

DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.20230923001

文章编号: 1674-599X(2026)02-0144-10

引用格式: 欧莎, 张映雪, 朱文静, 等. 基于表面能理论的改性沥青与花岗岩碎石黏附性能研究[J]. 交通科学与工程, 2026, 42(2): 144-153.

Citation: OU Sha, ZHANG Yingxue, ZHU Wenjing, et al. Adhesion properties of modified asphalt to granite gravel based on surface energy theory [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2026, 42(2): 144-153.

# 基于表面能理论的改性沥青与花岗岩碎石黏附性能研究

欧莎<sup>1</sup>, 张映雪<sup>1</sup>, 朱文静<sup>1,2</sup>, 柳力<sup>1</sup>, 王模<sup>2</sup>

(1. 长沙理工大学 交通学院, 湖南 长沙 410114; 2. 海南省交通建设管理局, 海南 海口 570100)

**摘要:**【目的】分析氧化石墨烯(graphene oxide, GO)对沥青黏附性能的影响。【方法】在基质沥青中添加不同掺量(质量分数为0.04%、0.08%、0.12%、0.16%)的GO、硅烷偶联剂(KH550)及GO分散液来制备改性沥青, 并对其进行定性水煮试验以及定量接触角试验。基于表面自由能理论, 计算GO、KH550-GO改性沥青黏附功等参数, 用以综合评价其黏附性能; 通过浸水马歇尔和冻融劈裂试验对改性沥青混合料的水稳定性进行验证; 通过车辙试验对混合料的高温稳定性进行评价。【结果】加入KH550-GO对基质沥青进行改性后, 沥青和集料体系表面能显著加强, 同时KH550-GO的加入对基质沥青黏附功有显著提升。当KH550-GO掺量为0.12%时, 改性沥青混合料的残留稳定度和冻融劈裂强度比最大, KH550-GO沥青混合料的高温稳定性以及水稳定性最佳。【结论】所提方法能很好地改善沥青性能。

关键词: 表面自由能; 氧化石墨烯; 黏附性能; 水稳定性; 硅烷偶联剂

中图分类号: TU528

文献标志码: A

## Adhesion properties of modified asphalt to granite gravel based on surface energy theory

OU Sha<sup>1</sup>, ZHANG Yingxue<sup>1</sup>, ZHU Wenjing<sup>1,2</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, WANG Mo<sup>2</sup>

(1. School of Transportation, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Hainan Provincial Transportation and Construction Management Bureau, Haikou 570100, China)

**Abstract:** [Purposes] This study aims to analyze the effect of graphene oxide (GO) on the adhesion properties of asphalt. [Methods] GO and KH550-GO dispersions with different dosages (mass fractions of 0.04%, 0.08%, 0.12%, and 0.16%) were added to the matrix asphalt to prepare modified asphalt, and the qualitative boiling test and quantitative contact angle test were carried out on it. Based on the surface free energy theory, the adhesion work and other parameters of the GO and KH550-GO modified asphalt were calculated to comprehensively evaluate its adhesion properties. The immersion Marshall test and freeze-thaw splitting test were conducted to verify the water stability of the modified asphalt mixtures. The wheel rutting test was performed to evaluate the high-temperature stability of the mixtures. [Findings] After the addition of KH550-GO for modification of the matrix asphalt, the surface energy of asphalt and aggregate system is significantly strengthened, and the addition of KH550-GO significantly improves the adhesion function of the matrix asphalt. The residual stability and freeze-thaw splitting strength ratio of the modified asphalt mixture are the highest when the KH550-GO dosage is 0.12%, and the high-temperature stability and water stability of the KH550-GO asphalt mixture are the best. [Conclusions] The proposed method can effectively improve the performance of asphalt.

收稿日期: 2024-02-25

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52208423)

通信作者: 欧莎(2000—), 女, 硕士, 主要从事道路材料方面的研究工作。E-mail: 1652480254@qq.com

投稿网址: <https://jtkxygc.csust.edu.cn/jtkxygc/home>

**Key words:** surface free energy; graphene oxide; adhesion properties; water stability; silane coupling agent

随着我国公路建设的迅猛发展,沥青的路用性能备受关注。在众多提升沥青性能的方法中,将改性剂加入沥青是最为常见且有效的手段之一。研究发现,在沥青中添加氧化石墨烯(graphene oxide, GO)能够阻挡氧气分子穿透,进而减缓沥青的老化进程<sup>[1]</sup>。然而,目前氧化石墨烯对沥青水稳定性的作用机理仍有待进一步深入研究。

硅烷偶联剂(KH550)具有特殊的化学性质,其分子中的硅和碳官能团能够分别与无机物中的-OH以及有机物中的分子链发生结合,从而有效提高化合物的黏结性能和物理化学性能<sup>[2]</sup>。利用硅烷偶联剂的桥联作用,可改善酸性集料与沥青之间的黏附性,促使GO与沥青形成紧密结合的界面<sup>[3]</sup>,此为花岗岩集料与沥青路面的结合提供了理论依据。

