

# 机械剥离石墨烯对沥青性能的影响研究

李科<sup>1</sup>, 黄维蓉<sup>2</sup>, 任海生<sup>3</sup>

(1. 四川理工技师学院, 四川 成都 611130; 2. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆市 400074;

3. 东南大学 交通学院智能运输系统研究中心, 江苏 南京 210096)

**摘要:**为研究机械剥离石墨烯掺量对基质沥青性能的影响,以机械剥离石墨烯为改性剂,制备不同石墨烯掺量的改性沥青。采用三大指标试验以及动态剪切流变试验对石墨烯改性沥青的常规物理性能和流变性能进行研究。试验结果表明:石墨烯改性沥青与基质沥青相比针入度降低、软化点增加、延度降低,石墨烯对沥青的高温性能改善明显,而低温性能有所降低;石墨烯掺量为0.35%时,石墨烯与沥青存在一个相对平衡的状态,此时改性沥青材料具有较强的抗高温车辙变形能力。

**关键词:**石墨烯; 基质沥青; 石墨烯改性沥青; 流变性能

**中图分类号:** U414 **文献标志码:** A

石墨烯作为目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型二维碳纳米材料,本身具备诸多优秀的性能:十分良好的强度、柔韧、导电、导热、光学特性等<sup>[1-2]</sup>,基于这些优异的性能,加之纳米材料与传统材料复合时,在纳米尺度的诸多效应下可能改善原材料的性质或产生其他意想不到的结果,因此成为改善材料性能的一条重要途径<sup>[3]</sup>。近年来,纳米技术也逐渐渗透到交通建筑材料领域,道路工作者已开始尝试将纳米技术应用于改性沥青材料的研究和开发,以提高沥青路面的路用性能,满足交通发展的需要。沥青路面的宏观路用性能是由路面材料组成的微观结构决定,尤其是在微米和纳米尺度下发生的作用,因而纳米改性沥青能够从根本上大幅度改善沥青性能<sup>[4-7]</sup>。而国内外对于石墨烯改性沥青的研究还未形成较系统的研究领域,研究的难点在于性能优良的石墨烯改性沥青的制备,影响后续性能评价结果的真实性。针对这一问题,该文将从原材料的选择方面进行改善。石墨烯粉体的制备方法主要有氧化还原法与机械剥离法,对于现有的石墨烯改性沥青研究主要采用氧化还原法制备的石墨烯作为改性剂,或者研究中并未指出采用何种方法制得的石墨烯<sup>[8-10]</sup>。由于制备方法上有很大差异,最终制得的石墨烯在质量上也有所差异,主要表现在石墨烯晶体结构的完好程度,层之间相对分离的状态,这也决定了石墨烯性能的好坏,在机械剥离法制得的石墨烯中表现好于氧化还原法<sup>[11-12]</sup>,此石

烯的片层结构较好,团聚现象不明显,与沥青复合后的相容性也较好。对于纳米材料与沥青等聚合物复合时,普遍存在团聚严重、微观分散较差的问题,同样存在于石墨烯材料,改善此种现象的一种重要途径是对纳米材料进行表面改性<sup>[13-14]</sup>。为得到性能较优的石墨烯改性沥青,选用机械剥离法制得经过表面改性的石墨烯作为改性剂对基质沥青的性能影响进行研究,进一步完善石墨烯改性沥青的研究。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 原材料

采用壳牌 70<sup>#</sup> A 级沥青,其性能指标见表 1。针

表 1 壳牌 70<sup>#</sup> A 级沥青性能指标

试验项目	单位	实测结果	技术要求
针入度(25℃,100g,5s)	0.1 mm	67.7	60~80
延度(10℃,5cm/min)	cm	>100	≥25
软化点(环球法)	℃	49	≥46
密度(15℃)	g/cm <sup>3</sup>	1.021	实测
质量变化	%	0.06	[-0.8,0.8]
旋转薄膜烘箱 试验(163℃, 75~85 min)	残留针入度 比(25℃)	68.6	≥61
残留延度 (10℃)	cm	50	≥6

