

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2021.05.002

沥青老化过程中流变和化学性质的联系

赵可成¹, 王予红², 杨震¹

(1. 浙江交通集团股份有限公司, 浙江 杭州 310051; 2. 香港理工大学, 香港 999077)

摘要: 沥青化学性能和物理性能的关联常被应用于预测沥青长期老化后沥青流变性质的下降, 以判断其剩余工程性能, 但由于沥青的来源不同、老化的环境不同等因素, 目前没有一个普适的关联模型。为了解决该问题, 基于6种不同原产地的基质沥青, 采用了旋转薄膜烘箱、压力老化釜及高压氧化釜3种装置进行室内老化, 模拟不同温度和氧气压力条件下沥青的物理化学变化, 并尝试建立沥青流变性质和化学性质的联系。针对基质沥青和其不同老化状态下的56个沥青样品, 通过动态剪切流变仪、傅立叶变换红外光谱分析仪、沥青化学组分分析法和分子凝胶色谱仪, 分析了沥青在长期老化过程中流变性质和3类化学性质: 含氧官能团、四组分成份和相对分子含量的变化规律。通过遗传算法和符号回归方法, 探索了 R 值及 ω_c 和不同化学性质的相关关系。结果表明: 在沥青长期老化的过程中, 沥青的关键流变特性参数流变指数 R 值呈有规律的上升, 交叉频率 ω_c 呈规律的下降; 醛酮和亚砷产物的生成、环烷芳烃成分向沥青质成分的转换以及相对大分子含量的增加是改变沥青流变参数的主要驱动力; R 值及 ω_c 可以和两类及三类化学性质进行较好的回归拟合, 共提出4项不依赖于沥青种类和老化状态的沥青 R 值及 ω_c 和化学性质关联模型, 对 R 值和 ω_c 的拟合结果相关系数分别达到0.82和0.91以上。

关键词: 道路工程; 关联模型; 遗传算法; 沥青; 老化

中图分类号: TU535

文献标识码: A

文章编号: 1002-0268(2021)05-0010-08

Connection between Rheological and Chemical Properties of Asphalt during Aging

ZHAO Ke-cheng¹, WANG Yu-hong², YANG Zhen¹

(1. Zhejiang Communications Construction Group Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang 310051, China;

2. Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The connection between the chemical and physical properties of asphalt is often used to predict the decrease of asphalt rheological performance and judge the remaining engineering performance. However, due to the different sources of asphalt and aging conditions, there is no universal correlation model to present this relationship. To solve this problem, the indoor aging on 6 kinds of base asphalts from different resources are performed by using 3 devices including rolling thin film oven, pressure aging vessel and high pressure oxidation vessel to simulate the physical and chemical changes of asphalt under different temperatures and oxygen pressures, and try to establish the connection between rheological properties and chemical properties of asphalt. Based on the base asphalt and 56 asphalt samples under different aging conditions, the rheological properties and chemical properties of asphalt (changes of oxygenated functional groups, 4 components and relative molecular content) during long-term aging are analyzed by using dynamic shear rheometer, Fourier-transform infrared spectroscopy, chemical composition analysis and molecular gel chromatography. The relationship of R value and ω_c with different chemical properties is explored by genetic algorithm and symbolic regression method. The result shows that (1) during the long-term aging process of asphalt, the key

收稿日期: 2020-01-03

作者简介: 赵可成(1990-), 男, 浙江杭州人, 博士. (kecheng.zhao@outlook.com)

rheological characteristic parameter of asphalt (the rheological index R) increases regularly, and the crossover frequency ω_c decreases regularly; (2) the formation of aldehydes, ketones and sulfoxides, the conversion of naphthenic aromatics to asphaltenes, and the increase in relative macromolecular content are the main driving factors for changing the rheological parameters of asphalt; (3) R and ω_c can be well fitted with 2 or 3 kinds of chemical properties, and 4 correlation models of R and ω_c with chemical properties that do not depend on the type and aging of asphalt are proposed, and the correlation coefficients of the fitting results are above 0.82 and 0.91 respectively.

Key words: road engineering; relational model; genetic algorithm; asphalt; aging

0 引言

作为黏合剂, 沥青被广泛应用于公路建设尤其是高速公路工程中。无论是天然沥青还是人工炼化得到的石油沥青, 均是由几百种至几千种有机物组成的复杂混合物, 在这些复杂的组分中, 重质油和极性较大的分子容易与大气中的氧气反应, 导致沥青的氧化老化^[1-2]。在沥青路面的长期使用过程中, 老化引起的沥青脆化和沥青混合料耐久性下降是路面破损和开裂等病害产生的主要原因^[3-4], 而在缓慢氧化过程中, 沥青化学性质的变化是沥青硬化的主要驱动力^[5]。从微观到细观, 沥青的化学变化反映下在如下几点: (1) 沥青分子结构 (化学基团) 的变化^[6]; (2) 沥青分子极性的变化和相应沥青组分的转换^[7]; (3) 沥青平均分子量以及分子量分布的变化。

