

石墨/聚乙二醇复合相变材料对 SBS 改性沥青胶浆性能的影响

周 琰¹ 索晓庆¹ 周元辅²

(1.重庆交通职业学院道路桥梁工程学院,重庆 402247;2.重庆交通大学土木工程学院,重庆 400074)

摘 要 为了研究一种具有降温性能的沥青路面材料,选用石墨和聚乙二醇以不同质量比制备复合相变材料,再将制备出的复合相变材料加入到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青中研究石墨/聚乙二醇-SBS(G/PEG-SBS)改性沥青胶浆的降温效果、高低温性能和改性机理。结果表明:G/PEG与SBS改性沥青时通过物理共融粘结与包裹交接在一起的;随着G/PEG掺量的增加,所形成的改性沥青胶浆降温效果越好,但所形成的沥青胶浆三大指标性能和抗高低温性能下降明显;在保证所制备出的沥青胶浆的抗高低温性能与SBS改性沥青的性能变化不大的前提下,G/PEG采用1:5的比例最好,不仅沥青胶浆抗高低温性能良好,同时降温效果也不错,降温热损失仅有10%。因此,以1:5的比例将G/PEG掺加在SBS改性沥青中可以在保障沥青胶浆的抗高低温性能同时具有良好的降温效果。

关键词 石墨/聚乙二醇,复合相变材料,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯改性沥青,沥青胶浆,性能

Influence of G/PEG composite PCM on the property of SBS modified asphalt mortar

Zhou Yan¹ Suo Xiaoqing¹ Zhou Yuanfu²

(1.Road and Bridge Engineering College,Chongqing Jiaotong Vocational College,
Chongqing 402247;2.School of Civil Engineering,Chongqing Jiaotong University,
Chongqing 400074)

Abstract In order to study a kind of asphalt pavement material with cooling performance, graphite and polyethylene glycol(G/PEG) were selected to prepare the composite phase change material(PCM) at different mass mixing ratios, and then the material was added to SBS modified asphalt to study the cooling effect, high and low temperature performance and modification mechanism of G/PEG modified asphalt mortar. The results shown that the modified asphalt mortar formed by G/PEG and SBS modified asphalt was bonded to the package by physical co-melting. With the increase of G/PEG content, the cooling effect of the modified asphalt mortar was better, but the three major indexes and high and low temperature resistance of the formed asphalt mortar decreased obviously. The high and low temperature resistance of the prepared asphalt mortar was not changed with the performance of SBS modified asphalt. On the premise of large scale, the ratio of G/PEG to 1:5 was the best. Not only the asphalt mortar had good resistance to high and low temperatures, but also the cooling effect was good. The cooling heat loss was only 10%. Therefore, mixing G/PEG with SBS modified asphalt in a ratio of 1:5 can guarantee the high and low temperature resistance of asphalt mortar and had good cooling effect.

Key words graphite/polyethylene glycol, composite phase change material, SBS modified asphalt, asphalt slurry, property

针对夏季高温作用下沥青路面在高温吸热后导致路面性能降低的问题,采用具有降温特性的材料制备出降温材料路面就显得尤为重要^[1-2]。能够具有降温效果,同时不使路面因为降温材料而发生损

坏,利用相变材料在达到相变点时进行热量吸收和降温作用下热量释放的特性,能够很好地满足道路降温的需求^[3-5]。

马磊等^[6]研究了相变材料应用于主动调控沥青

基金项目:重庆市教委科学技术研究资助项目(KJ1705144)

作者简介:周琰(1990-),女,硕士研究生,讲师,主要从事路面结构与材料研究。

混凝土路面与混合料的使用温度是可行的,可以减轻沥青混凝土路面与温度相关的病害,提高沥青混凝土路面的使用性能,延长沥青混凝土路面使用寿命。同时,可以减轻沥青混凝土路面的结霜结冰,提高抗滑性能和行车安全性,且减少道路融雪剂的使用,减轻融雪剂的危害,有利于环境保护,具有广阔的应用前景。何丽红等^[7]研究了以石蜡为相变材料,膨胀石墨(EG)为吸附基体,通过物理吸附制备石蜡/膨胀石墨复合相变材料,所制备的相变沥青材料具有良好的路面降温效果。

许多专家学者针对相变材料进行了大量的研究,同时将其添加在沥青混合料中研究其力学行为,对相变材料与沥青胶浆的相互作用机理和高低温性能未进行深入探究。基于前人研究经验,本研究采用 EG 与聚乙二醇复合制备出定形相变材料,同时添加在 SBS 改性沥青胶浆中研究其相互作用机理、降温效果以及高低温性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

