

石墨烯纳米片改性沥青的制备及性能研究

贾晓东¹ 彭义雯²

(1.重庆工商职业学院城市建设工程学院,重庆 400052;

2.重庆交通大学经济与管理学院,重庆 400074)

摘要 为探究石墨烯纳米片(GNPs)对基质沥青路用性能的影响及改性机理,首先采用高速剪切法制备不同 GNPs 掺量的改性沥青,并通过多应力蠕变恢复试验(MSCR)、动态剪切流变试验(DSR)、低温弯曲梁流变试验(BBR)、差示扫描量热仪(DSC)及导热系数测试仪等手段对 GNPs 改性沥青的高温性能、低温性能、热性能及感温性能进行深入研究。其次,借助傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对改性沥青的化学组成及结构进行表征与分析,从微观角度对 GNPs 的改性机理进行分析。结果表明:随着 GNPs 掺量的增大,具有二维层状结构的 GNPs 能够与热沥青发生较强的亲和作用,有效地对热沥青分子链段产生插层或缠绕,从而限制其在高温时的流动性;虽然 GNPs 能够增强改性沥青的交联密度,但却阻碍了沥青分子链段的运动,使得沥青试样在低温受荷载时的形变恢复能力下降;GNPs 与基质沥青之间仅仅发生了物理作用,并未产生化学反应,二者间的化学相容性良好,GNPs 对基质沥青以物理改性为主。

关键词 石墨烯纳米片,改性沥青,高低温性能,改性机理

中图分类号 U41

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0244-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.055

Preparation and property analysis of asphalt modified by GNPs

Jia Xiaodong¹ Peng Yiwen²

(1.School of Urban Construction Engineering,Chongqing Technology & Business Institute, Chongqing 400052;2.School of Economics and Management,Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract In order to explore the influence of graphene nanoplates (GNPs) on the pavement properties of base asphalt and its modification mechanism, firstly, modified asphalt with different contents of GNPs were prepared by a high speed shear method. The high and low-temperature performance, thermal property and thermosensitivity were studied by multiple stress creep recovery test (MSCR), dynamic shear rheology test (DSR), bending beam rheometry (BBR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermal conductivity meter. Then, Fourier infrared spectrometer (FT-IR) were used to characterize and analyzed the chemical composition of the modified asphalt. The results shown that with the increase of GNPs content, GNPs with two-dimensional layered structure had a strong affinity with hot asphalt, which can effectively produce intercalation or winding of hot asphalt molecular chain segment, thus limiting its fluidity at high temperature. Although GNPs can enhance the crosslinking density of modified asphalt, it hindered the movement of asphalt molecular chain segment, as a result, the deformation recovery ability of asphalt specimen under low temperature loading decreased, and there was only physical interaction between GNPs and asphalt.

Key words graphene nanoplate, modified asphalt, high and temperature performance, modification mechanism

近年来,越来越多的研究学者采用无机纳米材料对沥青进行改性,以获得高性能的沥青胶结料。传统高分子聚合物如苯乙烯系嵌段共聚物(SBS)及橡胶颗粒等改性材料,虽然对沥青路面的路用性能有着明显的改善作用,但却存在着诸如成本高昂、制备工艺复杂、储存过程易产生离析,且不利于环境保

护等缺点,而无机纳米材料具有较高的经济性、良好的改性效果和较优的环保性等优点^[1-3]。目前,常用的无机纳米材料主要为纳米氧化锌、改性蒙脱土、硅藻土、火山岩及纳米碳酸钙等,但这些改性剂往往无法兼顾经济、环保及改性效果^[4-5]。

石墨烯是一种由碳原子经 sp^2 电子轨道杂化后

基金项目:国家自然科学基金(51778096);重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201904008);重庆市 2019 年度教育综合改革研究重点课题(19JGZ15)