以上化学参数被常用于联系沥青的化学性质和沥青的流变及工程性质, 但是从理论上建立沥青的化学性质和流变性质关联模型相对较困难。目前常见的一类研究方法是利用分子动力学的方法^[8-9], 首先建立沥青分子结构模型, 通过分子模拟的方法, 推导特定化学过程中沥青分子的行为和相应物理性质的变化。另一类研究主要通过沥青的胶体模型来联系沥青的化学-流变性质, 此类研究更关注于沥青分子的微观形貌和微观化学性质^[10-11]。但是由于沥青的复杂化学本质, 以上两种研究方法的应用仍然需要基于大量的假设和近似, 导致结果的准确性下降。

相对的是, 沥青流变-化学性质的现象学关联已经被广泛应用于科学研究中。根据美国公路战略研究计划 (SHRP) 的研究^[12], 沥青主曲线的特征参数流变指数 R 值 (Rheological index, R value) 与沥青的平均数均分子量及沥青的组分比例成正比关系, 同时另一特征参数交叉频率 (Crossover frequency, ω_c) 和沥青的沥青质组分成负相关关系。根据 Christensen-Anderson 模型^[13], 沥青的主曲线可

以通过 R 值和交叉频率描述, 所以 R 值和 ω_c 可以作为连接沥青流变性质和化学性质的桥梁。Peterson^[14] 和 Glover^[15] 的研究表明, 在沥青的长期老化过程中, 沥青的羰基含量和沥青的黏度及 DSR 函数 (DSR function) 有很强的线性相关关系。Kim^[16-17] 和 Bowers^[18] 的研究表明, 沥青老化和再生过程中沥青大分子含量的相对变化可以和沥青的工程性质进行良好的关联。

以上结果表明, 沥青老化过程中的流变性质和特定化学性质呈现较好的线性相关关系, 通过简单的沥青化学性质测试, 可以预测沥青流变性质的衍变, 以代替耗时的主曲线测试。但是是一个共同的问题为以上研究得到的流变-化学关联公式均限定于沥青的种类, 即得到的结果不具有普适性。例如 SHRP 报告中的关联公式只归纳于 SHRP 计划的基质 AAG 沥青和不同程度的老化 AAG 沥青, 并不适用于其他种类的基质沥青。

针对以上问题, 本研究尝试利用遗传算法 (genetic algorithm, GA) 和符号回归 (symbolic regression) 的方法, 来建立统一的沥青化学-流变性质的关联。遗传演算是进化算法的一种, 是基于自然选择理论的一种计算机元启发式算法。简言之, 遗传算法是对问题种群中的候选解 (个体) 进行选择 and 繁殖, 其中繁殖包括交配和突变等运算^[19-20]。随着一系列的选择、交配和突变过程, 新一代个体不断产生, 并逐渐向更高整体适应度的方向发展, 直到满足终止条件为止。遗传算法过程的自动进化本质是搜索过程^[21-22]。不同于传统的参数回归方法, 符号回归是通过定义符号集和运算符, 以使最终得到的程序能尽量符合给定的数据集^[23]。

通过遗传算法和符号回归解决工程问题有着鲜明的优缺点^[20,24]。其优点在于: (1) 完全基于生产或试验数据的基础, 操作简单, 特别适合解决工程和试验数据的经验公式问题; (2) 在足够的演算条件下, 其可以得到相当高精度的关联式, 相对传统

参数经验公式拥有更小的误差；(3) 可以解决一般无法得到函数形式的数据拟合回归；(4) 对于大量自变量和单变量的数据集，可以达到降维的目的。相对的，该方法最大的缺点在于回归函数的最终形式相对较复杂，使用便利性较低。

通过以上研究方法，本研究旨在探究沥青流变性质参数 R 值以及交叉频率 ω_c 和不同类型化学因子的联系公式，以提炼出质量较好的关联公式。研究人员可以通过本研究得到的公式和特定的化学测试结果，进行沥青流变性能的预测。为了保证样品的

代表性，本研究采用了 6 种基质沥青及其不同方法老化沥青共 56 个样品做回归分析，以寻找更高精度和更有普适性的关联式。

1 原材料与试验方法

1.1 沥青材料和老化模拟

本研究共采用 6 种基质沥青：美国公路战略研究计划（SHRP）AAD-1，AAG-1，AAK-1，AAM-1 沥青，壳牌（中国）70# 沥青以及尼纳斯石油公司 50# 沥青。6 种沥青的基本特征如表 1 所示。

表 1 本研究分析的基质沥青基本流变和化学特性

Tab. 1 Rheological and chemical Properties of matrix asphalt analyzed in this study

