

开发与应用

PEG/TiO₂/石墨烯复合相变材料的制备 及其在沥青改性中的应用探究

任 瑞

(鄂尔多斯市交通建设工程质量监督局,鄂尔多斯 017000)

摘 要 通过溶胶-凝胶法制备出聚乙二醇/TiO₂/石墨烯复合相变材料,对其进行 FT-IR、XRD、DSC、TG 等测试表征,并将其作为改性剂添加到沥青中,研究不同掺量的改性剂对改性沥青常规指标、高温流变性能及耐老化性能的影响。实验结果表明:复合相变材料的结晶性能良好,各组分间只是物理作用,并未产生化学反应;复合相变材料的相变潜热较高,热稳定性好,适用于沥青工程;随着改性剂掺量的增加,改性沥青的软化点上升,针入度与延度均出现了下降;改性沥青的车辙因子增大,相位角降低,表明改性剂中的聚乙二醇起到了显著的储热作用,明显地改善了沥青的高温稳定性能;通过旋转薄膜烘箱老化实验发现,老化后的改性沥青的低温残留延度及残留针入度比均高于老化后的基质沥青,表明改性剂的掺入能有效改善沥青的耐老化性能。

关键词 聚乙二醇,二氧化钛,相变材料,改性沥青,高温性能

Preparation of PEG/TiO₂/graphene PCMs and its application in modified asphalt

Ren Rui

(Traffic Construction Engineering Quality Supervision Bureau of Erdos, Erdos 017000)

Abstract A novel composite phase change material (PCMs) of PEG/TiO₂/graphene nanoplates was prepared by sol-gel method, FT-IR, XRD, DSC, TG were utilized to test the performance of PCMs. PCMs were added into asphalt as modifying agent, for purpose of investigating the impact of dosage of modifying agent on the regular indices, high temperature rheology and aging resistant performance. The results showed that there was only physical interaction among the components, PCMs exhibited good enthalpy and thermal stability and can be applied to asphalt road. With the increase of the content of modifying agent, the softening point increased, while the penetration and ductility decreased. The rutting factor increased, the phase angle of modified asphalt decreased, indicating that the PEG in modifying agent played a remarkable role in heat storing, as a result, the high temperature stability of modified asphalt significantly improved. The resistance aging test of modified asphalt were explored by means of RTFOT, results proved that the addition of modifying agent can significantly improve the aging resistant performance of asphalt.

Key words polyethylene glycol (PEG), TiO₂, phase change material (PCMs), modified asphalt, high-temperature behavior

随着我国交通行业的迅速发展,沥青路面因行车舒适性好、工程造价低、低噪音等诸多优点被广泛应用到公路工程建设中,逐渐成为我国高等级路面的主要形式^[1-2]。但沥青路面也有许多缺点,尤其是在高温季节极易因路面温度过高而出现各种病害,如车辙、泛油、坑槽等,严重影响了沥青路面的正常

使用^[3-4]。

相变材料是指在一定温度范围内因发生相转变,吸收或释放大热量,但自身温度却基本保持不变的绿色储能材料,近些年被广泛应用到各个领域^[5-7]。近些年,研究者对相变材料应用到沥青及沥青混合料中作出了初步的探索。杨洲等^[8]将制备出

的聚乙二醇(PEG)/废旧饮料瓶改性剂添加到沥青中,分析了改性剂对沥青常规指标的影响;甘新立等^[9]讨论了不同掺量的 PEG 对沥青老化性、沥青混合料施工温度等的影响。但这些研究均没有考虑到 PEG 在发生固-液相转变后,液态的 PEG 势必会降低沥青的性能,且 PEG 的导热率较低,会造成储热效率低下。因此,有必要对 PEG 进行适当的改性处理,以满足沥青路面的使用要求。

通过溶胶-凝胶法,将 PEG、TiO₂ 及石墨烯复合形成高导热定形相变材料,制备出 PEG/TiO₂/石墨烯改性剂。其中,PEG 作为相变储能材料,TiO₂ 作为壁材,石墨烯当作导热填料,并对其进行傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TG)等测试;再将该改性剂以不同掺量掺入到沥青中,分析了改性剂对沥青软化点、针入度、延度的影响;采用动态剪切流变实验(DSR)探究了改性剂对沥青高温流变性能的影响;通过旋转薄膜烘箱老化实验分析了改性剂对沥青耐老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:PEG(分析纯),分子量为 4000,国药集团化学试剂有限公司;钛酸丁酯(分析纯),上海国药化学试剂有限公司;石墨烯悬浮液,南京先丰纳米材料科技有限公司;沥青(70#道路石油沥青),内蒙古亚东沥青有限公司。

