

文章编号:1007-9629(2023)03-0283-06

# 聚氧乙烯醚型高分子阳离子沥青 乳化剂的合成与性能

卢 晓, 唐新德\*, 陈晓东, 张翠珍, 李学凡  
(山东交通学院 交通土建工程学院, 山东 济南 250357)

**摘要:**以过氧化氢异丙苯为引发剂, 3-巯基丙酸为链转移剂, 采用自由基聚合制备了一种聚氧乙烯醚型高分子阳离子沥青乳化剂(PEAE), 探讨了乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(EPEG)用量、单体摩尔比、酸胺摩尔比及引发剂用量对 PEAE 低温延度的影响, 并采用傅里叶变换红外光谱对 PEAE 的分子结构进行表征, 测试了其表面活性及乳化性能。结果表明, PEAE 各项指标均符合规范要求, 其乳化能力、低温性能及 5 d 常温储存稳定性优良, 属于慢裂型阳离子沥青乳化剂, 可有效改善乳化沥青的低温性能, 在稀浆封层和微表处等施工中有良好的应用前景。

**关键词:**高分子阳离子沥青乳化剂; 乳化沥青; 低温性能; 储存稳定性

中图分类号: TQ211; TU535

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.009

## Synthesis and Performance of Polyoxyethylene Ether-Type Polymeric Cationic Asphalt Emulsifier

LU Xiao, TANG Xinde\*, CHEN Xiaodong, ZHANG Cuizhen, LI Xuefan  
(School of Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, China)

**Abstract:** A novel polyoxyethylene ether-type polymeric cationic asphalt emulsifier (PEAE) was synthesized by free radical polymerization using cumene hydroperoxide as an initiator and 3-mercaptopropionic acid as a chain transfer agent. The effects of EPEG dosage, monomer molar ratio, acid/amine molar ratio and initiator dosage on the ductility at low temperature of PEAE were discussed. The molecular structure of PEAE was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, and the surface activity and emulsifying properties of PEAE were tested. The results show that all indexes of PEAE can meet the specification requirements. The emulsifying capacity, the low-temperature performance and the storage stability at room temperature (5 days) are excellent. As a slow cracking cationic asphalt emulsifier, PEAE can improve the low-temperature performance of emulsified asphalt, which exhibits a good application prospect in the construction of slurry seal and micro surface.

**Key words:** polymeric cationic asphalt emulsifier; emulsified asphalt; low-temperature performance; storage stability

根据亲水基团是否电离及电离后所带电荷, 沥青乳化剂分为非离子沥青乳化剂、阴离子沥青乳化剂、阳离子沥青乳化剂及两性离子沥青乳化剂<sup>[1-2]</sup>。阳离子沥青乳化剂生产工艺简单、破乳速率可控、与矿

料黏附性强、乳化能力及环境适应性好, 因此成为目前研究的热点<sup>[3-5]</sup>。

小分子阳离子沥青乳化剂通常会显著降低乳化沥青的低温延度, 导致乳化沥青低温性能明显下降,

收稿日期: 2022-01-14; 修订日期: 2022-02-22

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2017GGX20128); 山东省科技发展计划项目(2014GGX102013)

第一作者: 卢 晓(1991—), 男, 山东济南人, 山东交通学院硕士生。E-mail: luxiao121@163.com

通讯作者: 唐新德(1968—), 男, 山东荣成人, 山东交通学院教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: xdtang8033@163.com

难以满足实际应用的性能要求<sup>[6-12]</sup>,其原因在于乳化剂分子对沥青分子起到物理阻隔及减弱沥青分子间吸引力的作用,从而使乳化沥青蒸发残留物变脆.因此,如何制备可抑制乳化沥青延度明显下降的沥青乳化剂是目前亟需解决的难题.相关研究表明,将非离子型沥青乳化剂OP-10与传统多胺型小分子阳离子型沥青乳化剂MQK复配,所制备的乳化沥青低温延度相较于单一阳离子沥青乳化剂有明显提高<sup>[13]</sup>.迄今国内外文献中对高分子阳离子沥青乳化剂鲜有报道.本文将乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(EPEG)通过自由基聚合,引入至阳离子沥青乳化剂主链,合成了一种含非离子聚氧乙烯醚成分的新型阳离子高分子沥青乳化剂(PEAE),以期降低沥青乳化剂对沥青低温延度的副作用,改善乳化沥青的低温性能,从而在稀浆封层和微表处等道路养护施工中进行推广应用.