王慧茹等<sup>[4]</sup>以硅烷偶联剂作为改性剂制备功能化GO,发现其热稳定性得到显著提高。李秀君等<sup>[5]</sup>发现,与传统石料混合料相比,在电路板粒料混合料中加入硅烷偶联剂后,混合料的各项性能均得到改善。LU等<sup>[6]</sup>的研究表明,硅烷偶联剂的浓度以及浸泡时间对纤维的表面形貌和力学性能有较大影响。YANG等<sup>[7]</sup>采用硅烷偶联剂对花岗岩聚集体表面进行改性,结果显示,改性后的沥青混合料残余稳定性和劈裂抗拉强度比更高。此外,为探究硅烷偶联剂对酸性集料的影响,吕松涛等<sup>[8]</sup>研究发现,经硅烷偶联剂改性后的集料接触角减小,集料与沥青之间的黏附性得到有效提升。孙吉书等<sup>[9]</sup>通过试验发现,沥青与铁尾矿碎石之间的黏结性能与KH550的用量为正相关关系。相关研究表明<sup>[10-11]</sup>,将KH550作为改性剂对二氧化硅进行改性时,可改善其团聚现象,提高二氧化硅颗粒的分散性。在沥青中加入硅烷偶联剂,能够显著提高沥青砂浆的高温性能和黏结性,同时优化其低温性能<sup>[12-13]</sup>。

目前,国内外采用硅烷偶联剂对材料进行表面改性的研究越来越多,已形成了较完善的技术体系。然而,目前该技术背后的微观机理尚不明确,且针对改性沥青混合料的研究还不够全面。当前,大部分研究聚焦于玄武岩等优质集料,对于花岗岩等酸性集料以及优质石料匮乏地区的用料情况关注较少。鉴于此,本文基于表面能理论,通过接触角试验获取沥青-集料的表面能相关参数,定量分析

不同沥青与集料之间的黏附性能,进而量化不同改性剂的改善效果。

## 1 材料与试验

### 1.1 试验材料

1) 基质沥青。本文选用泰普克 A-70# 基质沥青,技术指标见表1。

表1 基质沥青基本技术指标

Table 1 Basic technical specifications of matrix asphalt

试验指标	单位	规范要求	试验结果	
针入度(25 °C, 5 s, 100 g)	0.1 mm	60.0 ~ 80.0	67.2	
针入度指数		-1.5 ~ 1.0	-1.3	
软化点	°C	≥46.0	48.1	
动力黏度(60 °C)	Pa·s	≥180	193	
延度(15 °C)	cm	≥100	>150	
闪点	°C	≥260	>300	
溶解度	%	≥99.50	99.69	
密度(15 °C)	g/cm <sup>3</sup>	实测记录	1.035	
TFOT后	质量变化	%	≤± 0.800	0.025
	残留针入度比	%	≥61	66
	残留延度(10 °C)	cm	≥6	8

2) 氧化石墨烯与硅烷偶联剂。

本文选用深圳市国恒启航科技公司生产的氧化石墨烯分散液,氧化石墨烯基本参数见表2;选用南京创世化工助剂有限公司生产的硅烷偶联剂KH550,基本参数见表3(折光率n<sub>D25</sub>意为在25 °C条件下,以钠光谱D线(589.3 nm 黄光)为光源测得的物质折光率)。

表2 氧化石墨烯基本参数

Table 2 Basic parameters of graphene oxide

外观	纯度/ %	浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	片层直径/ μm	氧含量/ %	碳含量/ %
棕褐色液体	98	5	0.2 ~ 10.0	>42	<46

表3 硅烷偶联剂KH550基本参数

Table 3 Basic parameters of silane coupling agent KH550

外观	25 °C下密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	沸点/ °C	折光率n <sub>D25</sub>	主含量/ %
无色透明液体	0.946	217	1.420	98.5

## 1.2 KH550-GO及改性沥青的制备

### 1) KH550-GO的制备方法。

在烧杯中倒入 1 mol 的 KH550, 然后向烧杯中添加 1 L 乙醇与水的混合溶液, 其中乙醇与水的体积比为  $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=4:1$ , 将混合溶液经超声处理 30 ~ 60 min 后, 搅拌 15 min, 密封备用。根据所需掺量, 取上述溶液与氧化石墨烯搅拌混合。使用盐酸调节溶液的酸碱度, 使溶液的 pH 值达到 5, 然后将溶液置于 50 °C 的水浴中加热, 反应一段时间后, 将温度升至 70 °C 继续反应。反应结束后, 冷却至室温, 经多次洗涤后制得 KH550-GO。

### 2) KH550-GO 改性沥青的制备方法。

本文采用北京航天科宇公司生产的 GS-1 型高速剪切机来制备改性沥青, 主要步骤如下: 首先, 将 400 g 基质沥青加入不锈钢容器中, 随后把该容器放置在温度为 145 °C 的加热炉上。同时, 对氧化石墨烯超声处理半小时备用。接着, 分别取不同的 GO 和 KH550-GO, 按照 0.04%、0.08%、0.12%、0.16% 的掺量加入基质沥青中, 并设置对照组。在制备过程中, 将温度控制在 145 ~ 150 °C, 以 3 000 r/min 的剪切速率连续剪切 45 min, 确保 GO 能够均匀地熔融在沥青中。剪切完成后, 把混合物继续置于 130 °C 的恒温烘箱中培养 60 min。本试验中改性沥青的名称与对应的掺量说明见表 4。

表 4 KH550-GO 改性沥青样品名称说明表

Table 4 KH550-GO modified asphalt sample name description table

样品名称	说明
70#	不添加任何改性剂的 70# 基质沥青
G <sub>1</sub>	GO 改性沥青中 GO 的掺量为 0.04%
G <sub>2</sub>	GO 改性沥青中 GO 的掺量为 0.08%
G <sub>3</sub>	GO 改性沥青中 GO 的掺量为 0.12%
G <sub>4</sub>	GO 改性沥青中 GO 的掺量为 0.16%
KG <sub>1</sub>	KH550-GO 改性沥青中 KH550-GO 的掺量为 0.04%
KG <sub>2</sub>	KH550-GO 改性沥青中 KH550-GO 的掺量为 0.08%
KG <sub>3</sub>	KH550-GO 改性沥青中 KH550-GO 的掺量为 0.12%
KG <sub>4</sub>	KH550-GO 改性沥青中 KH550-GO 的掺量为 0.16%

