

PEG/SiO₂ 相变颗粒对沥青胶浆性能实验研究

何丽红^{1,2} 王 浩^{1,2} 杨 帆^{1,2} 朱洪洲²

(1.重庆交通大学交通土建材料国家地方联合工程实验室,重庆 400074;

2.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074)

摘 要 利用相变材料在相变过程中吸收或释放大量热量而保持温度不变的特性,用溶胶-凝胶法制备了聚乙二醇(PEG)/SiO₂ 相变颗粒,并分别以不同比例的 PEG/SiO₂ 相变颗粒等体积代替矿粉,对沥青胶浆做针入度、软化点、动态剪切流变等实验,研究相变颗粒代替矿粉后对沥青胶浆常温及高温流变性能的影响。结果表明,以一定比例的相变材料替代矿粉可有效地改善沥青胶浆的高温性能,但对常温性能改善效果不明显。

关键词 相变材料,沥青胶浆,高温稳定性,车辙因子

Laboratory investigation of performance of PEG/SiO₂ phase change particles on asphalt mortar

He Lihong^{1,2} Wang Hao^{1,2} Yang Fan^{1,2} Zhu Hongzhou²

(1.National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials,

Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074;2.College of Materials

Science and Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract Utilizing the characteristic of PCM which can absorb or release amounts of heat and keep temperature constant during phase transition,PEG/SiO₂ was prepared by sol-gel method.Tests were carried out on asphalt mortar with different proportions of PEG/SiO₂ replacing the mineral powder normally used.The analysis examined the penetration,the softening point and dynamic shear rheology to probe the effect of temperature on asphalt mortar,and high temperature rheological properties of phase particles after replacing mineral powder.Test results indicated that replacing mineral powder with PCM in certain proportions can effectively improve the high-temperature performance of asphalt mortar,but was not obvious in improving the normal temperature performance.

Key words phase change material,asphalt mortar,high temperature stability,rutting factor

随着我国交通行业的高速推进,沥青路面已在我国高等级公路的发展中起着举足轻重的作用^[1]。沥青胶浆在沥青混合料中所占比例很小,却起着粘结和填充作用,在不考虑混合料级配的因素下,沥青路面优良的使用性能及寿命与沥青胶浆的性能密切相关^[2-4]。目前,沥青胶浆被广泛视为一种有机/无机复合材料体系^[5-7],其中沥青作为基材,是一种典型的黏弹性材料,其弹性模量和强度都较低;相反,矿粉作为填料,其硬度和弹性模量都较大。在沥青中加入矿物填料后,复合形成一种均匀分散体系,其性能状态就成为影响沥青混合料的关键因素。因此,沥青胶浆性能的优化是提升沥青路面质量的关

键手段^[8]。

相变材料指在相变过程中以潜热的形式储存或释放热量,从而调节环境温度,是一种储能节能的物质^[9]。将相变材料作为一种外加剂掺入到沥青路面以调控路面温度,尤其是改善沥青路面的高温性能,国内研究者对此进行了一系列研究^[10-12]。李超^[13]通过室内模拟研究,发现相变材料对沥青混合料具有一定的控温效果;谭忆秋等^[14]通过室内模拟实验证明,相变材料的掺入可有效减缓沥青混合料的升温速率。可见,相变材料应用于沥青混合料中调控温度具有一定的可行性,但将相变材料用于沥青胶浆中的研究较少。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51508063)

作者简介:何丽红(1978-),女,副教授,主要从事新型道路建筑材料研究。

本研究将聚乙二醇(PEG)/SiO₂ 相变颗粒作为填料替代矿粉制备出相变沥青胶浆。通过针入度实验、软化点实验、动态剪切流变(DSR)实验,研究不同替代量的相变沥青胶浆的常规指标和流变性能,分析相变材料对沥青胶浆常温和高温性能的作用机理,为相变材料在沥青路面中的进一步研究与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 原料

1.1.1 沥青

韩国进口 SK-70 道路石油沥青的性能指标见表 1。

表 1 SK-70 道路石油沥青技术指标

项目	测试结果	技术指标	实验方法
针入度(25℃,100g,5s)/ (0.1mm)	69	60~80	T0604—2011
软化点/℃	47.1	44~54	T0606—2011
延度(15℃)/cm	>100	≥100	T0605—2011
密度(15℃)/(g·cm ⁻³)	1.027	实测	T0603—2011