收稿日期:2021-06-09(修改稿)

作者简介:李科,男,硕士。E-mail:runninglike@163.com

对纳米材料在与沥青复合时团聚现象较明显的问题,采用某石墨烯技术股份有限公司提供的机械剥离法制

得经过表面改性的亲油性石墨烯,呈黑灰色粉末主要性能指标见表 2。

表 2 石墨烯性能指标

外观	碳含量/ %	石墨烯层数 (厚度)	接杆氧 含量	堆积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	水的质量 分数/%	片径 ( $D_{50}$ )/ $\mu\text{m}$	径厚比 (平均)
黑色粉体	$\geq 98$	1~3层,单层率大于80%	极少	0.01~0.02	$< 2.0$	4~7	8 500

## 1.2 制备工艺

以熔融共混法为制备原理<sup>[15-16]</sup>,石墨烯掺量按照占沥青质量的 0%、0.175%、0.35%、0.525%、0.7%、1.05% 分别称取,先将沥青加热熔融状态后,加入石墨烯搅拌均匀,然后再分别采用高速剪切机制备石墨烯改性沥青,制备工艺参数为:4 500 r/min 高速剪切 30 min,用电热装置将温度控制在 135~145 °C。

## 1.3 性能评价试验方法

采用三大指标以及动态剪切流变试验评价石墨烯对基质沥青性能的影响。针入度、软化点、延度试验按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》进行。使用动态剪切流变仪进行温度扫描试验,采用应变控制模式,试验参数为:频率  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,应变  $\gamma = 12\%$ ,沥青试样直径为 25 mm,厚度 1 mm,扫描温度 46、52、58、64、70 °C。流变性能试验采用日产 Gemini150 ADS 动态剪切流变仪。

# 2 结果与讨论

## 2.1 三大指标

### 2.1.1 针入度

各掺量下石墨烯对基质沥青针入度影响的试验结果如图 1 所示。

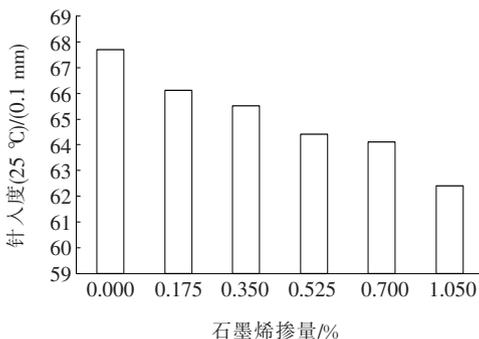


图 1 石墨烯掺量对针入度的影响

由图 1 可知:随石墨烯掺量的增加,改性沥青针入度降低,这是由于石墨烯在沥青中分散均匀,与沥青分

子链之间的相互穿插交接作用随石墨烯掺量增加而增强,限制沥青的运动,导致沥青变稠变硬。

### 2.1.2 软化点

各掺量下石墨烯对基质沥青软化点影响的试验结果如图 2 所示。

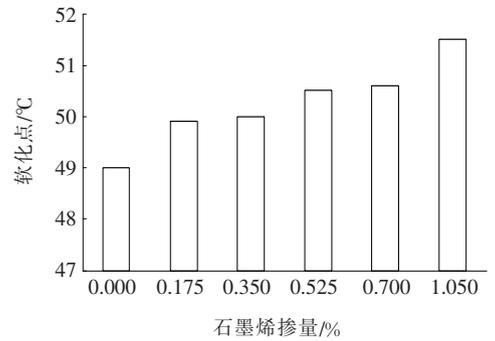


图 2 石墨烯掺量对软化点的影响

由图 2 可知:随着石墨烯掺量的增加,软化点表现为持续增长的趋势,表明石墨烯的掺入使得基质沥青的黏度增加,改性沥青的高温性能提升。随着石墨烯掺量的增多,石墨烯片层结构与沥青分子链之间形成空间网络,在高温条件下阻碍沥青分子的移动,且石墨烯超高温稳定性进一步提高了改性沥青高温条件下的抗变形能力。