采用相对分子质量为 2000 的聚乙二醇(PEG-2000)作为相变材料,其相变温度为 50~55℃,相变潜热为 180J/g;膨胀石墨(EG,平均粒径为 100μm,膨胀比率为 350mL/g);沥青为 SBS 改性重交石油沥青。原材料的性能见表 1 和表 2。

表 1 EG、PEG-2000 和矿粉性能

材料 种类	热导率/ (W·m ⁻¹ · K ⁻¹)	化学 形态	纯度/ %	密度/ (kg· m ⁻³)	备注
EG	42.69	固态	99.90	0.24	湖南华腾化工有限公司
PEG-2000	0.31	固态	99.99	1230	
矿粉	0.0135	固态	—	2950	石灰石矿粉

表 2 SBS 改性沥青性能

名称	针入度(0.1mm) 25℃,100g,5s	软化点/ ℃	25℃延度/ cm	备注
SBS 改性 沥青	53.8	64.6	>100	重庆通力铺道 有限公司

多控可调节电炉(AH-1 型,可调控温度 0~500℃),上海魅宇仪器设备有限公司;高速剪切机(GS-5000 型),重庆骏达机械有限公司;动态剪切流变仪(DSR,DHR-2 型),美国 TA 公司;温度测量仪

(TAI-8420 型),TAI 公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC214-28 型),德国 NETZSCH(耐驰)公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Tensor2 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM,SS-150 型),深圳市善时仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 相变材料的制备

称取 100g 石墨置于 100℃烘箱中加热 8h,主要去除其中的水分;再称取 1000g PEG-2000 溶解于 70℃蒸馏水中,制备其水溶液;将烘干后的 EG 与 PEG-2000 水溶液分别按照质量比 1:3、1:4、1:5 和 1:6 在高速剪切机(1500r/min)搅拌 5min 使其均匀混合,在将其于 50℃下超声振荡 60min;将 EG/PEG-2000 混合物置于 80℃真空干燥箱中抽真空 120min,使 PEG-2000 充分进入 EG 孔隙。最终得到不同质量比的 EG/PEG-2000 制备成的 EG/PEG-2000 复合相变材料,分别记作 G/PEG-A、G/PEG-B、G/PEG-C 和 G/PEG-D。

1.2.2 G/PEG 改性沥青的制备

将 500g SBS 改性沥青在电炉加热至呈现流动状态,按照 5:3 的质量比加入 300g 矿粉通过机械搅拌持续搅拌 10min,先将其制备成 SBS 沥青胶浆,其体积热容和密度分别为 1.823MJ/(m³·k)和 1743.5kg/m³,所选用相变材料的相变潜热约为 180J/g。通过计算可知,为使 800g SBS 沥青胶浆产生 5℃的温度变化所需的相变材料质量为 20.18g。相对应的,所需 G/PEG-A、G/PEG-B、G/PEG-C 和 G/PEG-D 复合相变材料的质量分别为 26.91g、25.225g、24.216g 和 23.54g。

1.3 测试方法

将 G/PEG-SBS 改性后的沥青胶浆进行仪器检测 and 测试分析。三大指标试验依据公路交通沥青材料试验规程;FT-IR 测定条件为 KBr 压片(样品与溴化钾比例 1:1000),仪器分辨率 0.2cm⁻¹,扫描次数 16 次/s,扫描范围 400~4000cm⁻¹,分别测试沥青胶浆改性前后的官能团变化;DSR 测定条件为应力蠕变扫描,样品 Φ25mm×1mm,温度 65℃,应力 0.1kPa,加载 1s,卸载 9s,保温停留时间 300s,循环 10 个周期,角频率设定 8%;DSC 测定条件为样品 5.0±0.1mg,温度变化 -50~50℃,升温速率 10℃/min,氮气保护;将 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆涂布于压铂金片上面,于 100℃真空环境中保温 30min 后将其用于实验,SEM 分辨率为 1μm,局部放大 500 倍。

2 结果与讨论

2.1 三大指标试验即降温效果分析

G/PEG 改性沥青胶浆,按照道路用沥青材料规范对其三大指标进行测试,结果见表 3。

表 3 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆三大指标

名称	针入度(0.1mm) 25℃,100g,5s	软化点/ ℃	25℃延度/ cm	降温差值/ ℃
G/PEG-A	62.9	49.1	47.2	4.9
G/PEG-B	59.7	52.4	69.2	4.6
G/PEG-C	57.1	55.3	98.6	4.5
G/PEG-D	55.0	57.6	>100	4.3