仪器:傅里叶红外光谱仪(PE 100 型),美国铂金埃尔默有限公司;X 射线衍射仪(Empyrean),荷兰帕那科有限公司;差示扫描量热仪(Q2000),美国 TA 公司;热重分析仪(TG 209 F3),德国耐驰公司;动态剪切流变仪器(DHR2),美国 TA 公司;旋转薄膜老化仪(85 型),华南仪器有限公司。

1.2 复合相变材料的制备

称取 10.0g PEG 和 27.0g 钛酸丁酯溶于无水乙醇中,再缓慢加入一定量的石墨烯悬浮液,超声处理约 1h;待充分混合后,将混合溶液置于 80℃ 水浴锅内高速搅拌,随即加入盐酸,调节溶液 pH 至 4.0 左右,搅拌 6h;再将溶液 pH 调节至 9.0,将所得溶胶陈化 24h;最后置于干燥箱中干燥 24h,即得到 PEG/TiO₂/石墨烯复合相变材料(简称复合相变材料);再将其研磨至粉末作为沥青的改性剂备用,其中石墨烯的含量为 2%(wt,质量分数,下同)。

1.3 改性沥青的制备

将基质沥青加热至熔融状态,然后将上述制备的改性剂按掺配率 5%、10%、15%、20% 分别加入到基质熔融沥青中;先用玻璃棒缓慢搅拌至无气泡出现,再用高速剪切机持续搅拌约 30min,使其均匀分散,即得到改性沥青。

1.4 测试与表征

(1)DSC 分析,氩气保护,实验温度 10~90℃,升降温速率 10℃/min;(2)XRD 分析,扫描范围 5~40°;(3)FT-IR 分析,KBr 压片法,扫描范围 4000~400cm⁻¹;(4)TG 分析,实验温度 20~600℃;(5)根据沥青实验规范对改性沥青进行三大指标与老化分析;(6)改性沥青高温流变分析,实验参数:应变值 $\gamma = 10\%$,频率 $\omega = 10\text{rad/s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合相变材料的 FT-IR 分析

图 1 为 PEG、TiO₂ 和复合相变材料的 FT-IR 谱图。由图可见,在纯 PEG 中,3421cm⁻¹ 处对应于 O—H 基团的伸缩振动峰,2873cm⁻¹ 处为 C—H 基团的伸缩振动峰,1636cm⁻¹ 和 1106cm⁻¹ 分别属于 C=O 的反对称伸缩振动峰和 C—O 的伸缩振动峰。TiO₂ 在 3423cm⁻¹ 处出现的吸收峰为 Ti—OH 键的振动吸收峰。在复合相变材料的 FT-IR 谱图中,PEG 的特征峰基本得以保留,且没有生成其他新基团的特征峰。通过 FT-IR 分析可知,复合相变材料各组分间只是物理共混,组分之间的化学相容性良好,并未发生化学反应。

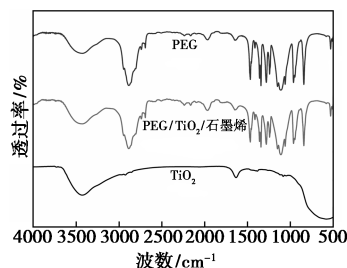


图 1 PEG、TiO₂ 和复合相变材料的 FT-IR 谱图

2.2 复合相变材料的 XRD 分析

图 2 为 PEG、TiO₂ 和复合相变材料的 XRD 谱图。从图中可知,PEG 在 $2\theta = 19.03^\circ$ 和 23.21° 处呈现出两个强度很大的衍射峰,表明 PEG 具有优良的结晶性能。TiO₂ 的 XRD 谱图在扫描区间内并没有出现明显的衍射峰,这是因为 TiO₂ 属于无定形非晶态物质。复合相变材料的特征峰位置与 PEG 的峰位基本一致,且没有其他特征峰出现,只是特征峰

的强度有所降低。这是因为在复合相变材料中, TiO₂ 作为非晶态物质, 会阻碍 PEG 分子链结晶, 使得 PEG 的结晶能力降低。通过 XRD 分析可知, PEG/TiO₂/石墨烯复合相变材料各成分间仅仅是物理作用, 复合相变材料仍然具有良好的结晶性能。

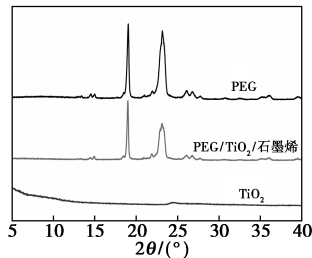


图2 PEG、TiO₂ 和复合相变材料的 XRD 谱图

2.3 复合相变材料的 DSC 分析

图3为 PEG 与复合相变材料的 DSC 曲线图。由图可以看出, 复合相变材料的 DSC 曲线与 PEG 的 DSC 曲线非常相似, 在升温与降温过程中均出现了明显的吸热峰和放热峰, 表明复合相变材料的相变特征和 PEG 十分接近, TiO₂ 与石墨烯的加入并没有显著影响 PEG 的相变特性。