沥青种类	AAD	AAG	AAK	AAM	Pen. 70	Pen. 50
PG 分级	64 – 28	70 – 10	64 – 22	64 – 16	64 – 22	70 – 16
60℃ 黏度/(Pa · s)	141	18	649	605	437	392
沥青质/%	17. 61	11. 82	25. 73	16. 64	19. 77	22. 31
饱和分/%	26. 42	15. 42	13. 69	20. 60	12. 79	21. 86
极性芳烃/%	29. 35	39. 26	23. 44	27. 26	21. 99	19. 87
环烷芳烃/%	26. 162	33. 51	37. 14	35. 50	45. 45	35. 96

为了模拟沥青不同的老化状态，本研究采用 3 种方法老化沥青。根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》（JTG E20—2011），首先使用旋转薄膜加热法（RTFOT）模拟 6 种沥青的短期老化，老化条件为持续 85 min 的 163 ℃ 旋转薄膜加热。随后将短期老化后的 6 种沥青样品均匀制成 3. 2 mm 的薄膜，并用两种方法模拟其长期老化。第一种为标准模拟沥青长期老化的的压力老化釜（PAV）测试，根据试验规程，将沥青在（100 ± 1）℃ 和

2. 1 MPa 大气压力下进行氧化模拟。所有样品的老化时间分别为 20，40 h 和 60 h，即 1 ~ 3 次标准测试时间。考虑到标准方法采用的温度较高，和实际路面温度偏离过大，第 2 种老化方法为氧化反应釜（Pressure oxidation veseel, POV）老化，采用相对较低的温度（70 ± 0. 5）℃ 和 0. 5 MPa 纯氧压力下进行氧化模拟，模拟的时间从 14 ~ 91 d，每种沥青不等。本研究的所有沥青样品如表 2 所示。

表 2 本研究分析的基质和老化样品

Tab. 2 Matrix and aged samples analyzed in this study

沥青种类	AAD	AAG	AAK	AAM	Pen. 70	Pen. 50
短期老化（RTFOT）/ min	85	85	85	85	85	85
长期老化（PAV）/h	20, 40, 60	20, 40, 60	20, 40, 60	20, 40, 60	20, 40, 60	20, 40, 60
长期老化（POV）/d	14, 21, 28	14, 21, 28	14, 21, 28, 35, 56	14, 21, 28	14, 21, 28, 35, 56, 91	14, 21, 28, 35, 56, 91

注：总样品数量为 56 个。

1.2 沥青流变和化学性质测试

沥青的流变性质通过安东帕 M702 动态流变仪（DSR）进行测试。通过应力控制的震荡测试，在 4，16，28，40，52，64 ℃ 和 0. 1 ~ 10 Hz 频率下，测试沥青的流变性质。由于长期实验室老化导致了沥青样品的严重硬化，所以除了 6 种基质沥青和短期老化沥青在 40 ~ 64 ℃ 时采用 25 mm 平板测试转子和 1 mm 测试间距外，其余样品测试均采用 8 mm 平板测试转子以匹配相应的测试扭矩要求，测试间距为 2 mm，并按照美国 AASHTO 标准 T315—2012 进行。得到的频率扫描结果通过 Williams-Landel-Ferry

（WLF）时温等效模型拟合成主曲线，其中位移因子通过微软 Excel 软件 solver 求解器及最小二乘法求出最优化解确定，参考温度 T_r 为 25 ℃，并得到相应 R 值和交叉频率 ω_c 。

沥青的化学性质通过分别通过傅立叶变换红外光谱（FT-IR），四组分分离（Corbett fraction separation）和分子凝胶色谱（GPC）进行测试。红外光谱的测试通过布鲁克 TENSOR II 红外测试仪进行，所有的样品测试均在全反射（ATR）模式下进行，波长范围为 600 cm^{-1} 至 4 000 cm^{-1} 。为了消除水对样品表面的影响，所有样品在测试前均在 50 ℃

干燥箱中干燥 0.5 h。每个样品均重复测试两次并取平均结果。

沥青四组分的分离依照美国标准 ASTM D4124-11 进行, 每次取 (1 ± 0.05) g 沥青样品进行测试。异辛烷首先用于分离沥青质 (Asphaltene, Asp) 组分, 洗出的沥青质粉末进过多次异辛烷洗涤, 烘干称重。余下的所有洗涤液通过柱色谱继续进行组分分离, 用于洗脱饱和分 (Saturates, Sat)、环烷芳烃 (Naphthene aromatics, NA)、极性芳烃 (Polar aromatics, PA) 的洗涤溶剂分别为庚烷、1:1 的甲苯和甲醇混合液、三氯乙烯。对最终总体回收率在 96% ~ 100% 的结果进行采纳, 对于不在此范围内的样品进行重新测试。所有化学试剂均为 HPLC 级纯度。

分子凝胶色谱测试通过岛津 LC20A 高效液相色谱和 3 根串联的分子凝胶色谱柱 (Waters Styragel HR1, HR3 和 HR4) 进行测试。流动相采用 1 (mL/min) 的四氢呋喃 (THF)。首先通过标准物溶液的测定, 得到保留时间和沥青分子量之间的转换关系。之后进行沥青样品测试, 取 (0.05 ± 0.001) g 样品溶于 10 mL THF 溶液, 振荡混合均匀并通过 $0.02 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。每个样品均重复测试两次并取平均结果。