由表 3 可见,G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的针入度随着 G/PEG 掺量的增加而增加,软化点随着 G/PEG 掺量的增加而减少,25℃下的延度随着 G/PEG 掺量的增加而急剧减小;但是随着 G/PEG 含量的增加,其降温效果越好。主要原因是由于 PEG-2000 作为相变材料,石墨作为载体主要起导热传热作用,因此在相变材料体系中 PEG-2000 填充在 EG 的分子空隙中形成松散的良好传热材料,其本身的强度较低,延性较差;其次,PEG-2000 为乙二醇高分子聚合物,其性状与石蜡相似,脆性较强,粘附力较差。综上,PEG-2000 复配 EG 添加在 SBS 沥青胶浆中降低了改性 SBS 沥青胶浆的三大指标性能,但其掺量越多,降温效果越好,理论计算降温为 5℃,由于 G/PEG 与 SBS 改性沥青胶浆搅拌融合后,G/PEG 被 SBS 改性沥青胶浆所包裹,沥青灰度值大,吸热性较好,被包裹的 G/PEG 不能直接与热源接触,导致降温效果不能达到预期的 5℃,G/PEG-A、G/PEG-B、G/PEG-C 和 G/PEG-D 复合相变材料的降温损耗分别为 2%、8%、10%和 14%。在保证沥青原有性能基本变化不大的条件下可以发现 G/PEG-C 的降温效果最好,并且其三大指标性能与原有 SBS 改性沥青胶浆性能接近。

2.2 应力蠕变(SCE)分析

在美国 SHARP 计划早期实验中,常用车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 来评价沥青胶结料的高温抗永久变形能力,在此后实验中,研究人员发现车辙因子对基质沥青的高温性能评价效果与实际研究接近,但对改性沥青的评价不准确。利用应力蠕变恢复实验(SCE)能够更好地评价改性沥青的高温性能,更好地反映不同改性程度下沥青的粘弹恢复能力^[8]。图 1 为 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的 SCE 图。

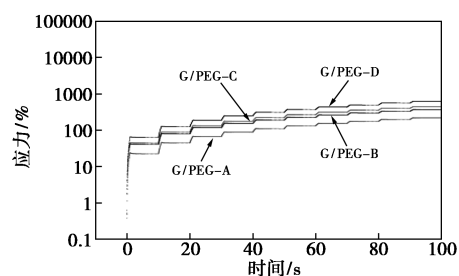


图 1 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的 SCE 图

由图可见,蠕变循环加载 10 次,在 0.1kPa 应力水平作用下,G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的应变随着加载时间的增加而增大,在第一个加载瞬间其应力瞬间增加,应力增加的数量级达到 4 个;随着 G/PEG 掺量的增加,G/PEG-SBS 改性沥青的应变随着加载时间的增加而减小;当持续加载卸载到达 10 个周期时,G/PEG-D 相比 G/PEG-A 的应变增加 3 个数量级,说明 G/PEG 掺量越多,对 SBS 改性沥青胶浆的高温性能影响显著;这主要因为 G/PEG-SBS 改性沥青在长时间的加载卸载作用下,沥青的“粘弹性”发挥了主要作用,当开始保温在 65℃持续 300s,从第 2 个周期开始使得沥青的内能增加,从而沥青材料的黏性在后续加载卸载中发生主要作用(沥青受热,内部分子向无序状态转移,从而黏流动性增加);而随着 G/PEG 掺量的增加,G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的脆性增加,含蜡量增加,蜡含量的增加使得沥青变脆,黏性降低,加载时沥青的“脆性物质”较多。因此,在相同受力和时间内,G/PEG 含量越多的 SBS 改性沥青胶浆的应力较低。

通过上述实验测试数据计算得到平均弹性恢复率和不可恢复蠕变柔量,结果见表 4。

表 4 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆应力蠕变评价指标

样品	G/PEG-A	G/PEG-B	G/PEG-C	G/PEG-D
0.1kPa 应力作用				
平均恢复率 $\bar{\gamma}_{rec}/\%$	2.44	3.96	4.79	5.73
平均不可恢复蠕变柔量	6.03	5.18	4.32	2.47
$\bar{J}_{nr}/kPa^{-1}$				

由表 4 可见,在 0.1kPa 作用力加载时,沥青的平均恢复率随着 G/PEG 掺量的增加而增加;平均不可恢复柔量随着 G/PEG 掺量的增加而降低。主要因为 G/PEG 含量增加,相同质量下 SBS 改性沥青胶浆占比下降,而材料的恢复性能即弹性性能主要由 SBS 改性沥青胶浆提供,因此其值随着 G/

PEG 掺量的增加而降低;而由于 G/PEG 含量增加,相对应的 SBS 改性沥青胶浆含量降低,G/PEG 主要是引起材料的不可恢复率即塑性变形,因此其值随着 G/PEG 掺量的增加而降低。通过上述数据可以计算出,G/PEG-D 相比于 G/PEG-A 的平均恢复率和平均不可恢复蠕变柔量分别提高和降低了 2.34 和 2.44 倍。综上,在高温状态下,G/PEG 掺量越少,所复配的材料的高温性能越好,平均恢复率越高,平均不可恢复率越低。