## 2 KH550-GO 改性沥青常规性能试验结果分析

### 2.1 针入度试验分析

GO 改性沥青与 KH550-GO 改性沥青的针入度如图 1 所示。由图 1 可知, GO 与 KH550-GO 的加入使得针入度均呈现下降趋势, 这说明改性沥青的稠度随之增加, GO 与 KH550-GO 的片层分子间作用力很强, 限制了沥青分子的运动。进一步分析发现, 当 KH550-GO 的掺量从 0.00% 增加至 0.12% 时, 其对应的针入度高于 GO 改性沥青的针入度。这一现象说明, KH550 能够显著改善 GO 的改性效果。在同一掺量下, KH550-GO 改性沥青的针入度始终更大。这是因为掺入 KH550 后, GO 片层的范德华力降低, 沥青分子链运动受到的阻碍相应减小, 进而减缓了针入度的降低幅度。

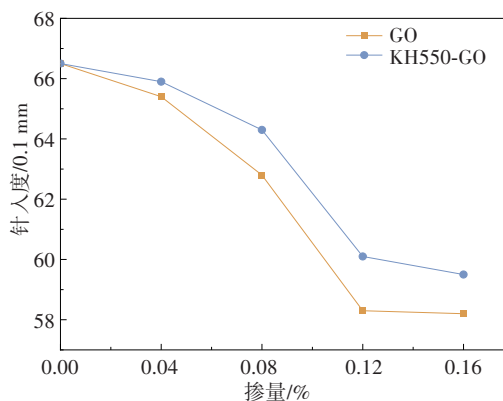


图 1 GO 与 KH550-GO 改性沥青的针入度

Fig. 1 Needle penetration of GO and KH550-GO modified asphalt

### 2.2 软化点试验分析

GO 与 KH550-GO 改性沥青的软化点如图 2 所示, 由图 2 可知, 在一定范围内, 随着 GO 以及 KH550-GO 掺量的增加, 改性沥青的软化点也随之升高。当掺量达到 0.12% 时, 软化点升至最大值, 其中 GO 改性沥青和 KH550-GO 改性沥青的软化点分别较基质沥青 (48.1 °C) 的上升了 4.4% 和 7.9%。究其原因, GO 具有良好的导热性能和耐高温性能, 同时其层状结构体系能使得沥青的结构更加稳定, 这是改性沥青软化点升高的重要因素。此外, KH550-GO 改性沥青的软化点增幅明显大于 GO 改性沥青的, 这是因为 KH550 掺入后能使 GO 的分散性增强, 耐热性能进一步提升。然而, 当掺量从 0.12% 增加至 0.16% 时, 软化点开始降低。这是因为 GO 中的含氧官能团与沥

青发生了物化反应,形成了立体网状结构,阻碍了沥青分子的运动,导致沥青的高温稳定性下降。

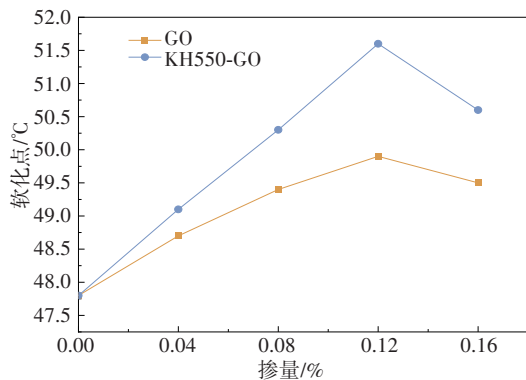


图2 GO改性沥青与KH550-GO改性沥青的软化点  
Fig. 2 Softening point of GO and KH550-GO modified asphalt

### 2.3 延度试验分析

GO与KH550-GO改性沥青的延度如图3所示,GO以及KH550-GO的加入会使沥青的延度降低,改性沥青在低温状态下抵抗外力作用的能力减弱,易发生断裂变形甚至破坏。GO与KH550-GO的加入会使沥青中出现团聚现象,导致沥青延度下降。此外,KH550-GO改性沥青的延度更高,且当掺量为0.08%时,KH550-GO与GO改性沥青的延度分别为205、211 cm。原因是KH550的加入会使GO的形态发生改变,周期结构发生破坏,减少了GO的聚集,分散更加均匀,改善了GO与沥青之间的相容性,减缓了沥青延度的降低速率。

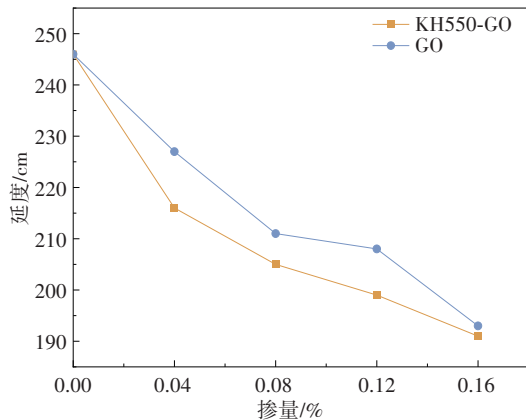


图3 GO与KH550-GO改性沥青的延度  
Fig. 3 Ductility of GO and KH550-GO modified asphalt

## 3 KH550-GO改性沥青与花岗岩集料的黏附性研究

### 3.1 基于水煮法的沥青与花岗岩集料黏附性评价

采用水煮法来评定不同掺量GO、KH550-GO改性沥青与花岗岩集料的黏附性等级。用13.2~19.0 mm

筛孔对集料进行过筛,取规则整齐的立方体花岗岩碎石若干进行试验。

表5 沥青与集料剥落等级

Table 5 Asphalt and aggregate stripping grades

剥落率	黏附等级	沥青薄膜在集料表面的剥落情况
接近0%	5	沥青薄膜完好
<10%	4	沥青薄膜基本完好,部分表面有微量沥青剥落
<30%	3	沥青薄膜部分剥落
≥30%	2	沥青薄膜大量剥落
石料基本裸露	1	沥青薄膜基本浮于水面