作者简介:贾晓东(1988-),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为道路材料。

形成的蜂巢状二维无机纳米材料,由于其独特的化学结构和性能,被广泛地应用于各类复合材料体系中进行性能改性^[6-7]。由于石墨烯薄片具有疏水性,它们可与沥青胶结材料的非极性基团反应,形成稳定的复合材料,因此可将其作为改性剂掺入至基质沥青中,以对沥青的技术性能达到改性效果^[8-10],然而目前国内关于石墨烯改性沥青的研究尚处于初步探究阶段。基于此,本研究采用应力蠕变恢复试验、动态剪切流变试验、低温弯曲梁流变试验、差示扫描量热仪及导热系数测试仪探究石墨烯纳米片(GNPs)改性沥青的高温性能、低温性能、热性能及感温性能,并借助傅里叶红外光谱仪从微观角度分析了 GNPs 对沥青的改性机理,以期为今后在沥青工程中应用 GNPs 作为改性材料提供实验依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨烯纳米片(GNPs),山东大展纳米材料有限公司,主要技术指标如表 1 所示;道路石油沥青(SK-70[#]),韩国 SK 公司,其基本物理性能见表 2。

表 1 石墨烯的技术指标

指标	厚度/nm	宽度/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	纯度/%
	<2	<3	750	>99

表 2 SK-70[#] 基质沥青的物理性能

25℃针入度/0.1mm	15℃延度/cm	软化点/℃	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
68.3	>150	46.5	1.027

高速搅拌机(GJS-B12K 型),山东美科仪器有限公司;动态剪切流变仪(DSR,DHR-2 型),美国 TA 公司;低温弯曲梁流变仪(BBR,9728-V30 型),美国 Cannon 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Bruker TENSOR II),德国布鲁克光谱仪器公司;差示扫描量热仪(DSC,NETZSCH DSC214),德国耐驰仪器有限公司;导热系数测试仪(TC 3000L 型),西安夏溪电子科技有限公司。

1.2 石墨烯纳米片改性沥青的制备

首先,将 SK-70[#] 基质沥青加热至充分流动状态,随后将经干燥处理的 GNPs 按预先称量好的质量分批、缓慢地加入至熔融基质沥青中,再加入少量的分散剂。对沥青混合物先用玻璃棒手动搅拌约 15min,再用高速搅拌机,以 3000r/min 的搅拌速度持续搅拌约 60min,即得到 GNPs 掺量分别为

0.5%、1.0%、1.5%及 2.0%的改性沥青。

1.3 改性沥青的性能测试

采用流变剪切仪进行动态剪切流变试验(DSR),应变控制模式,累计应变(γ)=12%,频率(ω)=10rad/s,测试温度为 52~76℃;重复蠕变恢复试验(MSCR)的温度设为 60℃,施加的应力大小为 100Pa,一个周期内的加载时间为 1s,蠕变恢复时间为 9s,共计 100 个周期,以测试周期内的累计应变值 γ 作为评价指标;通过低温弯曲梁流变试验(BBR)测试改性沥青的低温性能,温度 -12℃和 -18℃;采用 DSC 对 GNPs 改性沥青的热性质进行分析,每个样品取样量约 5~7mg,保护气和冲扫气均为高纯氮,升温速率 10℃/min,测试温度为 -30~100℃;采用导热系数测定仪对 GNPs 改性沥青的导热系数和热扩散率进行测定,以评价改性沥青的感温性能,测试方法为瞬态热线法,误差为 $\pm 2.0\%$;采用 FT-IR 表征改性沥青的化学构成,KBr 压片法,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

2.1 GNPs 改性沥青的高温性能分析

评价沥青胶结料高温性能的方法较多,每种方法的评价侧重点不尽相同,为了更深入地探究 GNPs 对基质沥青高温性能的改性效果,本实验采取目前常用的 MSCR 及 DSR 方法探究 GNPs 掺量对 GNPs 改性沥青高温性能的影响。

