

文章编号:1005-0523(2018)04-0133-05

# 纳米石墨烯改性沥青流变性能研究

侯林杰

(郑州市公路管理局,河南 郑州 450052)

**摘要:**在国内外研究现状的基础上,通过布氏粘度、动态剪切流变试验(DSR)和低温弯曲梁流变试验(BBR)研究了纳米石墨烯改性沥青的流变性能,试验结果表明:石墨烯能够明显增加沥青的粘度,改善沥青的高温抗永久变形能力,但对低温性能会产生不利影响。

**关键词:**纳米改性沥青;粘度;动态剪切;低温弯曲流变试验

**中图分类号:**U414

**文献标志码:**A

目前,沥青路面在我国高等级公路的建设中具有广泛的应用,但实际应用过程中沥青路面出现了一系列的问题。例如:在寒冷季节沥青路面容易产生低温开裂,炎热季节重载作用下易产生车辙、推移等永久变形。研究学者一直为如何提高沥青路面性能而不懈努力。国内外大量研究表明:沥青混合料的品质在很大程度上受到沥青胶结料性质的影响<sup>[1-3]</sup>。与传统材料相比,纳米材料以纳米级的优势具备一系列众多优异性能,若能与道路材料有效结合,势必在道路建设方面发挥更大的作用。曾旋通过将纳米材料层状硅酸盐与聚合物改性剂用于沥青中制备了复合改性材料<sup>[4]</sup>。在2008年7月,南非 Tshwane 大学的 W.J.vdm steyn 教授在 SATC 会议中详尽地阐述了十多种纳米材料能够有助于道路材料的性能优化<sup>[5]</sup>。早在2006年,国内的肖鹏等人尝试多种不同制备工艺将纳米 ZnO 粒子及聚合物 SBS 掺入沥青中,并对比分析不同制备工艺的改性沥青分散效果<sup>[6]</sup>。2015年,重庆交通大学许晨以改善沥青温度敏感性为出发点,通过高速剪切方式制备多壁碳纳米管改性沥青<sup>[7]</sup>。本文以石墨烯作为沥青改性剂,通过制备石墨烯改性沥青并对其流变性能进行室内试验研究,旨在为纳米材料在道路建设方面更广泛应用提供一定指导与帮助。

## 1 原材料性能

### 1.1 沥青

本次研究中所选用的基质沥青为东莞泰和沥青有限公司的70号埃索沥青,各项性能均满足规范要求,其相关技术指标值见表1所示。

### 1.2 纳米材料

试验中纳米材料选择青岛沿海碳材料有限公司提供的多层石墨烯,其相关技术指标值见表2所示。

### 1.3 纳米改性沥青的制备

试验采用熔融共混法,主要利用高速剪切乳化机将纳米材料石墨烯分散于沥青中制备改性沥青。具体

收稿日期:2018-01-22

作者简介:侯林杰(1970—),男,高级工程师,研究方向为交通土建。

表1 AH-70# 基质沥青主要技术指标测试结果

Tab.1 Test results of main technical indexes of AH-70# matrix asphalt

测试指标	试验结果	规范要求
针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	68.5	60~80
软化点(R&B)/℃	48.3	≥46
延度(5 cm/min, 15 ℃)/cm	>100	≥100
质量变化/%	0.06	-0.8~+0.8
针入度比/%	75.2	≥69.1
残留延度(15 ℃)/cm	6.9	≥6

表2 试验所用石墨烯技术指标

Tab.2 Technical specifications of graphene

指标	数值
纯度/%	>95
厚度/nm	3.4~8
比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	100~300
层数/层	6~10
片层大小/μm	5~50
电导率/(S/m)	105
硫含量/%	0.5
氧含量/%	0.5
金属杂质/ppm	100

制备步骤如下:

1) 首先将基质沥青放在 135 ℃烘箱中预加热, 后快速转移到电阻炉上加热同时用玻璃棒不断搅拌并使温度保持在 145 ℃左右。

2) 然后将计算称量好的石墨烯分批次缓慢加入到熔融状态的基质沥青中; 待石墨烯完全加入后继续搅拌 15 min, 使沥青与石墨烯初步混合。

3) 将初步混合的石墨烯改性沥青升温至 150 ℃, 开动剪切仪后逐渐增加到 5 000 r/min 的剪切速率高速剪切 120 min, 整个过程用电阻炉控温。最后冷却至室温得到石墨烯改性沥青。

## 2 流变性能

### 2.1 粘度

本次试验对基质沥青和 0.5%, 1% 和 1.5% 掺量的石墨烯改性沥青进行粘度测定, 测试温度为 60, 90, 120, 135, 150 ℃共 5 个温度条件。试验结果如图 1 所示。

从图 1 中可看出随着温度的升高, 基质沥青和石墨烯改性沥青的粘度值均单调降低。同一温度下石墨烯改性沥青粘度值明显高于基质沥青。对于 3 种石墨烯掺量的改性沥青, 同一温度下沥青的粘度随掺量的增加而增大。温度为 60 ℃时, 1.5% 掺量的石墨烯改性沥青粘度值较之于基质沥青从 316.7 Pa·s 上升至 891 Pa·s, 增加约 181%; 在 90 ℃条件下, 1.5% 掺量的石墨烯改性沥青的粘度较基质沥青从 208.5 Pa·s 上升至 232.4 Pa·s, 增加了约 11.5%。沥青在受到剪切应力作用时, 石墨烯的加入增加了沥青的内摩擦力, 从而表现出沥青粘度值的增大。

### 2.2 高温性能

1) 石墨烯对沥青复数剪切模量的影响。复数剪切模量  $G^*$  表征了沥青在剪切荷载下抵抗所变形总阻力的能力, 复数剪切模量  $G^*$  值越大则沥青抗剪切能力就越好。4 种沥青的复数剪切模量  $G^*$  变化如图 2 所示。

由图 2 可以看出随着温度的升高, 4 种沥青的  $G^*$  值均单调下降, 表明温度上升使得 4 种沥青中弹性成分减少。同一温度下 3 种石墨烯改性沥青的  $G^*$  都明显大于基质沥青, 说明纳米材料石墨烯能够提升沥青高温抗变形能力。对比 3 种不同石墨烯改性沥青, 石墨烯掺量越大则沥青的  $G^*$  值越高。石墨烯的掺入增大了沥青材料的内聚力, 石墨烯掺量较高时其在沥青中分散比例就越大, 相互作用增强后导致沥青产生相同形变所需的外力增加, 因此石墨烯改性沥青抗变形能力增强。

2) 石墨烯对沥青相位角的影响。沥青材料的相位角  $\delta$  反应沥青中弹性成分与粘性成分两者比例。 $\delta$  值越大, 表明沥青中粘性成分比例增大, 使得沥青变形后的恢复能力下降<sup>[8]</sup>。4 种沥青的相位角变化如图 3 所示。