基质沥青、GO以及KH550-GO改性沥青与花岗岩的水煮法剥落试验结果如图4所示。



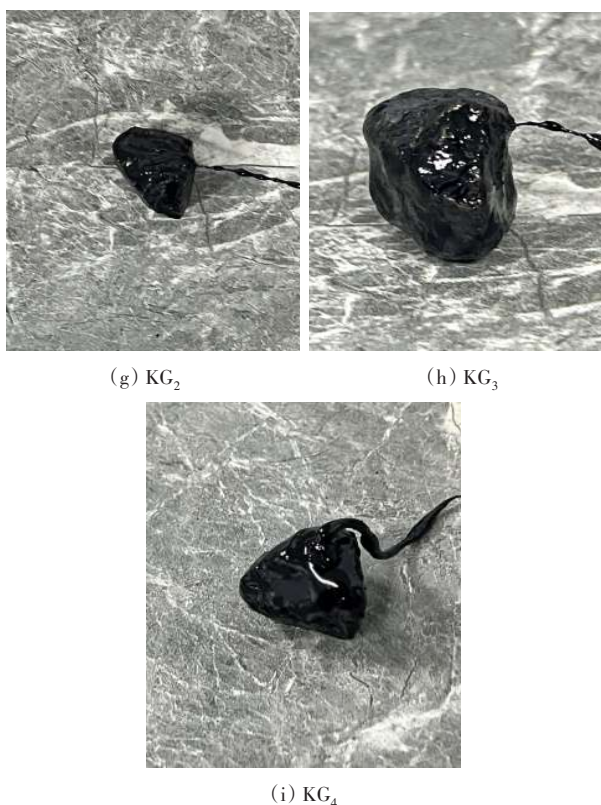


图4 GO、KH550-GO改性沥青与花岗岩的剥落图像  
Fig. 4 Stripping images of GO and KH550-GO modified asphalt with granite

根据黏附性等级划分标准,不同沥青与花岗岩组合的水煮法试验等级结果见表6。

表6 不同沥青与花岗岩组合的水煮法试验等级  
Table 6 Adhesion grades of different asphalt and granite combinations in boiling test

沥青类型	黏附性等级
70#	2
G <sub>1</sub>	2
G <sub>2</sub>	3
G <sub>3</sub>	3
G <sub>4</sub>	4
KG <sub>1</sub>	3
KG <sub>2</sub>	4
KG <sub>3</sub>	5
KG <sub>4</sub>	5

由表6可知,基质沥青与花岗岩集料的黏附性仅为2级,未达到国家标准。相同掺量下不同沥青与花岗岩黏附性排序由大到小为:KH550-GO改性沥青、GO改性沥青、70#基质沥青,且随着掺量的增加,黏附性逐渐加强。但当KH550-GO掺量从0.12%增加到0.16%时,黏附性等级并未提升。综

合考虑经济性和性能提升效果,确定KH550-GO的最佳掺量为0.12%。

进一步细分等级后可知,KG<sub>3</sub>与KG<sub>4</sub>两种沥青与花岗岩的黏附性等级相同,难以明显区分掺量为0.12%和0.16%时沥青的黏附性等级差异。这表明,采用常规水煮法进行黏附性等级划分时存在精细度不足的问题,且该方法受主观人为因素影响较大,同时试验条件也难以精确控制。因此,众多学者提出应采用定量分析方法来评价沥青与集料的黏附性能。

### 3.2 表面自由能理论

#### 1) 杨氏方程与表面自由能。

表面能理论在评价沥青与集料间黏附性能方面发挥着重要作用。研究表明:固体与液体之间的自由能可采用极性分量表示,固液之间的表面自由能 $\gamma_{SL}$ 可用式(1)表示:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^{(LW)}\gamma_L^{(LW)}} - 2\sqrt{\gamma_s^{(AB)}\gamma_L^{(AB)}} \quad (1)$$

式中: $\gamma_s$ 为固体表面自由能; $\gamma_L$ 为液体表面自由能; $\gamma_s^{(LW)}$ 为固体表面自由能的色散分量; $\gamma_L^{(LW)}$ 为液体表面自由能的色散分量; $\gamma_s^{(AB)}$ 为固体表面自由能的极性分量; $\gamma_L^{(AB)}$ 为液体表面自由能的极性分量。

杨氏方程认为固液间的接触角 $\theta$ 与固体、液体表面自由能之间的关系可用式2表示,接触角 $\theta$ 可以用于描述液体润湿固体表面的能力,如图5所示。

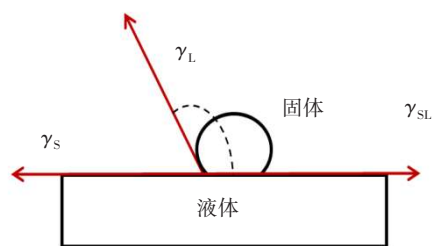


图5 接触角原理图

Fig. 5 Schematic diagram of contact angle

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (2)$$

综合式(1)和式(2),可以得出固液表面自由能如式(3)所示。

$$\gamma_{SL} = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{(LW)}\gamma_L^{(LW)}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^-}\right) \quad (3)$$