2.3 FT-IR、SEM 和 DSC 分析

利用 FT-IR 测试 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆后分子官能团的变化情况,以此来评价 SBS 改性沥青的化学结构改变。由于 G/PEG-A、G/PEG-B、G/PEG-C 和 G/PEG-D 复合相变材料中仅 G/PEG 掺量做了变化,没有任何外加材料,因此仅仅只是 G/PEG 掺量对 FT-IR 谱图的透过率有影响。选取 G/PEG-A 复合相变材料,考察其 FT-IR 谱图和 PEG-2000 的差异,结果见图 2。

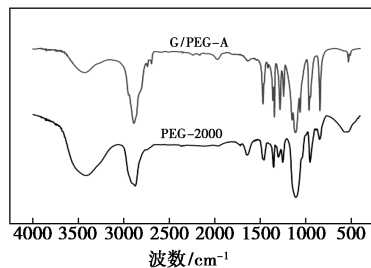


图 2 G/PEG-A 和 PEG-2000 的 FT-IR 谱图

由图可见,G/PEG-A 相比 PEG-2000 的峰吸收强度变化较大,同时在 1800cm^{-1} 和 750cm^{-1} 处出现了明显的不同峰值, 1800cm^{-1} 和 750cm^{-1} 处跟据谱图只是分析得出主要是沥青中 $\text{C}=\text{C}$ 和 SBS 中苯环等结构的存在,即 G/PEG 复合相变材料与 SBS 改性沥青胶浆为物理变化,两相物质仅仅通过沥青包裹和粘结结合在一起,而没有新的峰生成即没有新的物质生成。

通过 SEM 观测 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的微观结构,结果见图 3。

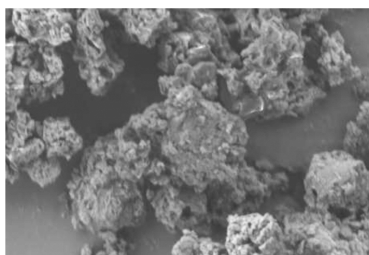


图 3 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的 SEM 图

由图可见,G/PEG-SBS 改性沥青胶浆中类似于凹陷灰度大的区域中的部分为 SBS 改性沥青,类似于凸起松散的部分为 G/PEG 复合相变材料,其与 SBS 改性沥青相互共融,被 SBS 改性沥青所包裹和覆盖,两种材料是物理共融,从微观结构和化学分析上都可以得出 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆为物理相容作用,G/PEG 复合相变材料在 SBS 改性沥青的包裹和粘结作用发生相变过程,同时达到降低温度的作用。

利用 DSC 分析沥青的玻璃化转变温度,可以定性地表征沥青在低温状态下的玻璃-弹性转变点,进而分析沥青老化前后低温性能。对 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆样品的玻璃化转变温度进行测试,结果见表 5。

表 5 G/PEG-SBS 改性沥青的玻璃化转变温度

样品名称	G/PEG-A	G/PEG-B	G/PEG-C	G/PEG-D
玻璃化转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	-12.3	-14.6	-16.2	-17.3

由表 5 可见,随着 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆中 G/PEG 掺量的增加,所制备的 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆的玻璃化转变温度升高,当 G/PEG 掺量为 1:4 时制备的 G/PEG-B,其玻璃化转变温度达到 -14.6°C ,略高于道路用沥青的玻璃化转变温度要求的 -15°C ;当 G/PEG 掺量为 1:5 时制备成 G/PEG-C,其玻璃化转变温度达到 -16.2°C ,即 G/PEG-C 能作为道路用沥青胶浆使用。因此,在满足道路沥青使用规范条件下,G/PEG 复合相变材料掺加在 SBS 改性沥青中的掺量应不大于 1:5,即 G/PEG-C 改性沥青胶浆具有较好的低温性能。

3 结论

G/PEG 以不同比例掺加在 SBS 改性沥青中制备成 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆,随着 G/PEG 掺量越多降温效果越好,但其作为沥青胶浆在道路建材中使用并不意味着掺量越多降温效果越好,道路性能就越好。通过三大指标试验发现,当 G/PEG 掺量在 1:5 时,G/PEG-SBS 改性沥青胶浆和普通 SBS 改性沥青的三大指标性能接近,能够很好地满足道路沥青的性能需求,同时降温效果也较好,降温损耗小于 10%;在应力蠕变实验中发现,G/PEG 掺量越小,沥青胶浆的平均恢复率越好即弹性性能越好;FT-IR 和 SEM 分析结果发现 G/PEG 与 SBS 改性沥青仅为物理作用并未发生化学反应,同时 DSC 结

(下转第 152 页)