## 1 试验

### 1.1 原材料

单体顺丁烯二酸酐、引发剂过氧化氢异丙苯和链转移剂3-巯基丙酸均购自阿拉丁试剂有限公司;油

酸、三乙烯四胺和盐酸分别购自恒兴试剂有限公司、远东精细化工有限公司、莱阳精细化工有限公司;重均分子量 $M_w=3\ 000\text{ g/mol}$ 的乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(EPEG)由山东江泰建材有限公司提供;以上化学品均为分析纯.阳离子沥青乳化剂中,SQBIO-A2购自济南圣泉集团有限公司,SLMK-508和SLMK-530均购自上海颂沥新材有限公司.70#基质沥青由山东高速建材公司提供.

### 1.2 PEAE的制备

首先,在 $N_2$ 氛围下,将25.200 g油酸、9.800 g顺丁烯二酸酐和4.000 g EPEG加入到四口烧瓶中,边搅拌边升温至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ (当顺丁烯二酸酐和EPEG全部溶于油酸时,得到红外测试样品A);然后,缓慢滴加含3.000 g油酸、0.084 g过氧化氢异丙苯、0.084 g 3-巯基丙酸组分的溶液,滴加完毕后反应3 h,得到油酸-顺丁烯二酸酐-EPEG三元无规共聚物(红外测试样品B);接着,在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下边搅拌边缓慢滴加29.200 g三乙烯四胺,升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应3 h后,得到酰胺化中间体;最后,继续升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ ,使酰胺化中间体在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步脱水成环,生成目标产物PEAE(红外测试样品C),其合成路线见图1.