2 结果与讨论

2.1 沥青老化过程中的流变性质变化

由于不同沥青的流变性质和化学性质变化规律基本相同 (主要在于变化速率不同), 本研究测试结果采用尼纳斯石油公司的 50# 基质沥青在 RTFO 短期老化和 POV 长期老化中的流变行为和化学行为作为示例。沥青老化过程中的主曲线变化如图 1 所示, 如引言部分介绍, 沥青的主曲线可以通过 CA 模型 (式 (1) 和式 (2)), 用 R 值和交叉频率来描述:

$$|G^*(\omega)| = |G_g| |1 + (\omega_c/\omega) \lg 2/R| - R/\lg 2, \quad (1)$$

$$\delta(\omega) = 90/[1 + (\omega/\omega_c) \lg 2/R], \quad (2)$$

式中, G^* 为复合模量; G_g 为玻璃化模量, 通常取 10^9 Pa; δ 为相位角 δ ; ω_c 为交叉频率, 即相位角为 45° 时的角频率; R 值为交叉频率时对数玻璃化模量 (通常为 10^9 Pa) 和对数复合模量的差, 即:

$$R = \lg |G_g| - \lg |G_{\omega_c}|. \quad (3)$$

沥青短期和长期老化过程中 R 值和对数交叉频率的变化如图 2 所示。结果表明, 随着持续的氧化老化, 沥青的交叉频率有规律地减小, 即沥青的特

征松弛时间 ($\tau = 1/\omega_c$) 逐渐增加。同时, 对应交叉频率的 R 值有规律地上升, 说明老化过程中沥青的特征硬度上升。所以, 老化过程中特征松弛时间和特征沥青模量的变化共同改变了沥青的流变性质。

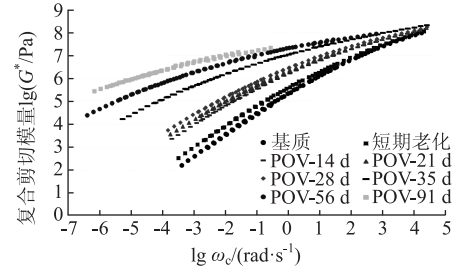


图1 50#沥青主曲线在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 1 Changes of master curves of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

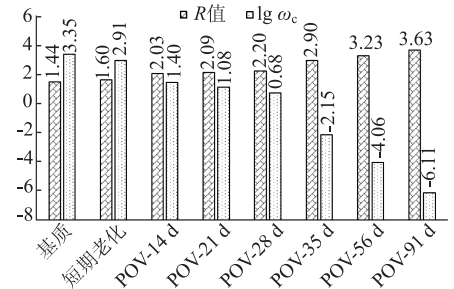


图2 50#沥青 R 值和交叉频率在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 2 Changes of R value and crossover frequency of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

2.2 沥青老化过程中的化学性质变化

以 50# 基质沥青为例, 图 3 展示了沥青老化过程中两个主要含氧官能团羰基 ($C=O$) 和亚磺酰基 ($S=O$) 的变化情况, 图中的峰高以波长在 1460 cm^{-1} 的碳氢伸缩振动峰为基准归一化处理。由图可得, 随着沥青的持续氧化老化产生了一系列醛酮化合物及亚砷化合物, 两类含量官能团的面积总体均呈上升态势, 尤其是在 $1640 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 位置区间的羰基峰。根据 Peterson 的研究^[25], 醛酮化合物和亚砷化合物的产生同时促使了沥青黏度的上升, 在高硫沥青中, 亚砷化合物的含量对沥青的老化硬化尤其起决定作用。本研究定义两个因子作为醛酮生成物和亚砷生成物的相对含量如下, 其中官能团的面积通过两点法^[26]计算得到:

$$\text{Carboyl Products CA} = \text{Area}_{1700 \text{ cm}^{-1}} / \text{Area}_{1460 \text{ cm}^{-1}}, \quad (4)$$

$$\text{Sulfoxide Products SA} = \text{Area}_{1030 \text{ cm}^{-1}} / \text{Area}_{1460 \text{ cm}^{-1}}. \quad (5)$$

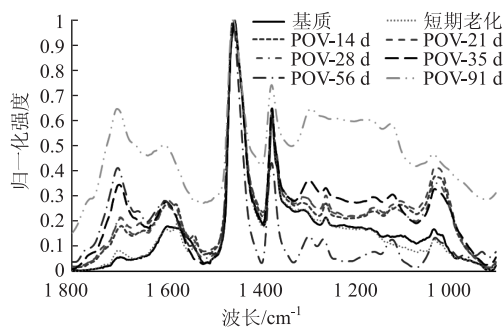


图3 50#沥青红外光谱(900~1800 cm⁻¹)在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 3 Changes of FT-IR spectrum (900 ~ 1800 cm⁻¹) of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

