

文章编号:1672-9331(2020)02-0033-06

## 新型骨胶改性沥青流变性能研究

叶群山,王世培,李 恒,彭 凯

(长沙理工大学 交通运输工程学院,湖南 长沙 410114)

**摘 要:** 采用一种经  $Al^{3+}$  改性后的骨胶(BG)作为改性剂,制备不同掺量的新型骨胶(Al-BG)改性沥青。通过布氏旋转黏度试验、动态剪切流变(DSR)试验和弯曲梁流变(BBR)试验,分析新型骨胶对沥青流变性能的影响。研究表明:新型骨胶能够提高基质沥青的黏度,增强其在荷载作用下的弹性恢复能力。复数模量的增加与相位角的减小,表明新型骨胶能够提高基质沥青的高温抗剪切变形性能。新型骨胶掺量为 7.5% 时,对基质沥青流变性能改善效果最为优异。

**关键词:** 沥青;骨胶; $Al^{3+}$ ;复数模量;蠕变劲度

**中图分类号:** U414

**文献标识码:** A

## Study on the rheological properties of new bone glue modified asphalt

YE Qun-shan, WANG Shi-pei, LI Heng, PENG Kai

(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** A type of  $Al^{3+}$  modified Bone Glue (BG) was used as modifier to prepare the new Bone Glue (Al-BG) modified asphalt. The rheological properties of new bone glue modified asphalt were investigated using Brookfield rotational viscosity test, Dynamic Shear Rheological (DSR) test and Bending Beam Rheological (BBR) test. The results of the research show that new bone glue can increase the viscosity of the original asphalt, and enhance the elastic recovery capability of the original asphalt under the action of the load. The increase of complex modulus and the decrease of phase angle indicate that new bone glue can improve anti-shear deformation ability of the original asphalt at high temperatures. When the content of new bone glue is 7.5%, the improvement of the rheological properties of the original asphalt is the best.

**Key words:** asphalt; bone glue;  $Al^{3+}$ ; complex modulus; creep stiffness

使用聚合物对沥青进行改性,能够改善沥青的性能,但也明显提高了沥青混合料的拌和与压实温度,不仅大量耗能,还会产生大量有害气体污染环境<sup>[1-3]</sup>。随着人们环保意识的增强,多功能低

碳环保型路面材料逐渐成为道路研究者的主要研究方向之一<sup>[4]</sup>。

骨胶是基于蛋白质的胶体,由动物骨骼、皮革和肉类废物中提取的胶原蛋白制成。作为一种可

收稿日期:2019-12-09

基金项目:国家仪器开发专项(2013YQ160501)

通讯作者:叶群山(1978—),男,湖南长沙人,长沙理工大学副教授,主要从事路面结构与材料方面的研究。

E-mail: yequnshan@csust.edu.cn

生物降解的水溶性天然胶黏剂, 骨胶被广泛应用于木材工业和包装工业<sup>[5]</sup>。值得注意的是, 骨胶是从对环境有害的有机废料中提取出来的, 通过开展骨胶在道路工程中的应用研究, 既能改善沥青及其混合料的路用性能, 又能实现对骨胶材料的再生利用, 具有良好的经济效益和环境效益<sup>[6]</sup>。

采用骨胶作为沥青改性剂的研究结果表明: 骨胶可以提高基质沥青的复数模量, 增强其抗车辙能力, 而不会显著增加混合料的拌和与压实温度。骨胶改性沥青有较好的耐燃油溶解性, 可应用于机场道路<sup>[7-9]</sup>。但骨胶作为改性剂的掺量较大, 不容易与沥青混合。

此外, 也有研究人员通过对骨胶原料的改性来提高其使用效果。首先对骨胶进行水解, 然后采用交联的方法进行改性<sup>[10,11]</sup>。参考海洋贻贝的黏接机制, 有研究者引进金属离子对骨胶进行配位改性。研究表明: 金属离子改性后的骨胶在黏结强度、耐水性等方面均优于工业骨胶。其中,  $Al^{3+}$  改性骨胶的综合效果最佳<sup>[12-14]</sup>。