式中: $\gamma_L^+$ 、 $\gamma_L^-$ 为液体表面能酸性分量、表面能碱性分量; $\gamma_s^+$ 、 $\gamma_s^-$ 为固体表面能酸性分量、表面能碱性分量。

可通过接触角计算出固、液的表面自由能,如式(4)所示。

$$\left(\frac{1 + \cos \theta}{2}\right)\gamma_L = \sqrt{\gamma_s^{(LW)}\gamma_L^{(LW)}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^-} \quad (4)$$

接触角  $\theta$  的值与所使用的液体有关,为进行更加准确的测试,选取蒸馏水  $H_2O$ 、甲酰胺  $CH_3NO$ 、乙二醇  $(CH_2OH)_2$ 、丙三醇  $C_3H_8O_3$  四种试剂,并经过线性分析后选择其中三种试剂进行后续试验,同时计算出不同沥青与花岗岩集料的表面能参数。

2) 黏附能计算。

通过测试接触角  $\theta$  的大小算得表面能,推算出沥青与石料间的黏附功  $\Delta G_s$ 。取  $a$  和  $s$  分别代表沥青和集料,这时可算出沥青与集料的黏附功  $\Delta G_s$ ,整个体系黏附过程中表面自由能的减少量,即为吉布斯自由能变化值的负值,且负值越大,沥青与集料之间黏附性能越好,如式(5)所示:

$$W_{as} = -\Delta G_s = -(\gamma_{as} - \gamma_a - \gamma_s) \quad (5)$$

式中:  $\gamma_{as}$  为沥青与集料的界面张力;  $\gamma_a$  为沥青表面张力;  $\gamma_s$  为集料的表面张力。

计算 GO、KH550-GO 改性沥青与花岗岩集料之

间的黏附功为:

$$W_{as}^{(AB)} = \gamma_a^{(AB)} + \gamma_s^{(AB)} - \gamma_{as}^{(AB)} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_a^-} + 2\sqrt{\gamma_a^+ \gamma_s^-} \quad (6)$$

式中:  $\gamma_a^+$ 、 $\gamma_a^-$  为沥青表面能酸性分量、表面能碱性分量;  $\gamma_s^+$ 、 $\gamma_s^-$  为集料表面能酸性分量、表面能碱性分量;  $\gamma_a^{(AB)}$ 、 $\gamma_s^{(AB)}$  为沥青、集料表面能的极性分量;  $\gamma_{as}^{(AB)}$  为沥青与集料界面表面能极性分量。

结合以上公式可得沥青-集料体系黏附能如式(7)所示:

$$W_{as} = 2\sqrt{\gamma_a^{(LW)} \gamma_s^{(LW)}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_a^-} + 2\sqrt{\gamma_a^+ \gamma_s^-} \quad (7)$$

式中:  $\gamma_a^{(LW)}$  为沥青表面能色散分量;  $\gamma_s^{(LW)}$  集料表面能色散分量。

3.3 沥青和花岗岩集料表面能试验及结果

1) 材料选择。采用海南冲尾互通碎石场的破碎大理石板材的边角料,相关性能指标均满足要求。花岗岩集料基本属性见表7。

表7 粗集料技术指标表

Table 7 Technical specifications of coarse aggregates

项目	表观相对密度/(g·cm <sup>-3</sup> )			吸水率/%			压碎值	摆值/BPN	针片状质量分数/%	
	(3~5]	(5~10]	(10~15]	(3~5]	(5~10]	(10~15]			(5~10]	(10~15]
	mm	mm	mm	mm	mm	mm			mm	mm
规范要求	≥2.500	≥2.500	≥2.500	≤3.00	≤3.00	≤3.00	≤25.0	≥42	≤20.0	≤15.0
测试结果	2.767	2.770	2.773	1.26	0.86	0.54	10.6	58	12.5	8.6

用于表面能试验的试剂通常为蒸馏水  $H_2O$ 、甲酰胺  $CH_3NO$ 、乙二醇  $(CH_2OH)_2$ 、丙三醇  $C_3H_8O_3$  这四种,它们的表面能及其分量参数<sup>[14]</sup>见表8。

表8 探针液体的表面自由能

Table 8 Surface free energy of probe fluids mJ/m<sup>2</sup>

探针液体	$\gamma_L$	$\gamma_L^{(AB)}$	$\gamma_L^{(LW)}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
蒸馏水	72.5	20.1	52.4	25.4	27.0
乙二醇	48.0	28.6	19.4	2.9	32.4
甲酰胺	58.6	39.4	19.2	2.3	40.1
丙三醇	64.2	34.0	30.2	3.9	58.5

由表8可知,四种试剂的表面能均较大,且便于计算,并且其极性分量  $\gamma_L^{AB}$  与色散分量  $\gamma_L^{LW}$  两者的比值也更易分辨。为了尽量减小试剂不合适导致的试验误差,参考 KWOK<sup>[15]</sup> 提出的线性关系(线性关系越强,最后表面能结果越可靠),选出三种较优溶剂。线性关系图如图6所示,由图6可知,蒸馏水的