CA 和 SA 随着老化的计算结果如图4所示,结果醛酮官能团相对含量 CA 随着短期老化和长期老化持续上升,且和老化时间的增长基本呈线性关系。而亚砷官能团相对含量 SA 在早期老化过程中迅速上升,在反应釜老化到达14 d后基本稳定,并在之后长期氧化过程中在0.34~0.37之间保持波动。

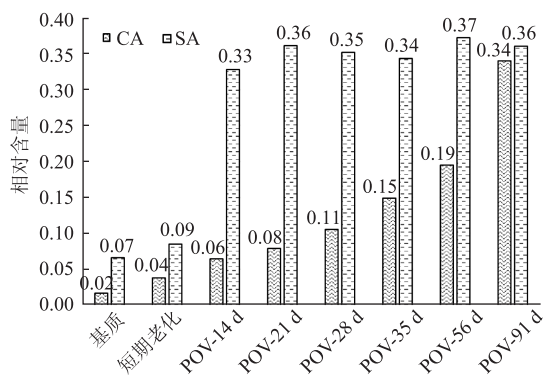


图4 50#沥青含氧官能团相对含量在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 4 Changes of relative content of oxygenated functional groups of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

图5展示了沥青氧化老化过程中四组分的变化。其中,沥青质和环烷芳烃(芳香分)呈现明显的变化规律。沥青质的含量随老化不断增高,从最初的22.31%至短期老化后的26.60%,到最终91 d POV老化后,沥青质的含量已达到50.83%。相对的,环烷芳烃的含量从最初约36%,持续下降到13.41%。沥青从环烷芳烃到沥青质的转换说明随着老化过程,沥青胶体的凝聚体含量不断增加,而分散组分逐渐减少,沥青从溶胶向凝胶体系转变^[2]。相比之下,极性芳烃(胶质)和饱和分的含量则呈现不规则的变化。其中极性芳烃的含量先缓慢上升,

到达28 d POV老化之后又缓慢下降以补充沥青质组分。

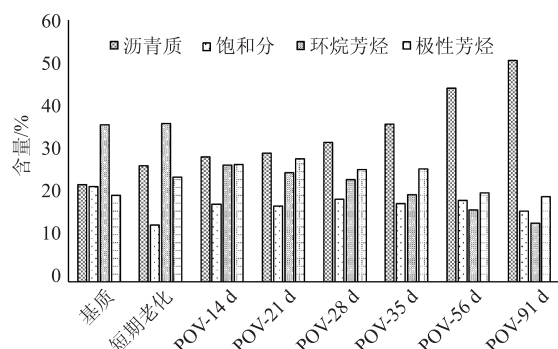


图5 50#沥青四组分在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 5 Changes of 4 components of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

图6展现了沥青氧化老化过程中分子量分布的变化,所有分子凝胶色谱结果均经过归一化以方便比较。如图所示,大分子部分、中分子部分和小分子部分的区分采用了普遍使用的13等分法^[16],即将沥青的分子量分布平均分为13份,取分子量从小到大前4份为小分子部分,中间4份为中分子部分,剩下的5份为大分子部分。但是由于沥青的老化明显增加了最大分子量的位置,对不同沥青均采用此种区分法易导致沥青之间的可比性降低,所以本研究对大中小3个分子部分的划分采用了新的方法,具体如图6和表3所示。表4说明沥青的老化引起了沥青相对大分子部分的增加、相对中尺寸分子和小尺寸分子含量不断降低。

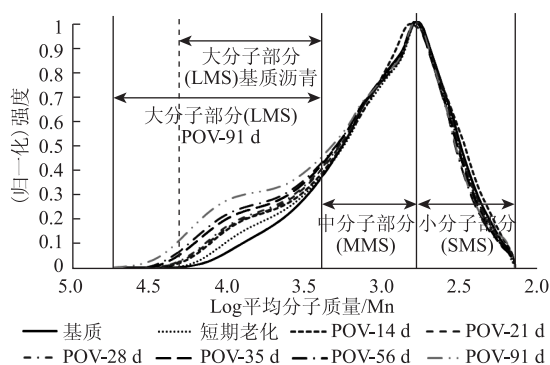


图6 50#沥青的分子量分布在氧化反应釜老化过程中的变化

Fig. 6 Changes of molar weight distribution of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor

2.3 沥青流变参数与化学性质的联系

对沥青的两个流变参数 R 值和交叉频率和3类沥青的化学性质(单类,两类化学性质集合,3类化学性质集合)进行遗传演算联系。本研究采用

表3 小分子、中分子、大分子相对分子量区间的划分方法

Tab. 3 Division Method of relative molecular weight range of SMS, MMS and LMS

	小尺寸分子 部分 (SMS)	中尺寸分子 部分 (MMS)	大尺寸分子 部分 (LMS)
log Mn (基质沥青) =	2.15 - 2.8	2.8 - 3.45	3.45 - 4.25
log Mn (老化沥青) =	2.15 - 2.8	2.8 - 3.45	3.45-Maximum Mn