### 2.1.3 延度

各掺量下石墨烯对基质沥青延度影响的试验结果如图 3 所示。

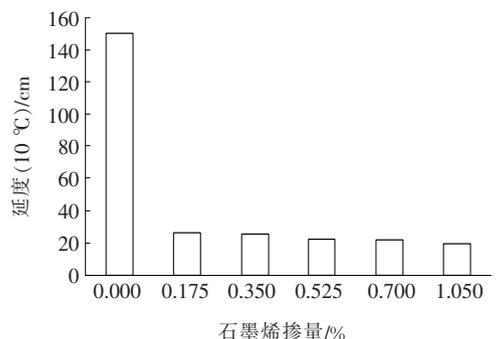


图 3 石墨烯掺量对延度的影响

由图3可知:石墨烯掺量对延度的影响可分为两个阶段:第一阶段(掺量0%~0.175%)延度急剧下降;第二阶段(掺量0.175%~1.05%)延度下降趋于缓慢平稳。整体表现为石墨烯的掺入降低了沥青的低温性能;石墨烯作为一种刚性材料添加到沥青中,石墨烯片层结构穿插在沥青分子之间,改变了沥青原有的整体连续性,且两者之间为物理链接,链接力较弱<sup>[13]</sup>导致改性沥青的低温延展性较弱;此外,当石墨烯在沥青中分散性不足时,存在少许团聚,导致在石墨烯与沥青形成空间网络结构的过程中出现空洞与缺陷,改性沥青延度降低;而后续随石墨烯掺量增加,改性沥青延度下降缓慢,表明石墨烯掺量增大到一定程度以后对改性沥青的延度影响较小,延度不随石墨烯掺量变化而变化。

## 2.2 流变性能

### 2.2.1 石墨烯掺量对复数模量( $G^*$ )的影响

不同掺量下的石墨烯改性沥青复数模量( $G^*$ )随温度变化的结果如图4所示。

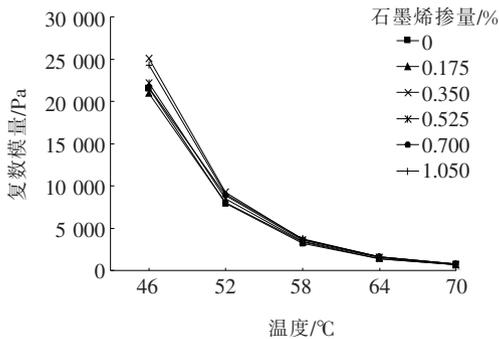


图4 不同石墨烯掺量对沥青复数模量( $G^*$ )的影响

复数模量( $G^*$ )可以反映沥青材料的弹性成分的大小,值越大,表示抵抗变形的能力越大。由图4可看出:各掺量下的石墨烯改性沥青的复数模量均随温度的升高而呈降低的趋势,而掺量0.35%与1.05%的复数模量明显高于其他掺量的改性沥青,说明在这两种掺量下的石墨烯对沥青的复数模量贡献较大,提升了沥青材料抵抗剪切变形的能力。

石墨烯与沥青相互作用时,石墨烯的片层结构与沥青分子链段之间是以缠绕插层的方式相互结合的。而石墨烯掺量为0.35%的复数模量略高于1.05%,表明0.35%的石墨烯可与沥青分子链段之间形成良好的作用形态,而继续增加石墨烯掺量时,在0.35%~1.05%范围内,改性沥青的复数模量反而降低;主要是由于此阶段的石墨烯掺量打破了0.35%的石墨烯作用的平衡形态,超过了石墨烯在沥青中作用的最大临