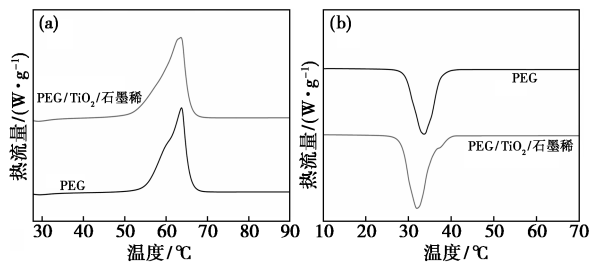


图3 PEG 和复合相变材料的 DSC 曲线图

[(a) 升温过程; (b) 降温过程]

表1为样品的 DSC 测试数据, 由表可知, 复合相变材料的熔融焓与凝固焓都出现了明显的下降。这主要是因为复合相变材料中, PEG 是唯一的相变工作物质, TiO₂ 与石墨烯虽然可以有效改善 PEG 的泄露问题与导热性能, 但其本身并不是相变物质, 因此 TiO₂ 与石墨烯的加入势必会降低复合相变材料的储热能力。此外, 复合相变材料的融化温度出现了下降, 这主要得益于石墨烯优异的导热性能, 提升了复合相变材料的热响应能力。

表1 PEG 和复合相变材料的 DSC 测试数据

样品	融化温度/ ℃	熔融焓/ (J·g ⁻¹)	凝固温度/ ℃	凝固焓/ (J·g ⁻¹)
PEG	60.2	172.8	34.5	169.5
复合相变材料	58.1	109.7	33.2	107.4

2.4 复合相变材料的热稳定性分析

由于沥青混合料的施工温度较高, 要求制备的复合相变材料在 210℃ 附近仍具有良好的热稳定性, 因此需对其进行热稳定性分析。图4为 PEG 和复合相变材料被加热到 600℃ 的热重曲线, 由于石墨烯的掺量非常少, 且在氮气气氛加热过程中不会发生化学反应, 故质量损失可忽略不计。由图可见, PEG 在大约 395.3℃ 时开始失重, 主要是因为 PEG 分子链中的 C—O 键受热产生裂解, 当温度接近 424.5℃ 时分解基本结束, 此时约剩余 2.56% 的残留量; 复合相变材料的失重起始温度与 PEG 基本一致, 当温度接近 441.3℃ 时, 样品的分解基本完成, 残余质量约为 42.1%。对比二者的热分解终止温度发现, 复合相变材料比 PEG 提高了 16.8℃, 表明 TiO₂ 的凝胶结构可有效地改善复合相变材料中 PEG 的热稳定性。因此, 制备的复合相变材料可以应用到热拌沥青混合料中。

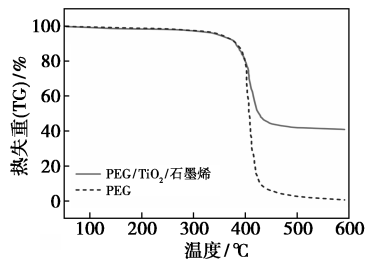


图4 PEG 和复合相变材料的 TG 曲线图

2.5 改性沥青常规性能测试实验

图5为不同改性剂掺量对沥青软化点、针入度、延度的影响, 从图中可知, 改性剂的掺量对沥青的以上三大指标均具有明显的改性作用。由图5(a)可看出, 沥青的软化点随着改性剂掺量的增加而升高。这是因为在升温过程中, 改性剂中的 PEG 在达到相变温度后, 会逐渐吸收热量而保持温度不变, 因此沥青吸收的热量会减少, 进而使得沥青的软化点升高, 其中 PEG 起到了热量储存的作用。

由图5(b)可看出, 沥青的针入度随着改性剂掺量的增加而呈现降低趋势, 这是因为虽然改性材料中的 PEG 比沥青的黏度小, 但 PEG 与 TiO₂ 经溶胶-凝胶法形成的复合材料具有良好的定形效果与机械强度; 且石墨烯会与二者形成协同作用, 进一步增强改性剂的强度, 使得改性剂均匀分散于熔融沥青后, 犹如形成改性沥青胶浆, 显著地提高了沥青的硬度, 沥青黏度也随之增大, 故改性沥青的针入度会明显的下降。

由图5(c)可看出, 沥青的延度随着改性剂掺量

的增加而呈现减小趋势,且减幅度逐渐增大;当改性剂掺量超过 15% 时,改性沥青的延度值已经不能满足规范要求。这可能是因为改性剂中主要为高聚物 PEG,其在 15℃ 低温时为较脆的固体,抵抗塑形变形的能力较差;当改性剂分散于基质沥青中后,在低温受到拉力拉伸时,改性沥青更容易断裂,因而改性剂的掺量不宜过多。