2.1.1 MSCR 方法

采用 MSCR 方法评价 GNPs 掺量对 GNPs 改性沥青高温性能的影响,结果见图 1。由图可知,在相同的试验条件下,同应力水平下的各类型沥青的累计应变 γ 均随加/卸载周期的推进而逐渐变大,且呈线性增长趋势;随着 GNPs 掺量的增大,改性沥青的累计应变 γ 不断减小,且均显著低于基质沥青。以第 50 次加/卸载周期分析,相较于基质沥青,GNPs 掺量为 0.5%、1.0%、1.5%及 2.0%时改性沥青的累计应变 γ 分别下降了 52.7%、69.1%、78.9%和 90.8%,这表明 GNPs 的掺入对改性沥青在高温荷载用后的弹性恢复性能有着显著地改善作用。其原因可能是因为,一方面,GNPs 具有二维层状结构,这种独特的结构和热沥青能够发生较高的亲和作用,有效地对热沥青分子链段产生插层或缠绕,从而限制了其在高温下的流动性,最终改善了沥青的高温性能;另一方面,GNPs 的比表面积较大,

具有很强的吸附能力,与基质沥青混合后,能够吸附沥青的轻质组分,这就间接增大了沥青质的相对含量,使得沥青的高温稳定性得以增强。

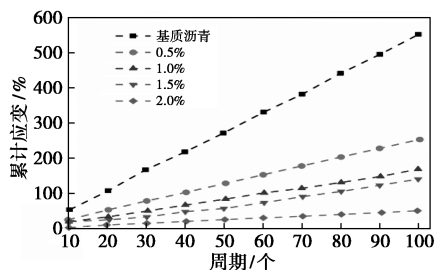


图 1 采用 MSCR 方法评价 GNP 掺量对 GNP 改性沥青高温性能的影响

2.1.2 DSR 方法

温度扫描流变试验,即指当 DSR 的频率等参数保持不变,仅通过改变温度来探究沥青黏弹性与温度之间的关系,相关研究表明,尽管温度扫描试验无法充分体现沥青在全温全频下的黏弹特性,但依然能够用来研究温度与沥青之间的二维关联性,该试验评价指标为抗车辙因子($G^*/\sin\delta$),其值越大,表明沥青的高温抗车辙性能越强。

GNPs 掺量对 GNP 改性沥青高温 $G^*/\sin\delta$ 的影响见图 2。由图可知,随着温度由 52℃ 逐渐上升至 76℃,不同 GNP 掺量的改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 均呈现下降的趋势,表明改性沥青与基质沥青具有相似的温度敏感性,在高温下均会由弹性向黏性转变;在相同温度下,随着 GNP 掺量的增加,改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 呈现逐渐增大的趋势。如温度为 64℃ 时,相较于基质沥青,GNPs 掺量为 0.5%、1.0%、1.5% 及 2.0% 时改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 分别提高了 62.1%、116.2%、201.5% 和 320.2%,这表明 GNP 的掺入可有效地改善沥青在高温下的抗变形能力。

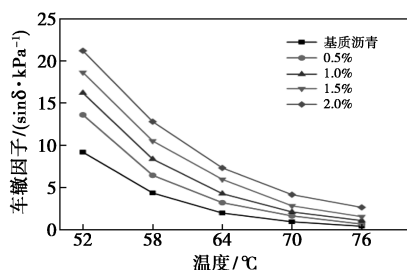


图 2 GNP 掺量对 GNP 改性沥青高温 $G^*/\sin\delta$ 的影响

2.2 GNP 改性沥青的低温性能分析

传统的低温延度试验可以反映沥青的低温性能,但延度数据往往较大,因而误差相对较大,评价并不准确,因此,本实验通过美国 SHRP 推荐的 BBR 方法对 GNP 改性沥青的低温蠕变性能进行