界体积分数,加上石墨烯本身良好的润滑作用,较多的石墨烯导致了沥青抗变形能力降低,表现为复数模量降低;而在石墨烯增加到1.05%后改性沥青的复数模量又增加,这是低石墨烯掺量的“改性效果”与过多石墨烯掺量的“填料硬化效应”相叠加的结果。

### 2.2.2 石墨烯掺量对相位角( $\delta$ )的影响

不同掺量下的石墨烯改性沥青相位角( $\delta$ )随温度变化的结果如图5所示。

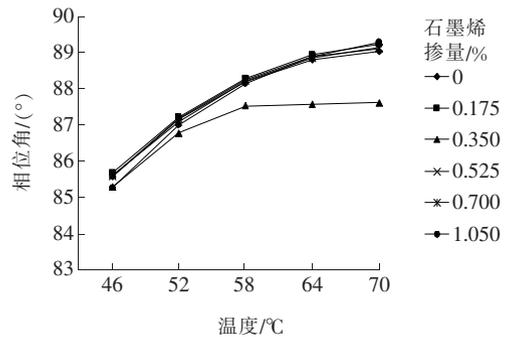


图5 不同石墨烯掺量对沥青相位角( $\delta$ )的影响

相位角( $\delta$ )可以反映沥青黏弹性的相对比例,其值越小,表明沥青中弹性成分越大,高温性能越好,变形后恢复能力越强。由图5可以看出:各掺量下的石墨烯改性沥青的相位角随着温度的增加而增大,弹性性能降低;而掺量为0.35%石墨烯改性沥青的相位角( $\delta$ )曲线与其余掺量下的相位角( $\delta$ )曲线明显的独立开来,且随着温度的升高,相位角( $\delta$ )明显低于其他掺量石墨烯沥青的相位角( $\delta$ ),在温度升高到58~70℃这一阶段,相位角的变化趋于平稳,说明掺量0.35%时的石墨烯与沥青作用后的弹性效果明显。上述结果是因为0.35%掺量的石墨烯已经与沥青分子链段之间形成了良好的作用形态,此掺量的石墨烯与沥青能够生成更多类弹性物质,且在温度升高情况下,此弹性比例维持在一个相对稳定状态,而过多的石墨烯将打破这种平衡形态,并不能改善这种作用。

### 2.2.3 石墨烯掺量对车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )的影响

不同掺量下的石墨烯改性沥青车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )随温度变化的结果如图6所示。

车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )可以反映沥青抵抗永久变形的能力,其值越大,表示抵抗高温车辙的能力越强。由图6可以看出:随温度升高,各掺量石墨烯改性沥青车辙因子降低,弹性能力随之降低;石墨烯含量为0.35%和1.05%时的车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )比较接近,甚至0.35%掺量的车辙因子略高于1.05%,说明较低掺量石墨烯(0.35%)已经达到了较高掺量石墨烯(1.05%)

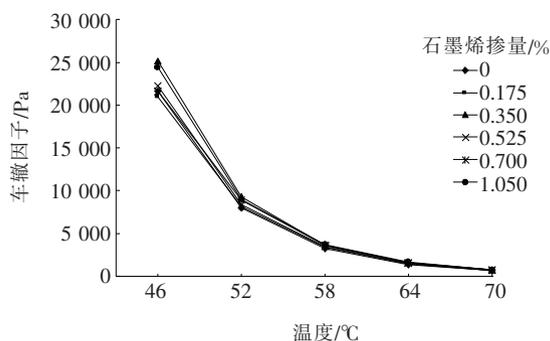


图 6 不同石墨烯掺量对沥青车辙因子 ( $G^*/\sin\delta$ ) 的影响

时的改性效果。这种现象是由于较高复数模量 ( $G^*$ ) 与较小的相位角 ( $\delta$ ) 共同作用的结果,具体原因前面已做分析;此时 0.35% 掺量的车辙因子最大,表现为弹性性质显著,抗高温永久变形的能力最强。

