —太阳辐射反射率；

I_0 —日中太阳辐射量；

P —路面热阻，等于 $\sqrt{k\rho c}$ ， k 、 c 、 ρ 分别为路面热导率、热容、密度；

ω —角频率常数， $2\pi/(24 \times 3600)$ rad；

T_0 —回归常数。

根据上述模型理论，通过改变材料的热学性质就成为路面调温的一种途径。Gui等^[27]发现当热容值从 $1.40 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ 增大至 $2.80 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ，路表平均最高温度降低约 3°C 。Karlessi等^[28]在砖表面涂红外反射颜料和纳米相变材料，比较表面最高温度，结果表明掺相变材料试件相比对照组试件温度降低 $3 \sim 8^\circ\text{C}$ 。掺入PCMs的路面具有显著高于传统路面的热容，因此具有更大的热阻，白天以潜热形式吸收路表能量，夜晚释放热量以降低路表温度梯度。

4 基于相变材料的调温沥青路面

相变材料具有温度控制功能，热能以潜热方式储存，保持系统温度恒定。Chen等^[29]提出制备相变材料

仿生沥青混凝土，随着吸收太阳能，路表温度上升，达到相变温度后基本保持不变，相比常规路面，其路表最高温度较低(图4)，继而保证沥青路面高温稳定性，对于城市热岛效应也可起到缓解作用。

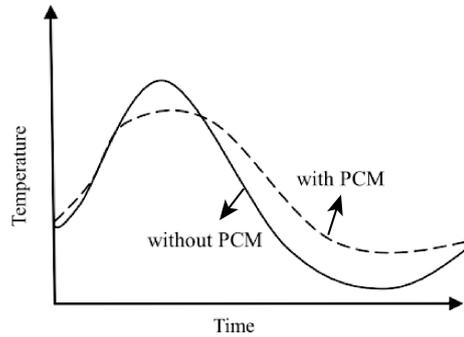


图4 相变沥青路面降温模型^[29]

Fig. 4 Temperature cooling model of asphalt pavement with PCMs^[29]

4.1 相变沥青

研究者将相变材料以剪切的形式直接掺入沥青，探究相变改性沥青的热力学性能，探讨相变调温路面的可行性。曹长斌^[30]与胡曙光^[31,32]将不同质量比例的聚乙二醇(PEG)掺入熔融基质沥青中，恒温低速搅拌后制备相变沥青，相变沥青的温度敏感性较基质沥青明显减小，高温稳定性得到改善，但对延度等低温性能不利。Bian等^[33]将肉豆蔻酸和棕榈酸等相变材料直接掺入沥青，也发现相变材料直接掺入对于沥青的三大指标影响显著。武汉理工大学万路^[34]研究了不同种类不同掺量的相变材料对沥青胶浆流变性能的影响，相变材料的加入会降低沥青的粘度。在相变温度以前，相变材料的掺量越大，沥青胶浆的复数模量也越大；当温度高于相变温度时，相变材料的掺量越大，沥青胶浆的复数模量越小。掺相变材料的沥青胶浆车辙因子在达到相变温度后有小幅度的降低，说明相变材料在发生相变后会对沥青的抗车辙性能有所影响。

考虑相变材料的直接掺入对沥青的影响，包括两个方面：相变材料本身对沥青组分的影响以及温度调控机制对沥青流变性能的影响。相变材料(含多种饱和酸和不饱和酸)使沥青饱和分含量增大，而饱和分含量的增加则会减小沥青稠度，导致针入度增大、延度降低。软化点测试中，由于相变材料吸热后由固态转为液态，内部储存了大量热能，使沥青在相同温度下表现得更加柔软，故而软化点有所降低，抗变形能力降低。相变材料与沥青的直接复合还同时破坏了沥青的连续性，低掺量相变材料在低于相变温度时在沥青中呈“孤岛分布”状态^[35]。