1.1.2 矿粉

矿粉由重庆产石灰岩破碎磨细而成,筛取 0.075mm 以下矿粉配制沥青胶浆,其性能指标见表 2。

表 2 矿粉技术指标

项目	测验结果	技术指标	实验方法
表观相对密度/(g·cm ⁻³)	2.770	≥2.50	T0352—2011
含水率/%	0.3	≤1	T0103—2011
亲水系数	0.3	<1	T0353—2011

1.1.3 PEG/SiO₂ 复合定形相变颗粒

PEG/SiO₂ 复合定形相变颗粒为实验室自制^[15],其中 PEG 的质量分数为 70%。PEG/SiO₂ 复合定形相变颗粒的宏观形貌与微观形貌如图 1 所示,技术性能指标如表 3 所示。

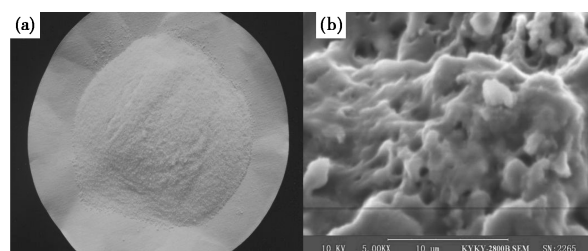


图 1 PEG/SiO₂ 复合定形相变颗粒的形貌

[(a)宏观形貌;(b)微观形貌]

表 3 PEG/SiO₂ 复合定形相变颗粒技术指标

$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	D/mm	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
42.3	54	396.2	<0.075	1.387	112.3

注: T_o 、 T_p 、 T_d 分别为升温过程中相变起始温度、峰温和相变颗粒分解温度; D 为颗粒粒径; ρ 为表观密度; ΔH 为熔融焓。

1.2 试样制备

考虑到相变颗粒的表观密度为 1.387g/cm³,只有矿粉表观密度的 1/2,本研究采用粒径小于 0.075mm 的相变颗粒等体积法替代矿粉制备相变沥青胶浆。在相变沥青胶浆配制前,首先将过 0.075mm 筛孔的矿粉和相变颗粒在室温下混合均匀,并置于 110℃ 的烘箱中烘干 1h。将基质沥青加热并控制在 150℃,使其呈流动状态;按 0.6 粉胶质量比将不同比例的矿粉与相变颗粒分别缓慢加入到熔融基质沥青中,缓慢拌和使其在沥青中初步分散均匀,接下来进行人工搅拌,再用剪切速率为 5000r/min 的剪切机高速剪切 15min,直至无气泡产生,最后制样检测。等体积换算法各种材料的质量比如表 4 所示。

表 4 相变沥青胶浆配制比例

实验编号	相变颗粒替代量/%	$m(\text{沥青}):m(\text{矿粉}):m(\text{相变颗粒})$
P0	0	1:0:0
P1	0	1:0.6:0
P2	20	1:0.48:0.06
P3	40	1:0.36:0.12
P4	60	1:0.24:0.18
P5	80	1:0.12:0.24
P6	100	1:0:0.3

1.3 实验方法

(1)常规性能分析:按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》要求,对不同替代量的 PEG/SiO₂ 相变沥青胶浆进行针入度和软化点实验。

(2)DSR 实验:DSR 实验是美国公路战略研究计划(SHRP)提出的基于沥青流变学理论的评价沥青胶结料高温性能的实验方法,实验指标主要为抗车辙因子($G^*/\sin\delta$)及相位角(δ)。 $G^*/\sin\delta$ 用来反映沥青的高温特性, $G^*/\sin\delta$ 越大,沥青在高温时的流动变形越小,抗车辙能力就越强。

采用美国 TA 公司 Discovery HR2 型动态剪切流变仪,对实验制备的相变沥青胶浆进行 DSR 实验,测试条件如下:应变控制模式,应变值为 12%,

角速度为 10rad/s,试样直径为 25.0mm,厚度为 1000.0m,实验温度 38~64℃。

2 结果与讨论

2.1 相变颗粒替代量对沥青胶浆针入度和软化点的影响

不同相变颗粒替代量沥青胶浆的针入度和软化点变化趋势如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,随着相变颗粒替代量的增大,沥青胶浆的针入度逐渐变大,但总体上远低于基质沥青的针入度,说明相变颗粒的掺入会增大基质沥青的硬度,使得沥青胶浆黏度有不同程度的提升。替代量为 0~40%时,沥青胶浆的针入度缓慢增大;替代量超过 40%后,沥青胶浆针入度的增幅明显增大。这是因为相变颗粒的硬度不及矿粉,相较于矿粉沥青胶浆,相变沥青胶浆硬化程度下降。但总体上相变颗粒对沥青胶浆针入度的不利影响维持在一个相对较低的水平。