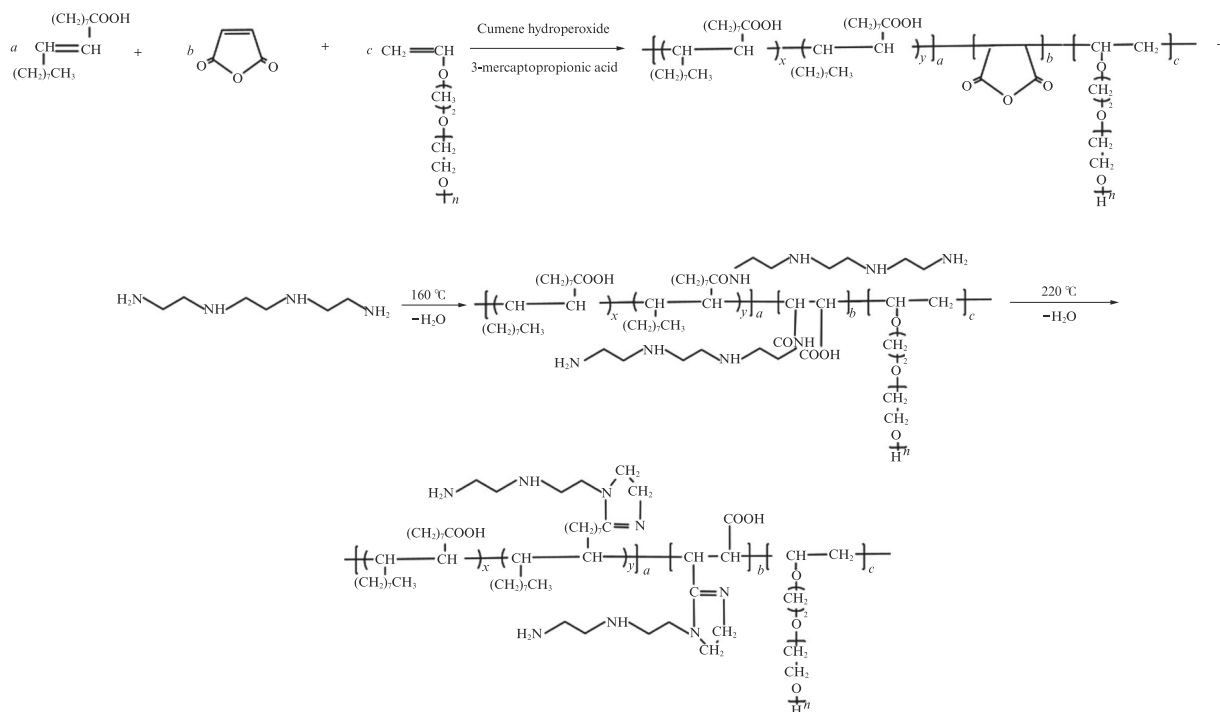


图1 PEAE的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PEAE

### 1.3 乳化沥青制备

首先将沥青乳化剂溶于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水中,滴加盐酸调节其pH值为2.0~3.0,得到皂液;然后将基质沥青加热至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,并将皂液和基质沥青加入胶体磨中研磨

2~5 min,得到咖啡色、细腻均匀的乳化沥青.乳化沥青中乳化剂含量 $w_{EM}$ (质量分数,文中涉及的含量、油水比等除特殊说明外均为质量分数或质量比)为2.0~3.0%,油水比6:4.

## 1.4 测试方法

采用Bruker Tensor 27型傅里叶变换红外光谱(FTIR)对化合物的化学结构进行表征.常温下将沥青乳化剂与去离子水混合,配制成质量浓度为 $\rho_{\text{PEAE}}$ 的PEAE溶液,采用DDBJ-350F雷磁便携式电导率仪测定PEAE溶液的电导率 $\sigma$ 以确定其临界胶束浓度CMC.用淄博维德瑞电气有限公司生产的VZL-2000电脑全自动界面张力测定仪,采用吊环法测定CMC下的表面张力 $\gamma_{\text{CMC}}$ .根据JTGE20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》对PEAE制备的乳化沥青各性能进行测试.以参考文献[5-6]合成的3种咪唑啉型阳离子沥青乳化剂ICAE-1、ICAE-2、ICAE-3,市售SQBIO-A2、SLMK-530、SLMK-508阳离子沥青乳化剂以及PEAE制备乳化沥青,并将制备的乳化沥青按顺序记为S1~S7,比较其15℃下的低温延度及10℃下的低温黏度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEAE合成工艺的优化

固定反应时间、反应温度、链转移剂用量(占单体总质量的0.2%),探讨了PEAE合成工艺中单体(油酸与顺丁烯二酸)摩尔比 $n_1$ 、酸胺(油酸和马来酸

酐之和与三乙烯四胺)摩尔比 $n_2$ 、EPEG用量 $m_E$ 以及引发剂用量 $w_1$ (以单体总质量计)对乳化沥青低温延度的影响,结果见图2.在研究1个变量时,其他变量取定值: $n_1=1.0:1.0$ ;  $n_2=1.0:1.0$ ;  $m_E=4\text{ g}$ ;  $w_1=0.2\%$ .由图2可见:EPEG用量由2 g增加至8 g时,乳化沥青的低温延度先增大后减小;当EPEG用量为4 g(占单体总质量的9.5%)时,乳化沥青的低温延度达到最大值;当单体摩尔比 $n_1=1.0:1.0$ 时,乳化沥青的低温延度最佳;当酸胺比 $n_2=1.0:1.0$ 时,乳化沥青的低温延度最佳;当 $n_2=1.0:1.2$ 时,三乙烯四胺过量,造成了乳化沥青的低温延度急剧下降.这是因为残留的三乙烯四胺中N原子会被 $\text{H}^+$ 质子化,合成的高分子阳离子沥青乳化剂中N原子会受到亲电试剂 $\text{H}^+$ 的进攻从而生成季铵盐,季铵盐的增多会对乳化沥青的低温延度产生负作用.符小红<sup>[14]</sup>以月桂酸和二乙烯三胺为原料合成了一种脂肪酰胺类阳离子沥青乳化剂,探究了酸胺摩尔比对反应产率的影响,当酸胺摩尔比为1.0:1.2时,产物的产率最高,但酸胺摩尔比对乳化沥青低温延度的影响未知.