综合国内外研究发现, 骨胶在沥青领域的应用还处于探索阶段。本研究拟采用  $Al^{3+}$  配位改性

方法对骨胶进行改性, 制备一种新型骨胶。并采用新型骨胶对沥青进行改性, 制备不同掺量的新型骨胶改性沥青, 通过与基质沥青、原样骨胶改性沥青作对比, 结合试验结果分析新型骨胶对沥青黏度、高温抗车辙性能及低温抗裂性能的影响。

## 1 原材料及试验

### 1.1 原材料

本研究所用新型骨胶为实验室自制, 制备新型骨胶所需材料如表 1 所示。试验所用基质沥青为湖南宝利国际 70<sup>#</sup> 道路石油沥青, 其技术性能指标检测结果如表 2 所示。

表 1 制备新型骨胶的主要材料

Table 1 Main materials for preparing new bone glue

材料名称	规格	产地
骨胶	工业级	河北东盛蜂蜡厂
硫酸铝	AR	德州曼巴商贸有限公司
尿素	AR	无锡市亚泰联合化工有限公司
苯酚	AR	无锡市亚泰联合化工有限公司
去离子水	—	自制

表 2 70<sup>#</sup> 基质沥青技术性能

Table 2 Technical properties of 70<sup>#</sup> basic asphalt

检测项目		试验结果	指标要求	试验方法
常规试验	针入度(25 ℃, 5 s, 100 g)/(0.1 mm)	68.5	≥60~80	T0604
	15 ℃延度(5 cm/min)/cm	150	≥100	T0605
	10 ℃延度(5 cm/min)/cm	77	≥20	T0605
	25 ℃软化点(环球法)/℃	47.5	≥46	T0606
	15 ℃密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.035	—	T0603
	60 ℃动力黏度/(Pa·s)	298	≥180	T0620
	闪点(开口式)/℃	325	≥260	T0611
	含蜡量(蒸馏法)/%	1.65	≤2.2	T0607
溶解度(三氯乙烯)/%	99.95	≥99.5	T0615	
旋转薄膜 加热试验 (163 ℃, 5 h)	质量损失/%	—0.211	≤0.8	T0610
	15 ℃延度(5 cm/min)/cm	71.5	—	T0605
	10 ℃延度(5 cm/min)/cm	8.0	≥6	T0605
	25 ℃针入度比/%	65.6	≥61	T0604

### 1.2 制备工艺

#### 1) 新型骨胶的制备。

在 250 mL 三口烧瓶中, 将骨胶(图 1)溶于水, 水胶比 1.2 : 1, 然后放入恒温水浴锅中, 边搅

拌边升温至 60 ℃; 再加入占骨胶质量 7% 的  $Al^{3+}$ , 恒温搅拌 30 min; 最后加入占骨胶质量 3% 的尿素、1% 的苯酚, 继续搅拌 10 min, 得到淡黄色黏稠状胶液, 即为新型骨胶水溶液, 如图 2 所示。



图 1 骨胶

Fig. 1 Bone glue



图 2 新型骨胶水溶液

Fig. 2 Aqueous solution of new bone glue

## 2) 新型骨胶改性沥青的制备。

选定新型骨胶的掺量为 5.0%、7.5%、10.0% 和 12.5%，同时以相同方法制备掺量为 10.0% 的原样骨胶改性沥青，作为对照组。试验仪器为 FLUKO 高速剪切仪，采用预分散与高速剪切熔融法制备新型骨胶改性沥青。其制备过程如下：

① 将基质沥青在 135℃ 的烘箱中加热至熔融。取出沥青后迅速转移至万用电炉上继续加热保温，用玻璃棒匀速搅拌的同时使用温度计实时监测其温度，使其温度稳定在 135℃ 左右。

② 将制备好的新型骨胶水溶液，缓慢、分批添入到熔融状态下的基质沥青中。每次加入的新型骨胶水溶液在肉眼观察下完全拌入基质沥青中再继续添加，直到全部加入完毕。然后手动搅拌至无明显气泡产生，此过程控制沥青温度不超过 135℃。