HeuristicLab[®] 3.3 软件进行遗传运算, 导入数据前, 将 56 个沥青样品的试验结果以随机方式排列。数据

表4 50[#]沥青小分子、中分子、大分子相对含量*在氧化反应釜老化过程中的变化 (单位:%)

Tab. 4 Changes of relative contents of SMS, MMS and LMS of asphalt No. 50 during aging in oxidation reactor (unit:%)

	基质	短期老化	POV-14 d	POV-21 d	POV-28 d	POV-35 d	POV-56 d	POV-91 d
LMS	8.2	10.9	13.6	13.8	14.2	16.0	17.3	20.9
MMS	45.7	44.7	44.1	43.4	43.3	42.9	42.4	41.3
SMS	46.1	44.4	42.3	42.8	42.6	41.1	40.3	37.7

* 相对含量_(SMS, MMS, LMS) = 面积_(SMS, MMS, LMS) / 总面积。

最终演算得到的结果如表 5 所示, 对于最佳相关系数 (R^2) 小于 0.8 的模型结果不予采纳。结果表明, 由于基础数据的离散性较大, 流变指标 R 值或交叉频率和单种化学性质关联均无法获得较好的演算结果, 同时 R 值与 CA/SA + SARA 及 R 值与 CA/SA + L/M/SMS 的数据相关性仍不理想。所以, 选定两组关联体系作为最终的结果模型: (1) R 值/ ω_c 与 SARA + L/M/SMS; (2) R 值/ ω_c 与 CA/SA + SARA + L/M/SMS。

表5 模型的结果筛选

Tab. 5 Selection of model results

相关联的性质	决定系数 R^2	是否 采纳	模型 结果
流变性质与单 种化学性质	$R, \omega_c - CA, SA$	<0.7	否 -
	$R, \omega_c - SARA$		
	$R, \omega_c - L/M/SMS$		
流变性质与两 种化学性质	$R - CA, SA + SARA$	0.724	否 -
	$\omega_c - CA, SA + SARA$	0.828	
	$R - CA, SA + L/M/SMS$	0.727	否 -
	$\omega_c - CA, SA + L/M/SMS$	0.818	
	$R - SARA + L/M/SMS$	0.824	是 式 (6)
	$\omega_c - SARA + L/M/SMS$	0.909	
流变性质与 3 种化学性质	$R - CA, SA + SARA + L/M/SMS$	0.852	是 式 (8)
	$\omega_c - CA, SA + SARA + L/M/SMS$	0.913	

具体的模拟结果如下, R 值和 ω_c 与 SARA + LMS/MMS/SMS 的关联模型分别为:

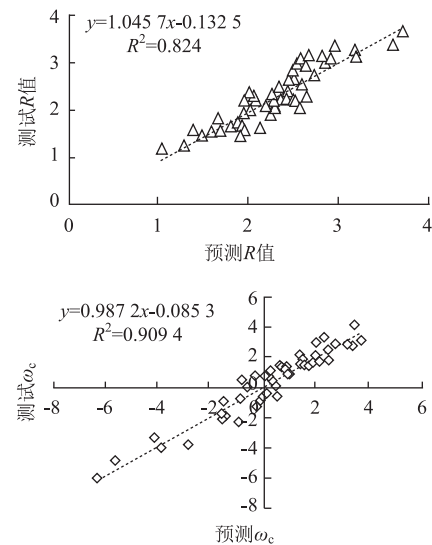
$$R = (-0.337LMS/MMS + 0.405LMS/PA + 0.194LMS/MMS + 0.439LMS/Asp + 0.493Asp/MMS + 0.211LMS +$$

导入之后, 选取前 36 条数据作为训练集 (train set) 以建立模型, 后 20 条为测试集 (test set) 以验证模型准确度。同时为了消除随机影响, 每类运算均运行 30 次, 取最少个体数和最高整体适应度的综合最优结果。具体遗传运算的参数设置如下: 函数集包括 +, -, ×, /, exp 及 lg, 运行最大代数 10 000 代, 最大个体数深度 8, 最大个体树长度 25, 初始种群个数 100, 变异系数 5%。

$$1.076MMS) \times 3.461 - 1.627, \quad (6)$$

$$\omega_c = [0.644Asp \times (-0.316NA + 1.165Asp + 2.158LMS) + 1.749LMS \times Sat + 0.247SMS \times NA + 0.673MMS - 0.306NA] \times (-26.746) + 10.775. \quad (7)$$

实测 R 值、 ω_c 与通过模型 6 和 7 预测值比较见图 7。

图7 实测 R 值、 ω_c 与通过模型 6 和模型 7 预测的 R 值、 ω_c 的比较Fig. 7 Comparison of measured R and ω_c values with predicted R and ω_c values obtained by model 6 and model 7

R 值和 ω_c 与 CA/SA + SARA + LMS/MMS/SMS 的关联模型如式 (8) 和式 (9) 所示。相比式 (6) 和式 (7), 化学因子数目的增加均提高了模型的决