由图2还可见,随着引发剂用量的增加,乳化沥青的低温延度降低,这是因为引发剂浓度不同会导致高分子阳离子沥青乳化剂的分子质量不同.引发

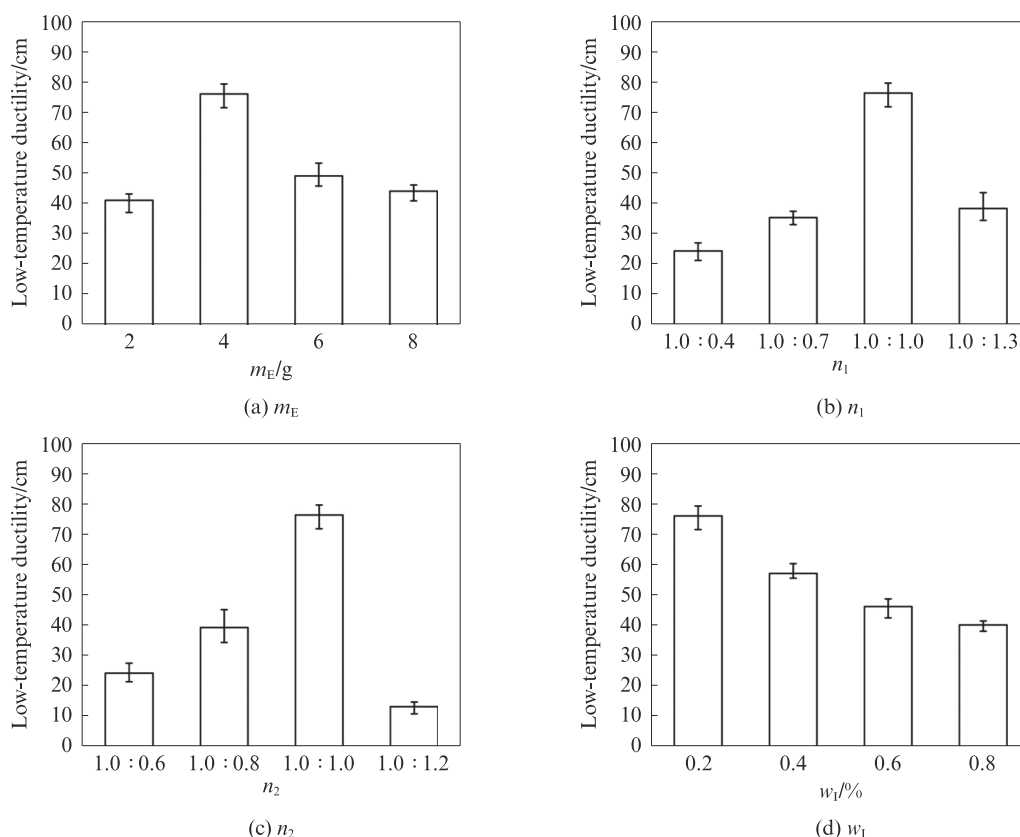


图2 PEAE反应条件的优化

Fig. 2 Optimization of reaction conditions for PEAE

剂浓度越低,PEAE的分子质量越高,若PEAE分子质量远高于沥青分子,亦可导致PEAE与沥青相容性变差,从而降低乳化沥青的低温延度.当引发剂用量为单体总质量的0.2%时,PEAE分子与沥青分子相容性最好,此时乳化沥青的低温延度最佳.