4.2 相变沥青混合物与相变路面

相变材料的直接掺入对沥青性能影响显著, 如何将相变材料合理地掺入沥青混合物就是研究的重点。定形相变复合材料微观呈现固—液相变形态, 宏观上呈现

固—固相变, 采用封装技术防止材料的泄漏, 将其以等体积替代矿粉或细集料制备相变沥青混合物以求达到调温效果的同时保证混合物的路用性能。目前沥青路面用定形相变复合材料制备方法与性能评价列于表 1。

表 1 沥青路面用定形相变复合材料制备方法与性能

Table 1 Preparation technology and property of form-stable composite PCMs for temperature-adjusting asphalt mixtures

Preparation technology of composite PCMs	PCMs	Carrier matrix	Phase change temperature/°C	Enthalpy/J·g ⁻¹	Thermal performance
Vacuum import	Palmitic acid	Diatomite	59.1	97.74	The maximum temperature difference of the latent heat asphalt mixture and conventional mixtures was 7.6 °C ^[36]
	PEG4000	Ceramsite	53.8	125.1	The asphalt mixture with PCM embedded has significantly higher heat capacity than conventional pavements and can reduce the temperature by 8 to 10 °C ^[35]
	Paraffin	Expanded graphite	40~50	150	The temperature of the sample with PCM is about 2 °C lower than the control sample in average ^[37]
Sol-gel process	n-tetradecane-type paraffin waxes	SiO ₂	2~5	107~118	Delay the decrease in surface temperature ^[38]
	PEG	Silica gels(SiO ₂)	43.2~43.7	38.5~120.9	Reduce of the surface temperature by 4 °C compared to the control sample ^[39]

除制备相变改性沥青和定形复合材料以用于沥青路面外, 万路^[34]制备出水泥石青复合式混凝土, 该型结构是通过将含相变材料的水泥胶浆以自流平灌注至大空隙沥青混凝土中, 结果表明其路表温度与常规密级配沥青混凝土相比可降低 10 °C 左右, 并保持良好的水稳定性和强度。国外也曾将 PCMs 装入钢管后埋设于路面中, 但由于沥青路面导热性较低, 调温效果仅限于局部, 无法作用于整个结构层, 也未进行路面抗压强度与耐磨性等路用性能测试^[40]。

整体上看, 上述研究对相变沥青路面进行了富有成效的探索, PCMs 对于沥青路面调温具有显著效果, 但仍存在较多问题。对于沥青路面用相变材料的选择考虑不足, 多侧重于相变温度, 较少考虑高温失效及热循环稳定性; 材料选择多为单元相变材料, 极少采用多元共晶相变材料; 对相变沥青混合物整体路用性能评价不足, 并未建立调温效果与路面病害衰减的相关关系。

4.3 路用 PCMs 的性能要求与标准

不同于建筑用相变材料的应用, 调温沥青路面的使用环境对相变材料的选择提出了更高的要求 and 标准, 沥青路面用相变材料应具备以下标准: ①合适的相变温度, 所选相变材料的相变温度需与对应的沥青软化点和夏季路表最高温度相匹配; ②高潜热值, 相变材料的掺入对沥青路面的路用性能影响显著, 掺入量越高, 性能

下降越大^[34-36,38], 故采用高潜热值的相变材料可在保证路用性能的前提下最大程度地提高降温效果; ③耐热性, 该条件是限制沥青路面用相变材料的最主要因素, 由于热拌沥青混合物要经历高温拌合, 应保证选用的相变材料在经过高温拌合后热失重率较低, 且其物热性能不发生较大变化; ④热稳定性良好, 夏季沥青路面每天的升降温均会导致相变材料的物态变化, 材料在经过重复性的相变后性能衰减应较小; ⑤良好的导热性, 所选相变材料要有较大的密度、比热容和导热系数(如上式(1)), 利于路面结构中降温、热量传递与存储。