③ 将上述经过预分散后的改性沥青进行剪切分散。使用剪切仪在 1 000 r/min 下低速剪切 40 min，不覆盖烧杯顶部，方便沥青中的水分蒸发，此过程控制沥青温度不超过 135℃。

④ 关掉万用电炉后利用其余热对剪切好的改性沥青进行手动搅拌，待冷却后，即可得到制备好的新型骨胶改性沥青。

制好的 5 种改性沥青，分别表示为 BG 10.0%、Al-BG 5.0%、Al-BG 7.5%、Al-BG 10.0%、Al-BG 12.5%。

## 1.3 布氏旋转黏度试验

使用 Brookfield DV-II 型旋转黏度仪进行布氏旋转黏度试验，用于测量沥青在使用温度时的表观黏度。测试温度为 135, 150, 165, 175℃。

## 1.4 动态剪切流变试验

使用奥地利安东帕公司所产的动态剪切流变仪，采用周期应力或应变振荡模型进行动态剪切流变(DSR)试验。平行板夹具直径为 25 mm，板间距为 1 mm，温度扫描测试范围为 42~69℃，温度增幅为 2℃/min，加载频率  $\omega = 10$  rad/s，应变控制值  $\gamma = 12\%$ 。

## 1.5 弯曲梁流变试验

使用弯曲梁流变仪，按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)进行弯曲梁流变(BBR)试验。试验测试温度为 -12, -18℃。

# 2 结果与讨论

## 2.1 黏度

布氏旋转黏度越大，表明沥青高温抗剪切变形的能力越强，沥青试样在不同温度下的黏度如图 3 所示。不同试验温度下，所有改性沥青的黏度均高于基质沥青，表明 5 种改性沥青在不同程度上提高了沥青在高温下的弹性恢复能力。改性沥青黏度随 Al-BG 掺量增加而增加，其中 Al-BG 7.5% 对基质沥青的黏度提升最为显著，之后随着掺量增加，黏度增加趋于平缓。

除改性剂掺量外，温度也对沥青的黏度有较大影响，基质沥青、BG 10.0% 和 Al-BG 7.5% 改性沥青的黏温曲线如图 4 所示。沥青的黏度会随着温度的升高表现出不同程度的降低，证明其并非牛顿流体。由斜率可知，黏度值的减小幅度随温度升高逐渐变弱，相同掺量下从 135℃ 到 150℃，黏度值降低较快。当温度上升到一定值时，改性沥青的黏度变化逐步减小，说明改性沥青非牛顿流体的性质逐渐减弱。

Al-BG 与 BG 对基质沥青黏度的改善效果有一定差异。在 10% 的掺量下，Al-BG 改性沥青的黏度略大于 BG 改性沥青。在不同测试温度下，Al-BG 7.5% 改性沥青与 BG 10.0% 改性沥青的黏度相差不大。这表明，经  $Al^{3+}$  处理后的骨胶对基质沥青的改性效果优于原样骨胶。