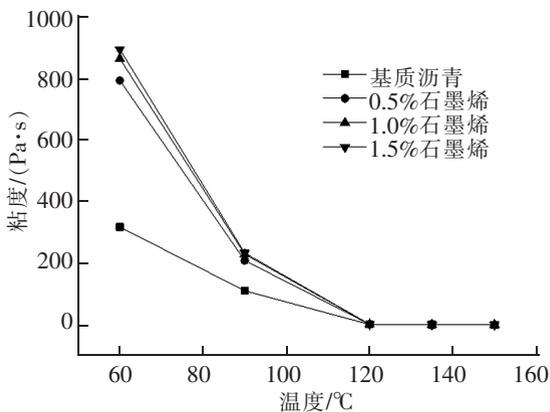


图 1 不同沥青的粘度-温度图

Fig. 1 Different asphalt viscosity - temperature chart

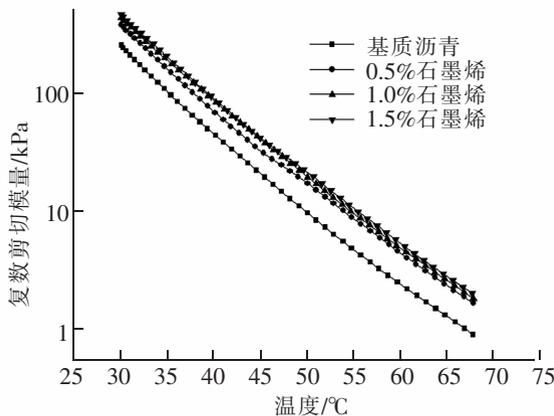


图 2 沥青复数剪切模量随温度变化

Fig.2 The variation of the plural shear modulus of asphalt with temperature

从图 3 中可以看出,随着温度升高,4 种沥青的  $\delta$  值均单调上升,说明温度升高使得沥青材料可自由流动的组分增多。3 种石墨烯改性沥青的  $\delta$  值在试验温度范围内远低于基质沥青,表明石墨烯的加入使得沥青中部分弹性成分增加。对比分析 3 种石墨烯改性沥青,在 30 °C 到 62 °C 范围内, $\delta$  值由小到大依次为 1.5% 石墨烯 < 1% 石墨烯 < 0.5% 石墨烯,说明 1.5% 掺量的石墨烯改性沥青弹性性能最好;高于 62 °C 时石墨烯掺量为 0.5% 的改性沥青  $\delta$  值最小,表明 0.5% 掺量的石墨烯改性沥青有更好的弹性性能。

3) 石墨烯对沥青抵抗高温变形能力的影响。车辙因子  $G^*/\sin \delta$  表征沥青材料抵抗永久变形的能力。 $G^*/\sin \delta$  值越大则表明沥青的抗车辙性能就越好<sup>[9]</sup>。4 种沥青的复数剪切模量  $G^*/\sin \delta$  变化如图 4 所示。

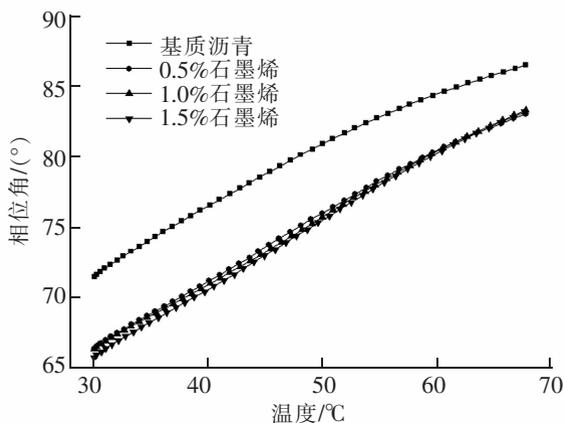


图 3 沥青相位角随温度变化

Fig.3 The variation of pitch phase angle with temperature

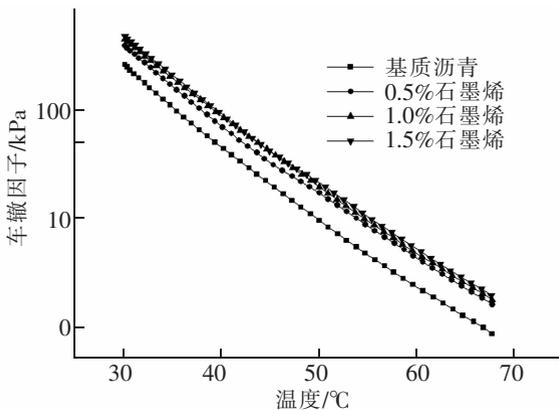


图 4 60 °C 沥青车辙因子变化

Fig.4 Change curve of asphalt rutting factor at 60 °C

从图 4 中可以看出温度升高使得 4 种沥青的车辙因子  $G^*/\sin \delta$  逐渐减小。同一温度条件下,3 种石墨烯改性沥青的  $G^*/\sin \delta$  值明显高于基质沥青,表明石墨烯加入后使沥青抵抗车辙的能力得到强化。随着石墨烯掺量增大,沥青  $G^*$  值增大,同时沥青相位角  $\delta$  值减小,导致沥青流动性降低,因此石墨烯能够较好地提高沥青的抗车辙能力。