4.4 材料选择

根据上述性能要求, 一些相变温度合适的储热材料的物热性数据列于表 2^[35]。

由表 2 可以看出 PEG 类相变材料失重起始温度较低, 但失重速率最大点温度均大于 150 °C, 并且其质量变化率均在 5% 以下。脂肪酸类相变材料失重起始点虽然较高, 均大于 200 °C, 但质量变化率均大于 70%, 说明经过一个高温循环后, PEG 类相变材料质量损失较小, 而脂肪酸类质量损失了大部分^[35]。对于石蜡类相变材料, 虽然具有合适的相变温度, 但考虑到沥青中高含蜡量对路面的高温稳定性和低温抗裂性均有不利影响, 不宜采用。综合考虑质量损失与路用性能两个方面, PEG 类相变材料更适合用于调温沥青路面。

表2 一些相变温度合适的储热材料的物热性^[35]Table 2 The physical and thermal properties of some PCMs with suitable phase change temperature^[35]

PCMs	Phase change temperature/°C	Enthalpy/J·g ⁻¹	Starting temperature of mass loss/°C	Terminal temperature of mass loss/°C	Temperature of the fastest mass loss/°C	Mass loss/%
PEG4000	60.4	167.6	69.9	246.3	150.3	2.065
PEG10000	60.9	166.3	78.6	298.7	188.8	4.577
PEG20000	60.4	160.1	74.7	191.7	162.8	1.476
Myristic acid	49~51	141.5	215.5	258.8	250.9	80.045
Stearic acid	69.6	201.8	257.4	297.9	290.9	72.347
Palmitic acid	60.9	164.8	245.6	281.7	275.3	73.667
Paraffin (C ₂₂ ~C ₄₅) ^[41]	58~60	189	-	-	-	-

5 结 语

国内外许多研究已论证了相变储能材料在建筑行业的可行性,但基于相变材料的调温沥青路面在以下方面仍有较大研发空间,进而开发出成本低廉、性能优异的环境友好型沥青路面。

(1) 沥青路面的使用环境限制了相变材料的选择,除直接采用已有的单元相变材料进行对比筛选外,可基于共晶相变理论探讨多元体系相变材料的制备。

(2) 基于相变材料的调温沥青混合料在沥青路面面层结构的布置形式及结构组合方面有待探索。

(3) 复合相变材料掺入沥青混合料的方式有待进一步的实验论证,采用定形相变材料替代细集料掺入时需要充分考虑替代粒径、替代量、拌合温度等,相变调温沥青路面的设计方法和评价标准也尚待研究。

(4) 基于相变材料的调温沥青路面的耐久性、相容性、强度等路用性能等有待进一步验证。

参考文献 References

- [1] Stathopoulou M, Symnefa A, Cartalis C, et al. *International Journal of Sustainable Energy* [J], 2009, 28 (1-3): 59-76.
- [2] Gopalakrishnan K, Steyn W, Harvey J. *Climate Change, Energy, Sustainability and Pavements* [M]. New York: Springer, 2014.
- [3] Santamouris M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2013, 26: 224-240.
- [4] Tran N, Powell B, Marks H, et al. *Journal of the Transportation Research Board* [J], 2009 (2098): 124-130.
- [5] Santamouris M. *Energy and Buildings* [J], 2015, 91: 43-56.
- [6] Li H, Harvey J T, Holland T J, et al. *Environmental Research Letters* [J], 2013, 8 (1): 015023.
- [7] Pomerantz M, Akbari H, Chen A, et al. *Paving Materials for Heat Island Mitigation* [R]. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Lab, 1997.
- [8] Zhang Renyuan (张仁元). *Phase Change Materials and Phase Change Energy Storage Technology* (相变材料与相变储能技术) [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [9] Rathod M K, Banerjee J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2013, 18: 246-258.
- [10] Hasnain S M. *Energy Conversion and Management* [J], 1998, 39 (11): 1127-1138.
- [11] Bugaje I M. *International Journal of Energy Research* [J], 1997, 21 (9): 759-766.
- [12] Fukai J, Hamada Y, Morozumi Y, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2003, 46 (23): 4513-4525.
- [13] Ting K C, Giannakakos P N, Gilbert S G. *Solar Energy* [J], 1987, 39 (2): 79-85.
- [14] Sharma A, Sharma S D, Buddhi D. *Energy Conversion and Management* [J], 2002, 43 (14): 1923-1930.
- [15] Zhang Yinping (张寅平), Su Yuehong (苏跃红), Ge Xinshi (葛新石). *Journal of China University of Science & Technology* (中国科学技术大学学报) [J], 1995 (4): 474-478.
- [16] Feldman D, Shapiro M M. *Polymer Engineering & Science* [J], 1985, 25 (7): 406-411.
- [17] Kenisarin M M, Kenisarina K M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2012, 16 (4): 1999-2040.
- [18] Zhang Y P, Lin K P, Yang R, et al. *Energy and Buildings* [J], 2006, 38 (10): 1262-1269.
- [19] Karaman S, Karaipekli A, Sari A, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2011, 95 (7): 1647-1653.
- [20] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K. *Energy Sources* [J], 2009, 31 (10): 814-823.
- [21] Sari A, Karaipekli A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2009, 93 (5): 571-576.
- [22] Sari A, Alkan C, Karaipekli A. *Applied Energy* [J], 2010, 87 (5): 1529-1534.
- [23] Qian T, Li J, Min X, et al. *Energy Conversion & Management* [J], 2015, 98: 34-45.
- [24] Solaimanian M, Kennedy T W. *Transportation Research Record* [J], 1993.
- [25] Diefenderfer B, Al-Qadi I. *Journal of Transportation Engineering*