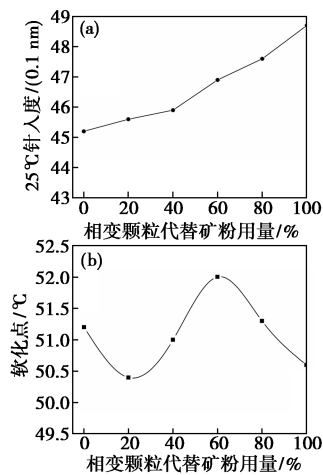


图 2 相变颗粒替代量对沥青胶浆针入度、软化点的影响
[(a)针入度变化曲线;(b)软化点变化曲线]

由图 2(b)可以看出,随着相变颗粒替代量的增大,沥青胶浆的软化点呈现先减小后增大再减小的趋势。在替代量为 0~20%时,沥青胶浆的软化点降低,此时相变颗粒的替代量过小,吸收的热量无法抵消矿粉被替代后造成的胶浆硬度降低。随着替代量的增加,沥青胶浆的软化点逐渐变大,且在 60℃达到最大,较矿粉沥青胶浆的软化点增加了 1.8℃。虽然相变颗粒的硬度不及矿粉,但此时胶浆温度处于相变颗粒的相变峰温附近,大量的热量被相变颗粒吸收,吸收的热量足以补偿替代矿粉后的硬度损耗。但当相变颗粒替代量超过 60%后,沥青胶浆的软化点逐渐减小,因为相变颗粒的吸热量在 60%时已达到饱和,过多的相变颗粒使得沥青胶浆的硬化

程度下降,进而影响其高温性能。由此可以看出,相变颗粒的最佳替代量应为 60%。

2.2 相变颗粒替代量对相变沥青胶浆高温流变性能的影响

相变沥青胶浆 DSR 实验数据如表 5 所示。由表 5 可以看出:在相同温度下,相较于矿粉沥青胶浆,随着相变颗粒替代量从 20%增至 60%,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 先减小后增大,且在替代量为 60%时 $G^*/\sin\delta$ 达到最大;但相变颗粒替代量超过 60%后,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 均明显下降。这主要是因为,PEG/SiO₂ 相变颗粒的相变起始温度在 42℃左右,超过该温度后,相变颗粒中的 PEG 发生固-液相变,吸收外界的热量,降低了沥青胶浆的温度,从而提升了沥青胶浆的高温性能。尽管相变颗粒在发生相变时,SiO₂ 凝胶骨架会禁锢 PEG,使其不呈液体流淌,仍保持固体颗粒形状,但在一定程度上相变颗粒会变软,当相变颗粒替代量过高时,沥青胶浆的模量会明显降低,高温性能也随之下下降。由此可知,相变颗粒的最佳替代量为 60%,这与软化点实验得出的结论一致。

表 5 相变沥青胶浆 DSR 实验数据

项目	温度/ ℃	实验编号						
		P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
$G^*/\sin\delta$	38	40.2	80.6	69.4	75.6	84.2	66.3	61.2
	44	18.2	36.2	30.3	33.1	39.6	28.5	26.2
	50	5.3	19.1	14.6	17.8	23.2	11.9	10.6
	56	2.3	7.4	6.1	7.1	7.8	5.2	4.1
	62	1.1	3.3	3.1	3.2	3.8	2.9	2.7
$\delta/(^\circ)$	38	82.5	81.7	81.6	81.6	81.4	81.6	81.8
	44	85.9	84.3	84.4	84.5	84.1	84.4	84.6
	50	86.8	85.8	85.9	85.6	85.1	85.5	85.7
	56	88.6	87.2	87.1	87.0	86.5	86.2	86.4
	62	88.9	88.1	87.9	87.8	87.1	87.3	87.5

从表 5 还可以看出:不同温度下 P4 较 P1 的沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 大;50℃时 P4 较 P1 的沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 提高了 21.4%,增幅最大。这是因为相变颗粒的相变峰温接近于 50℃,在此温度下,相变吸热量达到最大,最大程度地降低了沥青胶浆的温度,沥青胶浆的高温抗变形能力变强,有效地减少了沥青胶浆在高温抗剪切作用下产生的永久变形。