### 2.3 低温性能

弯曲梁蠕变试验(BBR)结果以 60 s 时刻的蠕变劲度  $S$  和蠕变速率  $m$  值表示。 $m$  值为蠕变劲度  $S$  随时间的变化率,为劲度对数和时间对数曲线上  $t=60$  s 处的切线斜率。 $m$  值的大小反映了沥青低温劲度的时间

敏感度与应力松弛能力,  $m$  值越大, 沥青的松弛能力越好, 低温条件下越不容易发生开裂现象<sup>[10]</sup>。

在低温条件下, 沥青的蠕变劲度模量愈小, 蠕变速率  $m$  值愈高, 表现出更好的低温流变性能。基质沥青和 0.5%, 1.0%, 1.5% 掺量的石墨烯改性沥青试验结果如图 5~图 6 所示。

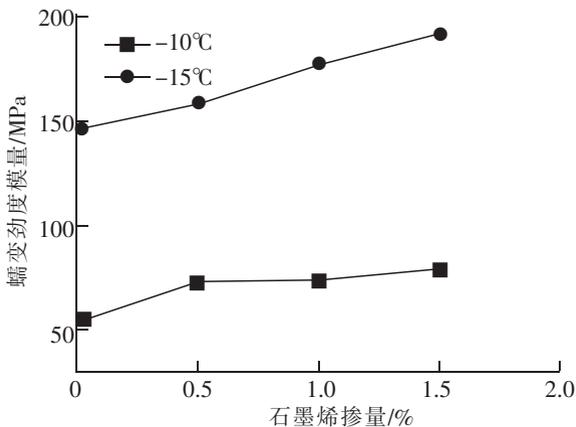


图 5 不同沥青的蠕变劲度

Fig.5 The creep stiffness of different asphalt

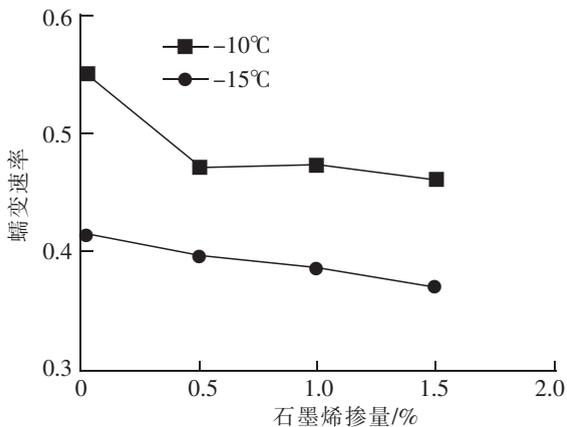


图 6 不同沥青的蠕变速率

Fig.6 The creep rate of different asphalt

由图 5 可知: 基质沥青和 3 种石墨烯改性沥青的蠕变劲度模量随着温度降低都逐渐增加。同一温度条件下, 沥青的  $S$  值随着石墨烯掺量的增加而上升, 由于石墨烯加入沥青后, 改性沥青中结构沥青的比例逐步增加。因此石墨烯改性沥青的弹性性质加强, 相对应的粘性性质消弱, 从而呈现出蠕变劲度模量  $S$  值的增大。

从图 6 中可以看出, 温度降低会使得 4 种沥青  $m$  值下降。无论是在  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  还是  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 石墨烯的加入会使得沥青的蠕变速率下降, 在  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 石墨烯掺量为 1% 的改性沥青在 3 个掺量中略高于两个掺量的  $m$  值; 而在  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下, 沥青  $m$  值随着石墨烯掺量的增加而降低, 石墨烯掺量由 0% 增加到 1.5% 时, 沥青  $m$  值则由 0.414 下降为 0.371。总之, 石墨烯的加入会降低沥青低温条件下的松弛能力。