定系数。同时,式(8)和式(9)表明通过遗传演算,原本3类共10种化学因子最终分别被降维至5种(沥青质、环烷芳烃、极性芳烃、大分子含量、小分子含量)和3种(沥青质、羰基含量、小分子含量)。相比传统多因子回归分析中的降维方法如主成分分析法等,遗传演算的优点在于可以避开各个因子间的相互联系。例如在本研究中,沥青分子羰基含量、沥青质含量和大分子相对含量之间有很强的线性关联,难以通过传统的多元回归方式进行拟合。

$$R = [-0.659Asp - 1.557LMS/SMS + 0.0669SMS^2/Asp - (-1.482Asp/SMS - 3.083NA) \times 1.383LMS] / -0.991PA + 1.167, \quad (8)$$

$$\omega_c = [(2.283CA + 1.152Asp^2 + 0.0126SMS) \times -0.356CA + 1.075Asp \times \ln(1.154CA + 1.075Asp) + 1.054Asp - 0.655SMS] \times (-14.855) - 3.293. \quad (9)$$

实测值与通过模型8和9预测值比较见图8。

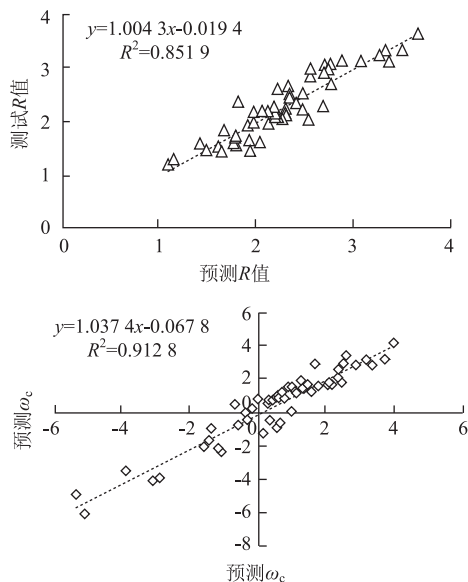


图8 实测 R 值、 ω_c 与通过模型8和模型9预测的 R 值、 ω_c 的比较

Fig.8 Comparison of measured R and ω_c values with predicted R and ω_c values obtained by model 8 and model 9

3 结论

沥青老化过程中的物理和化学性质的现象学关联被广泛应用于预测、分析沥青的工程性质,但是传统方法无法对不同种类沥青建立统一的关联模型。本研究探索了利用遗传算法和符号回归的方法,对大量不同种类、不同老化程度的沥青进行流变性质

和化学性质的相关关系研究。主要结论如下:

(1) 沥青的老化引起流变特征指标 R 值的增大和交叉频率 ω_c 的减小,即提高了沥青的特征硬度和松弛时间。

(2) 沥青的氧化老化伴随着沥青化学性质的规律性变化,如含氧官能团羰基产物和亚磺酰基产物的产生和增加、组分转换导致环烷芳烃含量的下降及沥青质含量的上升,小分子相对含量的减少和大分子相对含量的增加。

(3) 通过遗传演算,沥青的流变参数 R 值和交叉频率可以和两类或两类以上沥青的化学性质进行良好的关联,且不依赖于沥青种类和老化状态。

由于操作简单,不需要理论关联且精确度较高,本研究的研究方法可以进一步:直接建立特定沥青物理性质和化学性质的关联,如特定温度下沥青的黏度/延度和化学性质的联系;应用于沥青原材料的筛选中,只需通过简单的化学测试即可得到沥青的预测工程性质;推广到其他沥青材料工程和沥青路面工程里难以建立函数联系的问题中。

最后,本研究的结论仍是基于有限的沥青种类和数量。在今后的研究中,将继续增加沥青种类如各类高分子改性沥青,并通过增加遗传算法中的函数集类型,提高最大遗传深度和遗传代数等方法,以获得更简洁和精确的关联模型。

参考文献:

References:

- [1] PETERSON J C. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical property, and Durability Relationships, E-C140 [R]. Washington, D. C.: Transportation Research Board, 2009.
- [2] LESUEUR D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 145 (1/2): 42-82.
- [3] 田小草, 郑健龙, 张起森. 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, ZHENG Jian-long, ZHANG Qi-sen. Effect of Aging on Viscoelastic Performance of Asphalt Binder [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2004, 4 (1): 3-6.
- [4] WANG P E Y, WEN Y, ZHAO K, et al. Evolution and Locational Variation of Asphalt Binder Aging in Long-life Hot-mix Asphalt Pavements [J]. Construction and Building Materials, 2014, 68: 172-182.
- [5] GLOVER C J, MARTIN A E, CHOWDHURY A, et al. Evaluation of Binder Aging and its Influence in Aging of Hot Mix Asphalt: Literature Review & Experimental