2.2.1 相变颗粒替代量对沥青胶浆 δ 的影响

不同相变颗粒替代量的沥青胶浆 δ 随温度变化的情况如图 3 所示。由图 3 可知,随着温度的升高,

不同相变颗粒替代量的沥青胶浆 δ 均逐渐递增,且具有相似的变化趋势,说明相变颗粒不会改变沥青材料的黏弹性质。与基质沥青 δ 相比,相变沥青胶浆的 δ 均有不同程度的缩小,说明相变颗粒增强了沥青胶浆的弹性。由图中 P1~P6 曲线看出:在未达到相变温度之前(约 42℃), δ 的增长速率相对较大,因此时相变颗粒未发生相变,无法吸收胶浆体系的热量;当超过相变温度后, δ 的增长速率明显降低。这主要是因为此时相变颗粒发生相变行为,大量热量被吸收,降低了沥青胶浆的温度,延缓了沥青胶浆由弹性向黏性转变的过程。

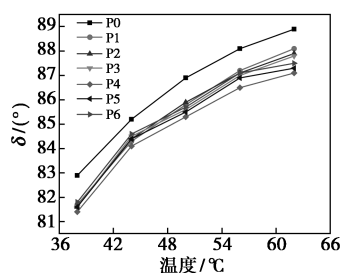


图 3 相变颗粒替代量对沥青胶浆 δ 的影响

2.2.2 相变颗粒替代量对沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 的影响

不同相变颗粒替代量的沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 随温度变化的情况如图 4 所示。由图 4 可知,随着温度的升高,不同相变颗粒替代量的沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 均随着温度的升高呈现递减趋势,且递减趋势相似,表明相变沥青胶浆具有明显的温度敏感性,且 $G^*/\sin\delta$ 均高于基质沥青。这是因为相变颗粒吸热储存热量,导致温度下降,沥青胶浆稠度得以改善。

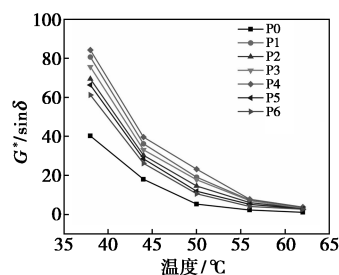


图 4 相变颗粒替代量对 $G^*/\sin\delta$ 的影响

3 结论

(1)PEG/SiO₂ 相变颗粒替代矿粉后,沥青胶浆的 25℃ 针入度会有不同程度降低,表明相变颗粒会

影响沥青胶浆的常温性能,但在替代量不超过 60% 的情况下影响不大。

(2)用不同 PEG/SiO₂ 相变颗粒替代矿粉能有效改善沥青胶浆的高温流变性能,如提高 $G^*/\sin\delta$ 和降低 δ ,但替代量不宜过多,过多的相变颗粒对沥青胶浆高温性能反而不利,替代量以 60% 为宜。

参考文献

- [1] 张伟.破碎卵石在沥青路面中的应用研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.
- [2] 邢明亮,李祖仲,何锐,等.高粘沥青胶浆动态剪切流变特性[J].材料科学与工程学报,2016,34(4):556-559.
- [3] 陈庆,王建.道路改性沥青的技术研发与展望[J].化工新型材料,2003,31(9):32-35.
- [4] 彭波,丁智勇,戴经梁.不同类型沥青胶浆路用性能对比[J].交通运输工程学报,2007,7(3):61-65.
- [5] 邵显智,谭忆秋,邵敏华,等.沥青胶浆微观界面的研究[J].公路,2003(12):105-109.
- [6] 黄继成,黄彭.基于表界面理论分析沥青剥离机理及防治对策[J].石油沥青,2005,19(4):52-55.
- [7] 樊亮,魏建明,张玉贞,等.矿粉对沥青胶浆的性质影响及作用机理[J].建筑材料学报,2014,17(6):1096-1101.
- [8] 谭忆秋,王大庆,边鑫,等.沥青与矿料交互作用的影响因素[J].公路交通科技,2012,29(11):6-12.
- [9] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change material and applications. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [10] 张一博,朱洪洲,李菁若,等.储热降温沥青路面用相变材料的选择[J].郑州大学学报:工学版,2012,33(3):10-14.
- [11] 何丽红.复合相变储热沥青路面材料研制及降温机理[D].重庆:重庆交通大学,2016.
- [12] Manning B J, Bender P R, Cote S A, et al. Assessing the feasibility of incorporating phase change material in hot mix asphalt[J]. Sustainable Cities & Society, 2015, 19: 11-16.
- [13] 李超.相变材料对沥青混合料温度与性能的影响研究[D].西安:长安大学,2010.
- [14] 谭忆秋,边鑫,单丽岩,等.路面用潜热材料的制备与调温性能研究[J].建筑材料学报,2013,16(2):354-359.
- [15] Li J, He L, Liu T, et al. Preparation and characterization of PEG/SiO₂ composites as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 118(11): 48-53.

收稿日期:2017-04-13

修稿日期:2018-04-12