## 2.2 分子结构表征

样品的FTIR图谱见图3.由图3可见:样品A的C=C伸缩振动吸收峰出现在 $1636\text{ cm}^{-1}$ 处,PEAE在 $1636\text{ cm}^{-1}$ 处未出现吸收峰,表明PEAE分子结构中的C=C消失,发生了聚合反应;与样品A、B相比,样品C生成了4个新的特征峰, $1658$ 、 $1699\text{ cm}^{-1}$ 处分别为仲酰胺C=O缔合伸缩振动吸收峰、游离伸缩振动吸收峰, $3298\text{ cm}^{-1}$ 处为仲酰胺的N—H伸缩振动吸收峰,峰形为单峰, $1610\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑啉C=N伸缩振动吸收峰.由此可见,成功合成了目标产物PEAE.

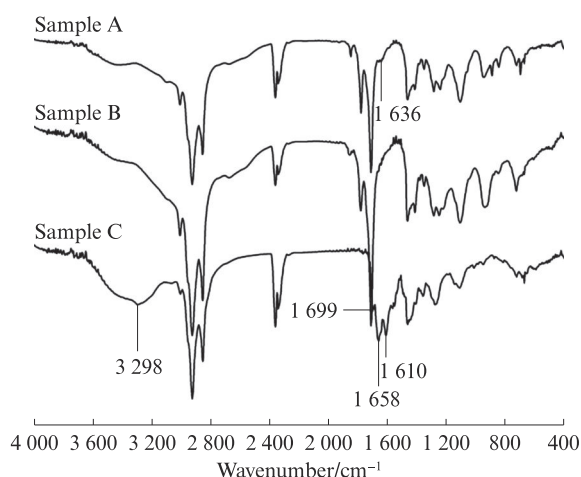


图3 样品的FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectra of the samples

## 2.3 表面活性

PEAE溶液的电导率见图4.由图4可见:当PEAE质量浓度较低时,PAEA溶液的电导率随其质

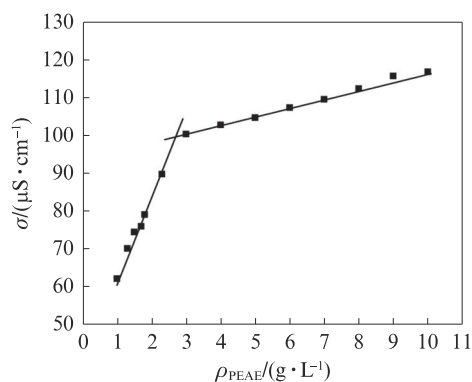


图4 PEAE溶液的电导率

Fig. 4 Conductivity of PEAE solutions

量浓度的增加呈线性快速增加;当PEAE质量浓度增加到一定程度时,PAEA溶液的电导率增速放缓,但仍表现为线性关系,这是因为PEAE质量浓度逐渐增加时,溶液中反离子与胶束外周的离子中和,导致其电导率的上升速率减慢<sup>[15]</sup>.图4中斜率不同的2条直线相交,该点对应的质量浓度为 $2.9\text{ g/L}$ ,即为PEAE在 $298\text{ K}$ 时的临界胶束浓度CMC.考虑到乳化沥青的乳化作用有一部分是由于乳化剂降低表面张力作用造成的<sup>[16]</sup>,故而当乳化沥青中乳化剂质量浓度达到CMC时,继续增加乳化剂的质量浓度,乳化沥青油-水界面表面张力无明显变化.