- [J], 2006, 132 (2): 162-167.
- [26] Qin Y. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2015, 52: 445-459.
- [27] Gui J, Phelan P E, Kaloush K E, et al. *Journal of Materials in Civil Engineering* [J], 2007, 19 (8): 683-690.
- [28] Karlessi T, Santamouris M, Apostolakis K, et al. *Solar Energy* [J], 2009, 83 (4): 538-551.
- [29] Chen M, Xu G, Wu S, et al. High-Temperature Hazards and Prevention Measurements for Asphalt Pavement [C] // *I Series of Proceedings of International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering (MACE)*. Wuhan: IEEE, 2010: 1341-1344.
- [30] Cao Changbin (曹长斌), Luo Yangming (罗阳明), Zhu Hongzhou (朱洪洲), et al. *New Chemical Materials (化工新型材料)* [J], 2013, (04): 137-139.
- [31] Hu Shuguang (胡曙光), Ding Qingjun (丁庆军), Li Qian (李潜). China, CN101333094 [P]. 2008-12-31.
- [32] Hu Shuguang (胡曙光), Li Qian (李潜), Huang Shaolong (黄绍龙), et al. *Highway (公路)* [J], 2009, 07: 291-295.
- [33] Bian X, Tan Y Q, Lv J F, et al. *Advanced Engineering Forum* [J], 2012, 5: 322-327.
- [34] Wan Lu (万路). *Dissertation for Master (硕士论文)*. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [35] Bian Xin (边鑫). *Dissertation for Master (硕士论文)*. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [36] Tan Yiqiu (谭忆秋), Bian Xin (边鑫), Shan Liyan (单丽岩), et al. *Journal of Building Materials (建筑材料学报)* [J], 2013, 16 (2): 354-359.
- [37] Chen M Z, Hong J, Wu S P, et al. *Advanced Materials Research* [J], 2011, 219-220: 1375-1378.
- [38] Cocu X, Nicaise D, Rachidi S. The Use of Phase Change Materials to Delay Pavement Freezing [C] // *PIARC. Proceedings of XIII International Winter Road Congress*. Quebec, Canada: 2010: 1-13.
- [39] Li Jingruo (李菁若). *Dissertation for Master (硕士论文)* [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2013.
- [40] Sharifi N P, Sakulich A. Application of Phase Change Materials in Structures and Pavements [C] // *Proceedings of the 2nd International Workshop on Design in Civil and Environmental Engineering*. Worcester Massachusetts, USA: DCEE, 2013: 28-29.
- [41] Zalba B, Marín J M, Cabeza L F, et al. *Applied Thermal Engineering* [J], 2003, 23 (3): 251-283.

(编辑 惠琼)