分析,测试指标为低温蠕变劲度模量 S 和蠕变劲度变化率 m ,结果见图 3。

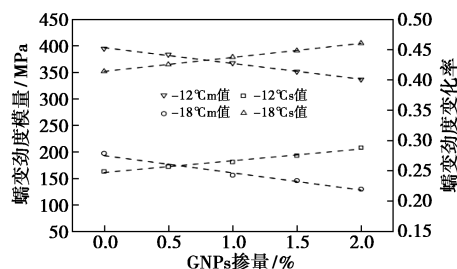


图 3 GNP 掺量对 GNP 改性沥青低温性能的影响

由图可见,当温度从 -12℃ 降低至 -18℃ 时,所有沥青试样的 S 值均呈增大趋势,而 m 值则减小,这主要是因为沥青的黏弹性行为与温度具有较强的依赖性,温度降低时,沥青的柔性下降,变得又脆又硬,极易在拉伸荷载的作用下发生断裂;在相同温度下,蠕变劲度 S 值随着 GNP 掺量的增加而不断变大,而 m 值随着 GNP 掺量的增大呈递减趋势,改性沥青的低温柔性降低,表明 GNP 对沥青胶结料的应力积累能力有着不利的影响,即 GNP 沥青掺量增多不利于改性沥青的低温性能,究其原因,可能是因为 GNP 作为一种纳米改性材料,容易在沥青基体中发生团聚现象,阻碍了沥青分子链段的流动性,并在局部造成应力集中,沥青试样在低温受荷载时的形变恢复能力下降。

2.3 GNP 改性沥青的热性能分析

由 DSC 测试结果可得到玻璃化转变温度 T_g 和吸热能 H_{cp} 。 T_g 可反映沥青胶结料由黏弹性状态转变为玻璃态的温度, T_g 越低,沥青的低温稳定性越好; H_{cp} 为沥青在高温阶段聚集态的吸热峰,在相同体系下, H_{cp} 值越低,沥青胶结料组分的交联密度越高。GNPs 改性沥青的 DSC 数据见表 3。由表 3 可见,GNPs 改性沥青的 T_g 与吸热量 H_{cp} 均与基质沥青呈现出较大的差异性,且这一差异与 GNP 掺量呈明显的相关性。经计算,基质沥青的 T_g 与 H_{cp} 分别为 -24.2℃ 和 1.352J/g,而 GNP 掺量为 2.0% 的改性沥青的 T_g 与 H_{cp} 则依次减小至 -21.9℃ 和 1.118J/g,说明掺入 GNP 后,改性沥青的交联密度得到增强,在一定程度上限制了沥青分

表 3 GNP 改性沥青的 DSC 数据

测试指标	基质沥青	GNPs 掺量/%			
		0.5	1.0	1.5	2.0
$T_g/^\circ\text{C}$	-24.2	-23.8	-23.1	-22.5	-21.9
$H_{cp}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	1.352	1.267	1.213	1.164	1.118

子链段的运动性。从而改善了沥青的高温稳定性,但却对其低温性能产生了略微不利的影响。

2.4 GNP_s 改性沥青的感温性能分析

目前,关于沥青感温性能的评价方法多种多样,但这些方法都有彼此的局限和缺点,考虑到 GNP_s 具有较高的导热系数,掺入至基质沥青中势必会影响沥青的温度敏感性,因此利用导热系数测定仪对沥青样品的导热系数和热扩散率进行测定,结果见图4。由图可见,基质沥青的导热系数为 0.176 W/(m·K)。随着 GNP_s 掺量的增加,改性沥青的导热系数和热扩散率均呈增大趋势,例如相较于基质沥青,GNP_s 掺量为 2.0% 的改性沥青的导热系数和热扩散率分别提升了 82.3% 和 137.6%,这可归因于导热系数较高的 GNP_s 均匀分散于沥青基体中,能够形成丰富的导热网络结构,加快了声子的传输速度,从而形成了可以改善传热的网络。在夏季高温季节,沥青路面会吸收大量的太阳热量,路表温度急剧上升,其高温性能也会随之下降,进而产生各种高温热病害。若是沥青胶结料具有较大的导热系数和热扩散率,则在相同的时间内会使热量以更快的速度朝路面纵向深度与横向宽度扩散开来,从而缓解路表温度,在一定程度上改善沥青路面的感温性能。