从流变性能与三大指标结果来看,两类试验方法的关联性在高温性能方面,软化点试验表明石墨烯的加入可以改善沥青的高温性能;而在流变性能的研究中,相位角 ( $\delta$ ) 结果表明,石墨烯掺量为 0.35% 时,沥青能够生成更多类弹性物质,以此种改性效果去影响沥青的车辙因子,改善高温性能;并不是过多掺量的石墨烯使沥青发生“填料硬化效应”,去改善高温性能。

### 3 结论

选用机械剥离法制得经过表面改性的石墨烯作为改性剂对基质沥青的性能影响进行研究,得到以下结论:

(1) 石墨烯改性沥青随石墨烯掺量的增加加入度降低、软化点升高、延度降低明显,石墨烯对沥青的高温性能改善明显,但低温性能有所降低。

(2) 各掺量下的石墨烯改性沥青的复数模量 ( $G^*$ ) 中,0.35% 与 1.05% 具有较高的复数模量,而 0.35% 的复数模量略高于 1.05%,此掺量下的沥青材料抵抗剪切变形的能力较强。

(3) 各掺量下的石墨烯改性沥青的相位角 ( $\delta$ ) 中,0.35% 掺量石墨烯改性沥青的相位角明显小于其他掺量石墨烯改性沥青的相位角 ( $\delta$ ),此掺量的石墨烯与沥青能够生成更多类弹性物质。

(4) 各掺量下的石墨烯改性沥青的车辙因子 ( $G^*/\sin\delta$ ) 中,0.35% 与 1.05% 掺量具有较高的车辙

因子,而 0.35% 的车辙因子略高于 1.05%。说明 0.35% 掺量的石墨烯与沥青复合存在一个相对平衡的状态,此时沥青材料具有较强的抵抗高温车辙变形能力。

### 参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. Science (New York, N. Y.), 2004, 306 (5 696): 666—669.
- [2] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用 [J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1 149—1 159.
- [3] VOLLATH D, SZABÓ D V. Coated Nanoparticles: A New Way to Improved Nanocomposites [J]. Journal of Nanoparticle Research, 1999, 1(2): 235—242.
- [4] 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.
- [5] 仲尼, 李增杰, 李帅. 纳米碳酸钙对道路石油沥青流变特性的影响 [J]. 中外公路, 2019, 39(4): 254—258.
- [6] 郭诗惠, 刘炳. 纳米材料复配对 SBS 改性沥青流变及抗老化性能的影响 [J]. 中外公路, 2019, 39(3): 241—246.
- [7] 叶中辰, 武星. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性沥青老化性能及黏温特性研究 [J]. 中外公路, 2017, 37(6): 271—273.
- [8] HAN M Z, LI J, MUHAMMAD. Effect of Polystyrene Grafted Graphene Nanoplatelets on the Physical and Chemical Properties of Asphalt Binder [J]. Construction & Building Materials, 2018, 20(6): 108—119.
- [9] 王成超. 碳纳米材料改性沥青的制备、机理与性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [10] 候林杰. 纳米石墨烯改性沥青流变性能研究 [J]. 华东交通大学学报, 2018, 35(4): 133—137.
- [11] 王炎, 郭航, 李娟. 石墨烯制备及其应用安全 [C]. 《环境工程》2018 年全国学术年会论文集 (中册), 2018.
- [12] 冯攀, 俞小花, 李永刚, 等. 石墨烯的制备及载体应用研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 14—17, 21.
- [13] 王彦. 石墨烯的制备及其在聚合物复合材料中的应用 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [14] 胡圣飞, 张帆, 张荣, 等. 石墨烯表面改性及其在聚合物导电复合材料中的应用研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 184—190.
- [15] 于锦, 徐燕. 石墨烯/聚合物功能化复合材料的研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2017, 36(9): 64—70.
- [16] 武涛, 汤颖颖, 王经逸, 等. 石墨烯导电高分子复合材料研究进展 [J]. 橡塑技术与装备, 2014, 40(2): 1—6, 10.