- Design, FHWA/TX-08/0-6009-1 [R]. College Station: Texas Transportation Institute, 2009.
- [6] XU G, WANG H. Molecular Dynamics Study of Oxidative Aging Effect on Asphalt Binder Properties [J]. Fuel, 2017, 188: 1–10.
- [7] 李宁利, 赵新坡, 孙吉书, 等. 橡胶沥青老化机理研究 [J]. 公路交通科技, 2015, 32 (7): 18–22, 27. LI Ning-li, ZHAO Xin-po, SUN Ji-shu, et al. Study on Aging Mechanism of Rubber-modified Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2015, 32 (7): 18–22, 27.
- [8] 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, 33 (2): 6–13. LIU Ben, SHEN Ju-nan, SHI Peng-cheng. Nano-scale Microscopic Characteristics and Functional Groups of Aged Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33 (2): 6–13.
- [9] 王岚, 张乐, 刘畅. 老化前后沥青与胶粉相容性的分子动力学研究 [J]. 建筑材料学报, 2019, 22 (3): 474–479. WANG Lan, ZHANG Le, LIU Yang. Molecular Dynamics Study on Compatibility of Asphalt and Rubber Powders before and after Aging [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22 (3): 474–479.
- [10] WANG Y, WEN Y, ZHAO K, et al. Connections Between the Rheological and Chemical Properties of Long-term Aged Asphalt Binders [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 27 (9): 04014248.
- [11] 王佳妮, 薛忠军, 谭忆秋. 紫外老化对沥青力学行为及聚集态的影响 [J]. 中国公路学报, 2011, 24 (1): 14–19. WANG Jia-ni, XUE Zhong-jun, TAN Yi-qiu. Influence of Ultraviolet Aging on Mechanical Behavior and Aggregated State of Asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2011, 24 (1): 14–19.
- [12] PETERSON J C, ROBERTSON R E, BRANTHAVER J F, et al. Binder Characterization and Evaluation: Volume 1: Rep, SHRP-A-367 [R]. Washington, D. C.: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1994.
- [13] CHRISTENSEN D W Jr, ANDERSON D A. Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt Cements (with Discussion) [J]. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 1992, 61: 67–116.
- [14] PETERSON J C, HARNSBERGER P M. Asphalt Aging: Dual Oxidation Mechanism and Its Interrelationships with Asphalt Composition and Oxidative Age Hardening [J]. Transportation Research Record, 1998, 1638: 47–55.
- [15] GLOVER C J, DAVISON R R, DOMKE, et al. Development of a New Method for Assessing Asphalt Binder Durability with Field Validation, Report FHWA/TX-03/1872-2 [R]. College Station: Texas Transportation Institute, 2005.
- [16] KIM K W, BURATI J L Jr, PARK J S. Methodology for Defining LMS Portion in Asphalt Chromatogram [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1995, 7 (1): 31–40.
- [17] KIM K W, KIM K, DOH Y S, et al. Estimation of RAP's Binder Viscosity Using GPC without Binder Recovery [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2006, 18 (4): 561–567.
- [18] BOWERS B F, HUANG B, SHU X, et al. Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement Blending Efficiency Through GPC and FTIR [J]. Construction and Building Materials, 2014, 50: 517–523.
- [19] DAVIS L. Handbook of Genetic Algorithms [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1999.
- [20] 马永杰, 云文霞. 遗传算法研究进展 [J]. 计算机应用研究, 2012, 29 (4): 1201–1206, 1210. MA Yong-jie, YUN Wen-xia. Research Progress of Genetic Algorithm [J]. Application Research of Computers, 2012, 29 (4): 1201–1206, 1210.
- [21] 葛继科, 邱玉辉, 吴春明, 等. 遗传算法研究综述 [J]. 计算机应用研究, 2008 (10): 2911–2916. GE Ji-ke, QIU Yu-hui, WU Chun-ming, et al. Summary of Genetic Algorithms Research [J]. Application Research of Computers, 2008 (10): 2911–2916.
- [22] 徐婧, 王秋旺, 曾敏. 符号回归在换热关联式求解中的应用 [J]. 工程热物理学报, 2012, 33 (8): 1415–1418. XU Jing, WANG Qiu-wang, ZENG Min. Improvement of Genetic Programming Symbolic Regression and its Application in Heat Exchangers [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33 (8): 1415–1418.
- [23] LINO A, ROCHA A, SIZO A. Virtual Teaching and Learning Environments: Automatic Evaluation with Symbolic Regression [J]. Journal of Intelligent & Fuzzy Systems, 2016, 31 (4): 2061–2072.
- [24] GOLDBERG D E, SAMTANI M P. Engineering Optimization via Genetic Algorithm [C] // Proceedings of 9th Conference of Electronic Computation. Washington, D. C.: American Society of Civil Engineers, 1986: 471–482.
- [25] PETERSON J C, GLASER R. Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited [J]. Road Materials and Pavement Design, 2011, 12 (4): 795–819.
- [26] MARSAC P, PIERARD N, POROT L, et al. Potential and Limits of FTIR Methods for Reclaimed Asphalt Characterization [J]. Materials and Structures, 2014, 47 (8): 1273–1286.