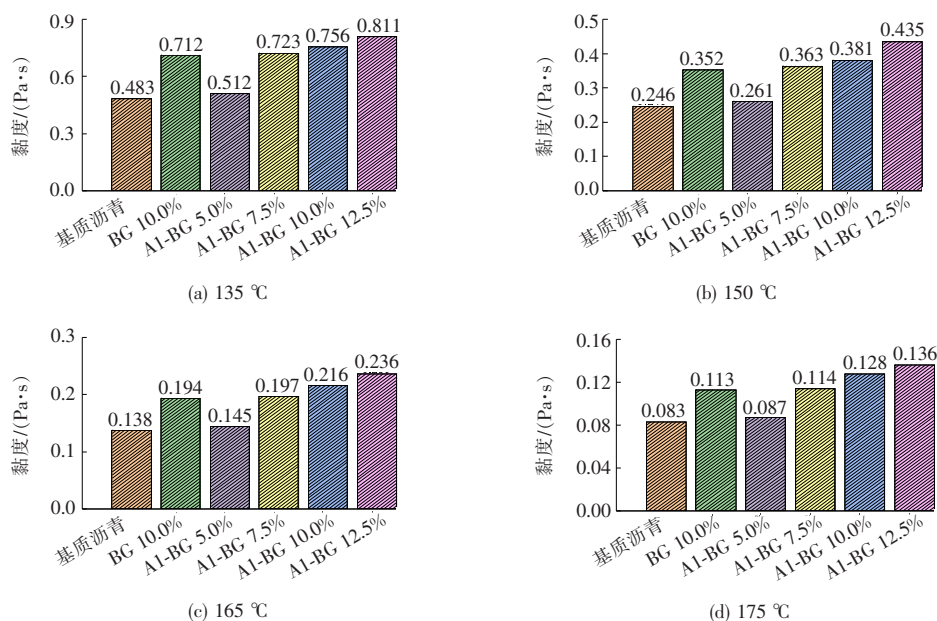


图3 沥青在不同温度下的黏度

Fig. 3 Viscosity of asphalt at different temperatures

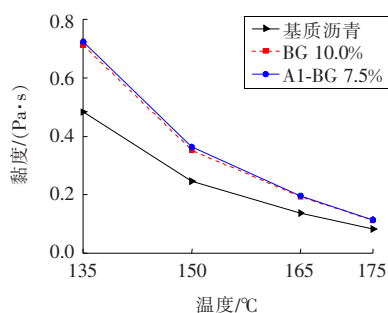


图4 不同沥青的黏温曲线

Fig. 4 Viscosity-temperature curves of different asphalts

## 2.2 复数模量

在 10 rad/s 的恒定加载频率下,通过温度扫描试验得到不同沥青的复数模量随温度的变化曲线,如图 5 所示。由图可知,所有沥青的复数模量随测试温度的增加而减小,当试验温度升高至约 70 °C 时,复数模量值接近于零。原因是随着温度升高沥青会逐渐软化,抵抗剪切变形的能力下降,直至完全失去变形能力。与基质沥青相比,所有改性沥青的复数模量均高于基质沥青,表明加入 Al-BG 能够提高沥青的高温抗剪切变形能力。相同温度下,Al-BG 的掺量越大,改性沥青的复数模量也越大。当 Al-BG 掺量超过 7.5% 后,随着掺量增加,复数模量增加趋于平缓,这与黏度试验结果一致。在掺量同样为 10.0% 的情况下,Al-BG 改性沥青的复数模量明显高于 BG 改性沥青,这也

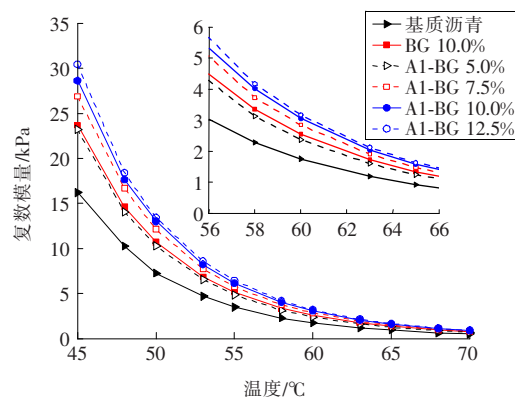


图5 沥青在不同温度下的复数模量

Fig. 5 Complex modulus of asphalt at different temperatures

表明采用  $Al^{3+}$  改性后的骨料对沥青改性更为合适。

## 2.3 相位角

不同沥青的相位角与温度的关系如图 6 所示。相位角反映了沥青的弹性变形与黏性变形的相对关系,相位角越大,沥青在变形后的恢复能力就越差。从图中可以观察到相位角随温度的升高而增大,变化规律与复数模量相反。随着温度的升高,沥青在应力作用下的应变响应越来越延迟,相应地弹性恢复能力逐渐变差。加入 Al-BG 能够减小沥青的相位角,表明基质沥青的弹性性能得到提高,改善了基质沥青抵抗永久变形的能力。

其中,Al-BG 5.0%和 Al-BG 12.5%改性沥青的相位角波动较大,并且稍大于其它掺量的 Al-BG 改性沥青,表明 Al-BG 的掺量对改性沥青的性能有较大影响。