乳化剂的CMC及 $\gamma_{\text{CMC}}$ 越小,其表面活性越高,乳化能力也就越强.标准大气压下, $298\text{ K}$ 时,水的表面张力为 $78.0\text{ mN/m}$ ,PAEA溶液的 $\gamma_{\text{CMC}}$ 为 $32.5\text{ mN/m}$ ,可见PAEA可以显著降低水的表面张力,具有优良的乳化能力.沥青乳化剂对沥青与水之间表面张力降低越明显,水分从乳化沥青混合料中蒸发时所做的功就越低,水分蒸发速率就会加快,进而加快路面开放交通的速率. PEAE结构中含有电负性大的N原子,可与水中的H原子形成氢键,N原子被 $\text{H}^+$ 质子化生成铵离子,铵离子中的H原子又与水中的O原子形成氢键而溶剂化<sup>[17]</sup>.沥青乳化剂具有一定的分子自组装功能,亲水基团识别水并与之作用,疏水基团通过识别疏水性沥青分子而与沥青作用,从而在油-水界面遍布一层乳化剂分子,使沥青微粒可以稳定均匀地分散在水中,进一步增强了乳化剂的乳化能力和乳化沥青的储存稳定性.

## 2.4 乳化沥青性能测试

乳化沥青的性能见表1.由表1可见:PAEA为慢裂型沥青乳化剂,掺入PAEA制备的乳化沥青各项指标均符合规范要求,且低温性能及5 d常温储存稳定性优良.

## 2.5 乳化沥青的低温性能评价

不同沥青乳化剂对乳化沥青低温性能的影响见图5.由图5可见:掺入PEAE制备的乳化沥青低温延度远大于掺入SQBIO-A2制备的乳化沥青,且随着pH值的增加,乳化沥青的低温延度逐渐提高,可见pH值过低会对乳化沥青的延度有很大的负面影响,其原因是沥青乳化剂在皂液制备过程中会发生季铵化,且pH值越低,其季铵化程度就越高,乳化沥青的延度越低;与基质沥青( $w_{\text{EM}}=0\%$ )相比,掺入SQBIO-A2制备的乳化沥青低温延度明显下降,而掺入PEAE制备的乳化沥青的低温延度下降较小,且乳化沥青的延度随着沥青乳化剂质量分数的增加而不断降低;与基质沥青相比,乳化沥青的低温延度

表1 乳化沥青的性能  
Table 1 Performances of emulsified asphalt

| Index                                       | Matrix asphalt | Emulsified asphalt by PAEA | Standard specification | Test method |
|---------------------------------------------|----------------|----------------------------|------------------------|-------------|
| Demulsification speed                       |                | Slow cracking              |                        | T0658       |
| Residue on 1.18 mm sieve (by mass)/%        |                | 0.03                       | ≤0.1                   | T0652       |
| Standard viscosity/s                        |                | 16                         | 10-60                  | T0621       |
| Solubility/%                                |                | 99.7                       | ≥97.5                  | T0607       |
| Evaporation residue content(by mass)/%      |                | 65.3                       | ≥55                    | T0651       |
| Penetration (25 ℃)/(0.1 mm)                 | 72.3           | 67.4                       | 45-150                 | T0604       |
| Softening point/℃                           | 47.2           | 47.7                       |                        | T0606       |
| Ductility (15 ℃)/cm                         | >100           | 76                         | ≥40                    | T0605       |
| Mixing test with coarse and fine aggregates |                | Uniform                    |                        | T0659       |
| 5 d storage stability(by mass)/%            |                | 0.96                       | ≤5                     | T0655       |