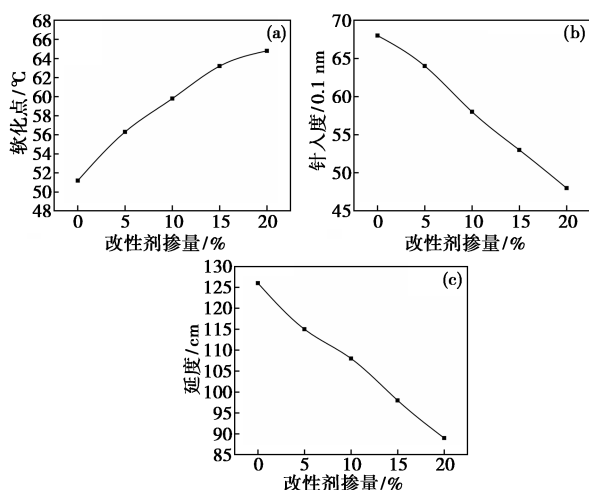


图 5 改性剂掺量对沥青常规性能的影响曲线图

[(a)软化点;(b)针入度;(c)延度]

2.6 改性沥青的高温流变性能研究

改性沥青的高温流变实验结果如图 6 与图 7 所示。由图 6 可知,各种改性剂掺量的改性沥青抗车辙因子($G^*/\sin\delta$)均随温度的升高而呈现下降的趋势,但均高于基质沥青;且掺量越多, $G^*/\sin\delta$ 越大,表明改性剂的掺加可有效改善沥青的高温稳定性,增强高温抗车辙能力。这主要是因为,在升温过程中,改性剂中的 PEG 能有效吸收部分热量,进而降低了沥青的升温速率,延缓了沥青向黏态的转变。此外,改性剂中的石墨烯提高了材料的导热能力,使得热量更容易被改性剂吸收。

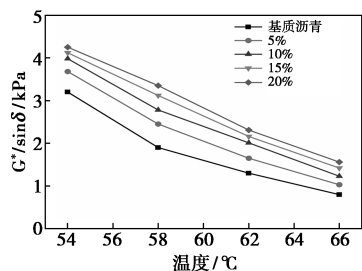


图 6 改性沥青的($G^*/\sin\delta$)与温度的关系图

由图 7 可知,不同改性剂掺量的改性沥青相位角(δ)均随温度的升高而呈现上升的趋势,但均低于基质沥青,且掺量越多, δ 越小。这表明改性剂的掺

加能有效降低沥青的黏性比例,增强沥青的弹性成分。当改性剂掺量达到一定量时,对改性沥青的黏弹性影响逐渐变小,这是因为改性剂吸收了部分热量,使得沥青在高温下更不易向黏性转变,即提高了高温抗车辙能力。

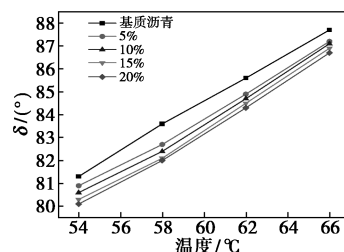


图 7 改性沥青的 δ 与温度的关系图

2.7 改性沥青的老化性能研究

沥青路面在使用过程中的老化会严重影响到路面的性能,因此本研究根据规范要求,通过对改性沥青及基质沥青进行旋转薄膜烘箱老化实验,来探究改性剂对沥青老化性能的影响。实验温度为 165℃,老化时间设为 85min,实验指标为老化后的低温残留延度及残留针入度比,不同掺量改性剂的实验数据如表 2 所示。

表 2 不同改性剂掺量对沥青老化性能的影响

实验指标	基质 沥青	5% 掺量	10% 掺量	15% 掺量	20% 掺量
残留针入度比/%	55.6	62.3	66.5	70.9	73.6
10℃ 残留延度/cm	8.6	9.8	10.7	11.9	13.2

由表 2 可以看出,不同改性剂掺量的改性沥青的老化实验指标均高于基质沥青,且增量与改性剂掺量呈正比关系,这表明改性剂的掺入能有效改善沥青的耐老化性能。这主要是因为,在改性沥青升温过程中,改性剂中的 PEG 发生相转变,能够吸收部分热量,并且保持自身温度不变,进而延缓了沥青的升温速率,改善了沥青的耐老化性能。

3 结论

(1) 实验制备的 PEG/TiO₂/石墨烯复合相变材料具有较高的相变焓,组分间并未发生化学作用,热稳定性与结晶性能良好,可以用作沥青改性剂,对沥青的相关性能起到一定的改善作用。

(2) 以 PEG/TiO₂/石墨烯复合相变材料作为沥青的改性剂。实验发现随着改性剂掺量的增加,

(下转第 227 页)