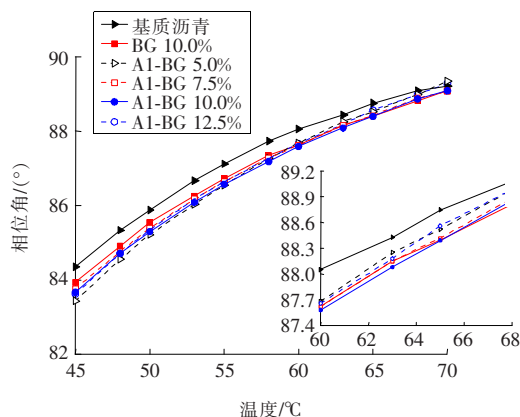


图 6 沥青在不同温度下的相位角

Fig. 6 Phase angle of asphalt at different temperatures

## 2.4 蠕变劲度

基质沥青、BG 10.0%改性沥青与不同掺量的 Al-BG 改性沥青在  $-12$ 、 $-18$  °C 下的蠕变劲度如图 7 所示,不同沥青的蠕变劲度均随温度的降低而增大。根据 Superpave 规范,沥青蠕变劲度值应不大于 300 MPa。 $-12$  °C 时,基质沥青和改性沥青的蠕变劲度均满足规范要求; $-18$  °C 时,所有沥青的蠕变劲度均大于 300 MPa,超出规范极限值。与基质沥青相比,Al-BG 改性沥青的蠕变劲度略有增加,温度越低增加越明显。因此,Al-BG 的掺入对基质沥青的低温抗裂性能无明显改善。

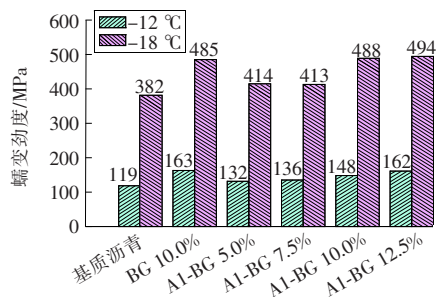


图 7 不同沥青的蠕变劲度

Fig. 7 Creep stiffness of different asphalts

## 2.5 蠕变速率

不同沥青在  $-12$ 、 $-18$  °C 下的蠕变速率如图 8 所示,所有沥青的蠕变速率都随温度的降低而减小。基质沥青的蠕变速率在  $-12$ 、 $-18$  °C 时都最

大,加入 Al-BG 会导致蠕变速率降低,表明 Al-BG 的加入不能改善基质沥青的低温性能,这一结果与蠕变劲度变化一致。在同一温度下,Al-BG 改性沥青的蠕变速率随掺量增加而降低。其中 Al-BG 12.5%改性沥青在  $-18$  °C 时,蠕变速率小于 0.3,不满足规范要求(Superpave 体系规定沥青蠕变速率应不小于 0.3)。

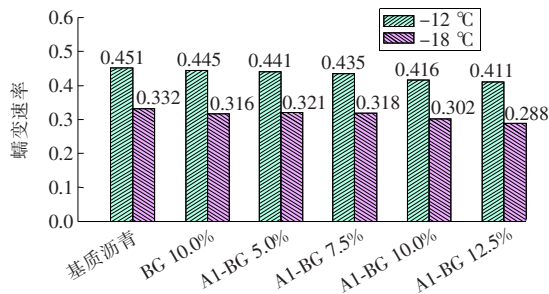


图 8 不同沥青的蠕变速率

Fig. 8 Creep rate of different asphalts

## 3 结论

1) 不同沥青在 4 个温度下的布氏旋转黏度结果表明:新型骨胶能够增加基质沥青的黏度,掺量越大黏度增加越大。当温度升高到 150 °C 或更高时,黏度增加幅度变缓,表明其混合料更方便拌和与压实。

2) 添加新型骨胶可以增大基质沥青的复数模量,降低其相位角,提高基质沥青高温抗车辙的能力。且新型骨胶掺量在 5.0%~7.5% 区间时,新型骨胶改性沥青的复数模量提高最大,表明最佳掺量在 7.5% 左右。