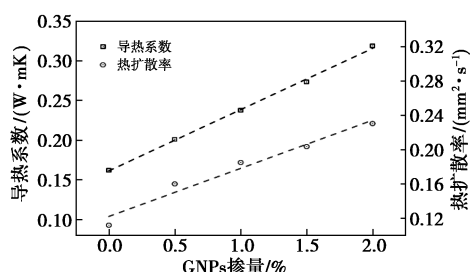


图4 GNP_s 掺量对 GNP_s 改性沥青导热系数和热扩散率的影响

2.5 GNP_s 对沥青的改性机理分析

对 GNP_s、基质沥青及 GNP_s 改性沥青进行 FT-IR 测试,可以从微观机理的角度来分析改性沥青基团的产生、数量变化及改性沥青各组分间的化学兼容性,进而研究 GNP_s 对基质沥青的改性机理。GNP_s、基质沥青及 GNP_s 改性沥青 (GNP_s 掺量 2%) 的 FT-IR 谱图见图5。

由图可见,基质沥青在 2923cm⁻¹ 与 2851cm⁻¹ 处出现的两个强吸收峰分别是由饱和烃 C—H 的对称及反对称伸缩振动引起的;而 1449cm⁻¹ 及 1373cm⁻¹ 处存在的两个吸收峰可归因于脂肪族 C—H 面内的弯曲振动;芳香族 C=C 的伸缩振动

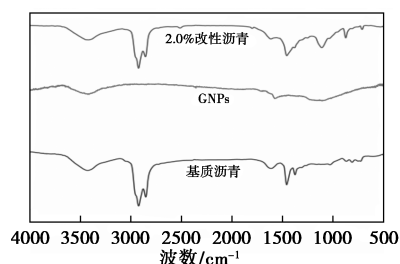


图5 GNP_s、基质沥青及 GNP_s 改性沥青 (GNP_s 掺量 2%) 的 FT-IR 谱图

峰则出现 1621cm⁻¹ 附近。GNP_s 在 3443cm⁻¹ 和 1590cm⁻¹ 两处分别出现—OH 基团的伸缩振动峰及 C=C 键的伸缩振动峰。从 GNP_s 改性沥青的 FT-IR 谱图可见,基质沥青与 GNP_s 的 FT-IR 特征峰基本得以保留,且峰位与峰的强度只是略微有所变化。此外,并未出现其他新的官能团特征峰,这表明 GNP_s 与基质沥青之间仅发生了物理作用,并未产生化学反应,二者间的化学兼容性良好,GNP_s 对基质沥青以物理改性为主。

3 结论

(1)MSCR 和 DSR 结果表明,GNP_s 具有二维层状结构,这种独特的结构和热沥青能够发生较高的亲和作用,有效地对热沥青分子链段产生插层或缠绕,从而限制其在高温下的流动性,改性沥青的车辙因子及荷载作用下的累积应变均得到显著改善,两种不同的评价方法均表明 GNP_s 能够显著地改善沥青的高温性能。

(2)BBR 和 DSC 结果表明,掺入 GNP_s 后,GNP_s 改性沥青的交联密度得到增强,但却阻碍了沥青分子链段的流动性,使其在低温受荷载时的形变恢复能力下降。

(3)GNP_s 均匀分散于沥青基体后,能够形成丰富的导热网络结构,加快声子的传输速度,从而形成可以改善传热的网络,在一定程度上改善了沥青路面的感温性能。

(4)FT-IR 结果发现,GNP_s 与基质沥青之间仅发生了物理作用,并未产生化学反应,二者间的化学兼容性良好,GNP_s 对基质沥青以物理改性为主。

参考文献

- [1] 朱曲平.纳米 ZnO 改性沥青的制备及性能研究[J].应用化工, 2019,48(5):51-54.

(下转第 251 页)