偏移量比其他三者的偏移量大,因此选择甲酰胺、乙二醇及丙三醇三种溶剂进行表面自由能计算。

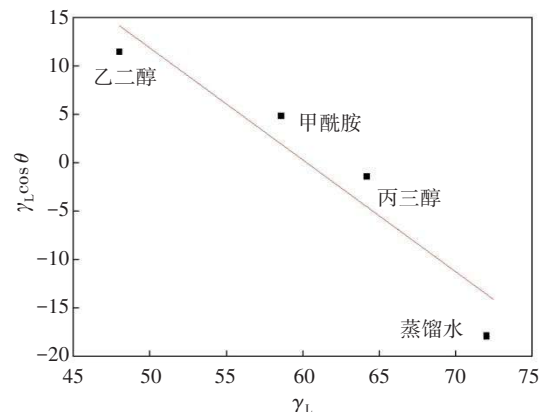


图6 四种不同标准溶剂  $\gamma_L$  与  $\gamma_L \cos \theta$  线性关系图

Fig. 6 Linear plots of  $\gamma_L$  and  $\gamma_L \cos \theta$  for four different standard solvents

2) 改性沥青表面自由能试验及结果。

采取躺滴法试验,通过静态接触角测试计算沥青材料的表面自由能参数。操作步骤如下:首先,

将原样沥青以及掺量不同的GO、KH550-GO改性沥青分别缓慢加热至145℃和165℃,防止其老化。然后,将其放入载玻片充分浸润,将沥青薄膜铝片垂直悬挂,直至形成一层光滑且均匀的沥青薄膜涂层。操作流程如图7所示。

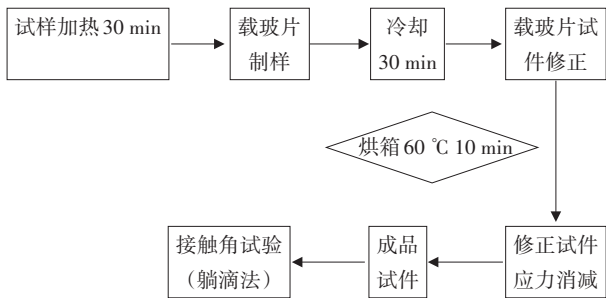


图7 样品制备流程图

Fig. 7 Flow chart of sample preparation

接触角测定仪如图8所示。在室温下进行接触角测定,完成五组平行试验,舍去其中最大值和最小值后取试验平均值为最终结果,躺滴法测试接触角成像如图9所示,结果见表9。



图8 接触角测定仪

Fig. 8 Contact angle measurement instrument



图9 躺滴法测试接触角

Fig. 9 Contact angle testing by sessile drop method

将表9中的三种试剂与沥青的接触角数据代入式(4)中,计算不同掺量下GO、KH550-GO改性沥青的表面能及其他分量,结果见表10,GO、KH550-GO改性沥青的表面能及其他分量如图10所示。

表9 试剂与不同材料的接触角

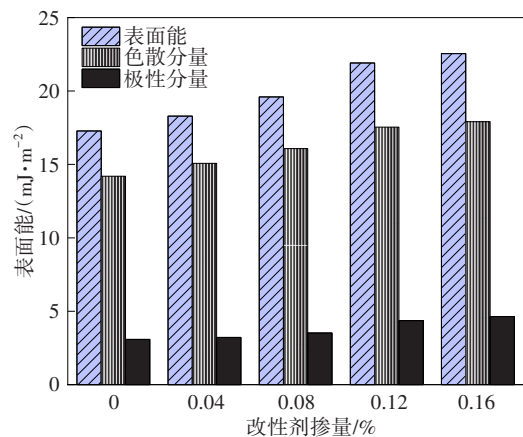
Table 9 Contact angle of reagents with different materials

试剂	GO改性沥青/(°)					KH550-GO改性沥青/(°)				花岗岩/(°)
	0.00 %	0.04 %	0.08 %	0.12 %	0.16 %	0.04 %	0.08 %	0.12 %	0.16 %	
乙二醇	86.2	85.4	83.7	80.1	78.8	83.5	79.6	77.3	76.1	66.2
甲酰胺	85.3	83.0	79.4	75.1	74.8	80.9	77.2	74.4	74.2	35.9
丙三醇	91.3	90.2	87.6	86.1	86.8	89.6	86.7	84.3	84.7	70.1

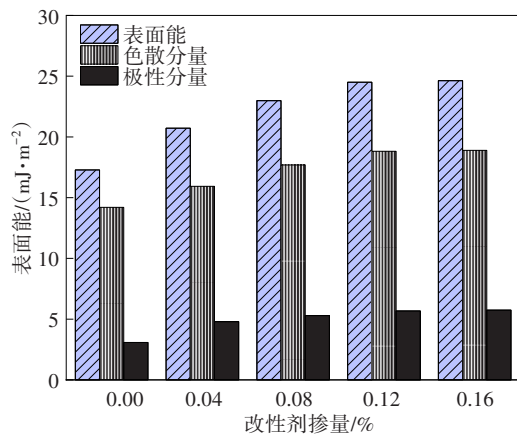
表10 GO、KH550-GO改性沥青的表面能及其他分量

Table 10 Surface energy of GO and KH550-GO modified asphalt and its components mJ/m<sup>2</sup>

沥青	$\gamma_a$	$\gamma_a^{(LW)}$	$\gamma_a^{(AB)}$	$\gamma_a^+$	$\gamma_a^-$
70#	17.28	14.20	3.08	1.89	1.25
G <sub>1</sub>	18.29	15.07	3.22	1.92	1.35
G <sub>2</sub>	19.60	16.08	3.52	2.12	1.46
G <sub>3</sub>	21.91	17.54	4.36	2.61	1.82
G <sub>4</sub>	22.55	17.91	4.64	2.63	2.05
KG <sub>1</sub>	20.72	15.93	4.79	2.06	2.78
KG <sub>2</sub>	22.98	17.69	5.29	2.36	2.96
KG <sub>3</sub>	24.50	18.82	5.68	2.70	2.98
KG <sub>4</sub>	24.63	18.89	5.74	2.74	3.00