3) 在低温环境下,劲度模量随新型骨胶掺量的增加而增大,蠕变速率随新型骨胶掺量的增大而减小,表明新型骨胶不能改善基质沥青的低温抗裂性能。

4) 与原样骨胶相比,Al<sup>3+</sup> 改性后的骨胶对基质沥青流变性能的改善更为明显。

## 〔参考文献〕

- [1] 张煌. 聚合物改性沥青流变建模及其流变性能的预测[D]. 武汉:武汉理工大学,2018.  
ZHANG Huang. Establishment of rheological models and prediction of rheological properties of poly-

- mer modified bitumen[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [2] 王立志, 毕飞, 赵品晖. 聚合物改性沥青流变性能研究[J]. 山东建筑大学学报, 2018, 33(6): 56-62.  
WANG Li-zhi, BI Fei, ZHAO Pin-hui. Research progress of evaluation of rheological index properties of polymer modified asphalt[J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2018, 33(6): 56-62.
- [3] Lin P, Yan C Q, Huang W D, et al. Rheological, chemical and aging characteristics of high content polymer modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2019, 207: 616-629.
- [4] 郝培文, 蒋小茜, 石载. 绿色公路理念及评价体系[J]. 筑路机械与施工机械化, 2011, 28(5): 30-35.  
HAO Pei-wen, JIANG Xiao-qian, SHI Zai. Concept of green road and its evaluation system[J]. Road Machinery and Construction Mechanization, 2011, 28(5): 30-35.
- [5] 杨虹. 人造板胶黏剂产业发展新趋势及对策[J]. 木材工业, 2016, 30(2): 51-53.  
YANG Hong. The new trend and countermeasures of the development of the wood-based panel adhesive industry[J]. Timber Industry, 2016, 30(2): 51-53.
- [6] 王谢军, 张金明, 刘海津. 骨胶的制备及在应用中提高防水性的方法[J]. 广东化工, 2013, 40(7): 41-42.  
WANG Xie-jun, ZHANG Jin-ming, LIU Hai-jin. Preparation on hide glue and methods of its water-proof modification in application procedure[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(7): 41-42.
- [7] Rizvi H R, Khattak M J, Gallo A A, et al. Bone glue modified asphalt; a step towards energy conservation and environment friendly modified asphalts[J]. International Scholarly Research Notices, 2014(9): 1-5.
- [8] Rizvi H R, Khattak M J, Gallo A A, et al. Rheological and mechanistic characteristics of bone glue modified asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2015, 88: 64-73.
- [9] Rizvi H R, Mehta Y, Weis D, et al. Bone glue modified fuel resistant asphalt binder[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2019, 47(3): 1-18.
- [10] 卜海艳, 苏秀霞, 郭明媛. 骨胶胶黏剂的一些改性方法浅谈[J]. 中国胶黏剂, 2015, 24(10): 591-594.  
BU Hai-yan, SU Xiu-xia, GUO Ming-yuan. Discussion on some modification methods of bone glue[J]. China Adhesives, 2015, 24(10): 591-594.
- [11] 邱辉, 李仲谨, 朱雷. 改性骨胶胶黏剂的制备与表征[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(11): 1-3.  
QIU Hui, LI Zhong-jin, ZHU Lei. Preparation and characterization of modified bone glue[J]. China Adhesives, 2009, 18(11): 1-3.
- [12] 郭明媛, 苏秀霞, 周丽. 硫酸铝改性骨胶的制备及其胶接工艺[J]. 中国胶黏剂, 2015, 24(2): 29-32.  
GUO Ming-yuan, SU Xiu-xia, ZHOU Li. Preparation and bonding technology of aluminum sulfate modified bone glue[J]. China Adhesives, 2015, 24(2): 29-32.
- [13] 郭明媛, 苏秀霞, 周丽, 等.  $Al^{3+}$  改性骨胶黏合材料合成机理及耐水性研究[J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12 039-12 043.  
GUO Ming-yuan, SU Xiu-xia, ZHOU Li, et al. Study on the synthesis mechanism and water resistance of the  $Al^{3+}$  modified bone glue[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(12): 12 039-12 043.
- [14] 郭明媛. 新型改性骨胶的合成与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.  
GUO Ming-yuan. Study on synthesis and characterization of a new modified bone glue[D]. Xi'an: Shanxi University of Technology, 2015.