### 3 结论

采用室内试验方法, 对石墨烯改性沥青的流变性能进行了分析, 主要得出以下结论:

- 1) 从粘度试验结果发现, 石墨烯的加入增加了沥青的内摩擦力, 显著增加了沥青的粘度。
- 2) 通过 DSR 试验发现, 石墨烯改性沥青的复数剪切模量和车辙因子都高于基质沥青, 表明石墨烯能够增加沥青中的弹性成分, 有效改善沥青高温性能。
- 3) 采用 BBR 试验发现, 在低温条件下石墨烯会使沥青蠕变劲度  $S$  值增大, 同时蠕变斜率  $m$  值减小, 沥青柔量降低、应力松弛能力减弱, 表明石墨烯降低了沥青低温抗裂性能。

### 参考文献:

- [1] 王鹏. 碳纳米管/聚合物复合改性沥青界面增强机制及流变特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [2] SHIMAN L, SHIMAN A, SPITSYNA N, et al. Effects of nanocomposites on the high temperature rheological properties of a PG58 asphalt-binder[J]. American Society of Civil Engineers, 2011, 20(12): 229-237.
- [3] 于瑞恩. 氧化石墨烯/聚氨酯复配改性沥青的制备和性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2016.
- [4] 曾旋. 沥青/层状硅酸盐纳半复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [5] STEYN WJ VDM. Research and application of nanotechnology in transportation [R]. South Africa: Proceedings of the 27 Southern African Transport Conference (SATC), 2008.

- [6] 肖鹏,周鑫,张吴红. 纳米 ZnO/SBS 改性沥青微观结构与宏观性能关系研究[J]. 中外公路, 2010, 30(3):244-247.
- [7] 许晨. 基于碳纳米管改性沥青的结构和性能的研究[D]. 重庆:重庆交通大学, 2015.
- [8] 曾诚. 中间相沥青基石墨烯纳米片的高效制备、结构及电化学性能[D]. 福州:福州大学, 2014.
- [9] 孙璐,朱浩然,辛宪涛,等. 纳米改性沥青制备和路用性能研究[J]. 中国公路学报, 2013, 26(1):15-22.
- [10] 张恒龙. 沥青/无机纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.

## Study on Rheological Properties of Nano-Graphene Modified Asphalt

Hou Linjie

(Zhengzhou Highway Administration Bureau, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Based on current researches at home and abroad, the rheological properties of nano-graphene modified asphalt were studied through Brinell viscosity, dynamic shear rheological test (DSRs) and low temperature bending beam rheological test (BBR). The research results show that graphene can obviously increase the viscosity of asphalt and improve its resistance to permanent deformation at high temperature, but it may have a negative effect on the performance at low temperature.

**Key words:** nano-modified asphalt; viscosity; dynamic shear; low temperature bending rheological test

(上接第 123 页)

## Study on Snowmelt Life and Performance of Ultra-Thin Salinity Snow Melting Asphalt Overlay

Han Liang<sup>1</sup>, Shi Kai<sup>1</sup>, Wang Sulan<sup>1</sup>, Zang Boqing<sup>1</sup>, Wang Bo<sup>2</sup>, Wang Yuqing<sup>1</sup>

(1. Transportation Bureau of Baoding, Baoding 071000, China;

2. School of Highway Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** The use of ultra-thin salinity from the snow melting asphalt as a road cover can not only effectively remove the road snow and reduce road maintenance costs, but also effectively extend the use of asphalt pavement life. Based on current researches in China and abroad, the mechanism of snow melting by TSSAM was explained in this paper, and the effects of mechanism of porosity, temperature, water and salt substitution and other factors on the snowmelt performance of TSSAM were analyzed. Then, the key factors influencing the snow melting performance and snow melting life were obtained by using the gray correlation entropy analysis. Finally, the regression equation was used to obtain the prediction equation of snow melting performance and snow melting life. This paper provides reference for the research of salinized snow surface.

**Key words:** TSSAM; salinity; snow melting performance; snow melting life