(a) GO改性沥青



(b) KH550-GO 改性沥青

图10 GO、KH550-GO 改性沥青的表面能及其分量

Fig. 10 Surface energy of GO and KH550-GO modified asphalt and its components

分析图10趋势可知,GO、KH550-GO 改性沥青表面能参数均以色散分量为,并且表面能的总量小于四种试剂的表面张力,这一结果说明:基于接触角理论来测试GO以及KH550-GO 改性沥青的表面能是合理的。当在沥青中掺加了GO和KH550-GO后,表面自由能均得到了提升,具体而言,当掺量为0.12%时,GO和KH550-GO 改性沥青的表面自由能相较于掺量为0%时均有所提高。分析其提升原因,可能是GO的加入增强了沥青质间的电荷运动。而经过KH550改性后的GO含有丰富的有机官能团和化学键,这进一步加强了沥青分子间的色散力和分子间作用力,使得沥青总体极性增强。此外,GO和KH550-GO的加入还在一定程度上改善了沥青对集料的浸润性。随着掺量的增加,沥青的极性进一步增强,从而提高了沥青与集料之间的黏结力。黏附性从大到小的排序为:KH550-GO 改性沥青、GO 改性沥青、基质沥青。此外,GO 改性沥青和KH550-GO 改性沥青的色散分量 $\gamma_s^{(LW)}$ 均大于极性分量 $\gamma_s^{(AB)}$ ,这表明改性后的沥青极性和黏附性均有显著增强。

3) 集料表面能试验及结果。

本文参考文献[16]得到了花岗岩集料表面能,相关分量见表11。对比分析表11及前文沥青表面能的数据,可以看出花岗岩集料的表面能明显高于沥青的。因而相较于沥青,花岗岩集料与水极性差别小,更易相互吸附,相互作用,使得花岗岩集料表面沥青膜被置换。但经过GO以及KH550-GO 改性后的沥青,随着掺量增加极性增大,附着在花岗岩表面的沥青膜更为牢固,从而有效提升了花岗岩集

料与沥青之间的黏附性。

表11 集料花岗岩表面能常规测试

Table 11 Routine testing of surface energy for aggregate

集料	granite				
	mJ/m <sup>2</sup>				
	$\gamma_s$	$\gamma_s^{(LW)}$	$\gamma_s^{(AB)}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$
花岗岩	37.01	25.32	11.69	3.32	10.29

关于改性沥青与花岗岩集料的黏附功。依据前文提及的计算公式,可算出不同掺量条件下GO、KH550-GO 改性沥青与花岗岩集料之间的黏附功。为便于后续分析,此处计算结果均取绝对值,具体结果见图11。

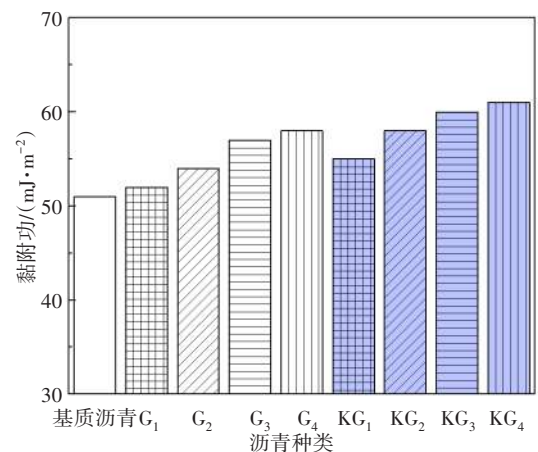


图11 不同种类沥青与集料的黏附功

Fig. 11 Adhesion function of different types of asphalt to aggregates

对图11中黏附功的大小及其变化趋势进行分析可知,向基质沥青中掺入GO和KH550-GO,均能有效提高沥青与花岗岩集料之间的黏附功。具体而言,对于GO 改性沥青,当GO 掺量分别为0.04%、0.08%、0.12%、0.16%时,沥青与集料间的黏附功较基质沥青分别提升了2.7%、6.5%、13.0%、14.6%;对于KH550-GO 改性沥青,其黏附功的总体变化趋势与GO 改性沥青相似,当掺量分别为0.04%、0.08%、0.12%、0.16%时,相应的黏附功较基质沥青分别增加了9.1%、15.0%、19.0%、19.4%。由此可见,当GO以及KH550-GO 改性剂的掺量从0.12%增加到0.16%时,沥青与花岗岩集料间的黏附功变化幅度减小,增长趋势逐渐放缓。因此,综合考虑经济性与黏附效果,推荐选用掺量为0.12%的改性剂。

此外,结合水煮法试验结果以及黏附功的计算结果分析,GO 改性沥青和KH550-GO 改性沥青与花岗

岩集料的黏附等级试验结果基本一致。然而,基于表面能理论计算黏附功的方法更为准确客观,该方法进一步弥补了黏附等级细分不足的问题,为今后更科学地评价沥青与集料的黏附性能提供了参考。

## 4 结论

1) 将氧化石墨烯(GO)、硅烷偶联剂改性氧化石墨烯(KH550-GO)加入基质沥青中,能够提升沥青的极性,进而增强其黏附性。而沥青黏附性的提高,会使沥青与花岗岩集料之间的黏附功增大。

2) 随着改性剂GO和KH550-GO添加量的增加,沥青与花岗岩之间的黏附功呈上升趋势。并且,以0.12%的掺量为节点,当掺量超过此值后,黏附功的增长趋势逐渐变缓。因此,0.12%为GO和KH550-GO的最佳掺量。

3) 基于表面能理论对GO、KH550-GO改性沥青与花岗岩集料的黏附性进行评价,相较于水煮法试验,该方法更为客观、准确。它减少了人为因素带来的干扰,有效降低了在细分等级上进行主观判断带来的误差。

## 参考文献(References):

- [1] ZHU J C, ZHANG K, LIU K F, et al. Performance of hot and warm mix asphalt mixtures enhanced by nano-sized graphene oxide [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 217: 273-282. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.054.
- [2] 李杨. 硅烷偶联剂的合成与应用研究[J]. *石化技术*, 2022, 29(4): 22-23. DOI: 10.3969/j.issn.1006-0235.2022.04.011.  
LI Yang. Synthesis and application of silane coupling agent [J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2022, 29(4): 22-23. DOI: 10.3969/j.issn.1006-0235.2022.04.011.
- [3] 张晨晨. 功能化氧化石墨烯增强的复合质交换膜的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.  
ZHANG Chenchen. Preparation and performance of functionalized graphene oxide-reinforced composite proton exchange membrane [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020.
- [4] 王慧茹, 王鑫, 赵雄燕. 硅烷偶联剂改性氧化石墨烯的制备及表征[J]. *应用化工*, 2019, 48(1): 97-99. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.01.015.  
WANG Huiru, WANG Xin, ZHAO Xiongyan. Preparation and characterization of graphene oxide modified by silane coupling agent [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 97-99. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.01.015.
- [5] 李秀君, 王宁宁, 王弘, 等. 废旧电路板粒料对沥青混合料性能影响研究[J]. *公路*, 2023, 68(5): 38-44.  
LI Xiujun, WANG Ningning, WANG Hong, et al. Research on the effect of waste circuit board granule on asphalt mixture performance [J]. *Highway*, 2023, 68(5): 38-44.
- [6] LU Z F, KONG L, HE Z Y, et al. Modification mechanism and rheological properties of emulsified asphalt evaporative residues reinforced by coupling-modified fiber [J]. *Materials*, 2021, 14(23): 7363. DOI: 10.3390/ma14237363.
- [7] YANG M, HUANG T, LV S T, et al. Effect and mechanism of acidic aggregate surface silane modification on water stability of asphalt mixture [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2021, 22(7): 1654-1666. DOI: 10.1080/14680629.2020.1730229.
- [8] 吕松涛, 樊现鹏, 鲁巍巍, 等. 硅烷偶联剂对集料表面改性的制备及性能表征[J]. *功能材料*, 2020, 51(4): 4199-4206. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2020.04.034.  
LYU Songtao, FAN Xianpeng, LU Weiwei, et al. Preparation and characterization of surface modification of aggregate by silane coupling agent [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(4): 4199-4206. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2020.04.034.
- [9] 孙吉书, 夏健超, 王鹏飞, 等. 硅烷偶联剂改善沥青与铁尾矿碎石黏附效果评价[J]. *热固性树脂*, 2021, 36(4): 39-43. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2021.04.007.  
SUN Jishu, XIA Jianchao, WANG Pengfei, et al. Evaluation of the effect of silane coupling agent on improving the adhesion of asphalt and iron tailing gravel [J]. *Thermosetting Resin*, 2021, 36(4): 39-43. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2021.04.007.
- [10] 杜高翔. 纳米沉淀二氧化硅的硅烷偶联剂原位表面改性[J]. *功能材料*, 2008, 39(12): 2072-2074, 2078. DOI: 10.3321/j.issn: 1001-9731.2008.12.039.  
DU Gaoxiang. *In-situ* surface modification of nanometer precipitated amorphous silica by silane coupling [J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(12): 2072-2074, 2078. DOI: 10.3321/j.issn: 1001-9731.2008.12.039.
- [11] 刘博文, 焦龙, 闫春华, 等. 硅烷偶联剂KH-550对纳米二氧化硅的改性及性能评价[J]. *应用化工*, 2023, 52(5): 1367-1370. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230313.002.  
LIU Bowen, JIAO Long, YAN Chunhua, et al. Preparation and evaluation of nano silica modified by silane coupling agent KH-550 [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(5): 1367-1370. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230313.002.

- [12] HAN M Z, LI J, MUHAMMAD Y, et al. Studies on the secondary modification of SBS modified asphalt by the application of octadecyl amine grafted graphene nanoplatelets as modifier [J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 89: 140-150. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.08.011.
- [13] RAN W P, ZHU H L, SHEN X Z, et al. Rheological properties of asphalt mortar with silane coupling agent modified oil sludge pyrolysis residue [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 329: 127057. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127057.
- [14] 张勤玲. 南方滨海多因素环境沥青混合料水损伤机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.  
ZHANG Qinling. Study on water damage mechanism of asphalt mixture in multi-factor environment of the south coast[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [15] KWOK D Y, NEUMANN A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 81 (3): 167-249. DOI:10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- [16] 李昇, 张岩, 焦凯. 基于表面能理论的改性沥青与集料黏附性研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2022, 33 (2): 158-164. DOI: 10.11705/j.issn.1672-643X.2022.02.21.  
LI Sheng, ZHANG Yan, JIAO Kai. Research on adhesion between modified asphalt and aggregate based on surface energy theory[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2022, 33 (2): 158-164. DOI: 10.11705/j.issn.1672-643X.2022.02.21.

(责任编辑:薛仪;校对:熊怡)