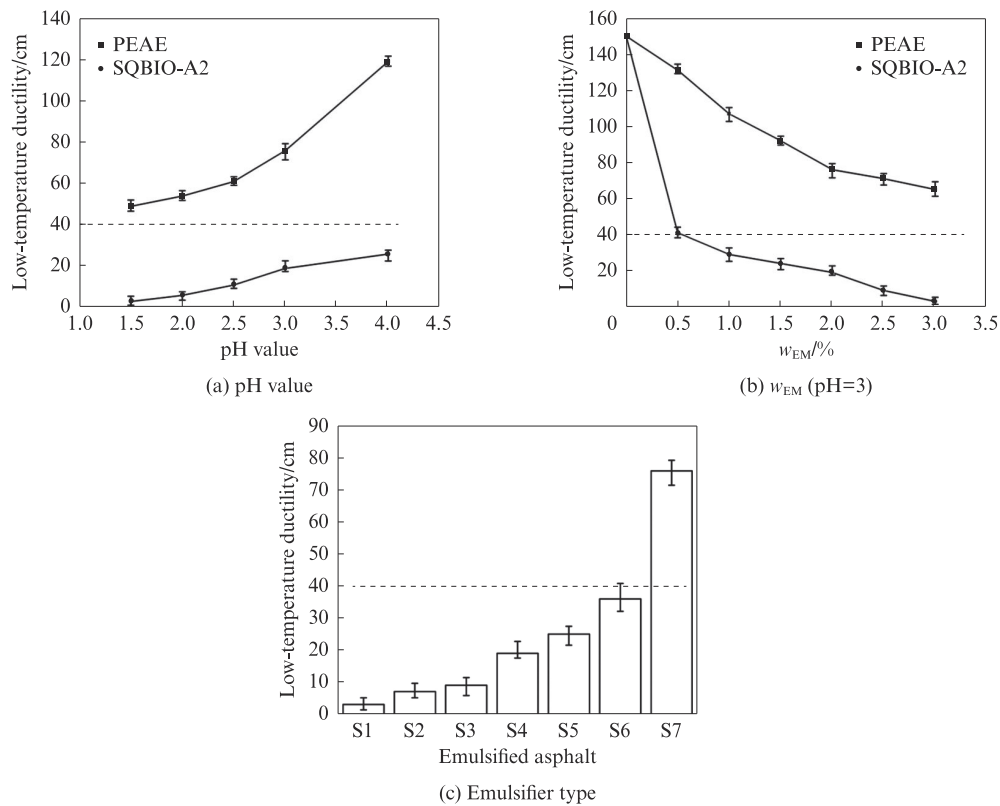


图5 不同沥青乳化剂对乳化沥青低温性能的影响  
Fig. 5 Effect of different asphalt emulsifiers on low-temperature performance of emulsified asphalts

均呈现不同程度的下降,原因是乳化沥青中水分蒸发完后,沥青乳化剂仍然存在于乳化沥青蒸发残留物中,沥青乳化剂分子对沥青分子起到物理阻隔及减弱沥青分子间吸引力的作用,且对于咪唑啉型阳离子沥青乳化剂,其季铵化程度越高,对乳化沥青的低温延度影响越大;掺入 PEAE 制备的乳化沥青 (S7)低温延度明显优于掺入传统小分子阳离子沥青乳化剂制备的乳化沥青(S1~S6),适当提高沥青乳化剂的分子质量,可以提高沥青乳化剂分子与沥青分子的相容性,改善乳化沥青的低温性能。

对乳化沥青蒸发残留物的低温表观黏度(10 ℃)进行测试,结果见表 2.由表 2 可见,乳化沥青 S7 的蒸

表2 乳化沥青蒸发残留物的低温表观黏度  
Table 2 Low-temperature apparent viscosity of emulsified asphalt evaporation residue

| Emulsified asphalt                                          | S1    | S2    | S3    | S4    | S5    | S6    | S7   |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Low-temperature apparent viscosity×10 <sup>-6</sup> /(Pa·s) | 344.5 | 312.3 | 298.4 | 240.7 | 213.1 | 173.2 | 86.4 |

发残留物低温表观黏度远低于S1~S6.

### 3 结论

(1)合成了一种新型聚氧乙烯醚型高分子阳离子型沥青乳化剂(PEAE),掺入PEAE制备的乳化沥青各项指标均符合规范要求,其乳化能力、低温性能及5 d常温储存稳定性优良,属于慢裂型阳离子沥青乳化剂,在稀浆封层和微表处等实际工程应用中有着广阔的应用前景.

(2)当PAEA的合成工艺为EPEG用量占单体总质量的9.5%,油酸与顺丁烯二酸摩尔比1:1,胺胺摩尔比1:1,引发剂及链转移剂用量均占单体总质量的0.2%时,以其为沥青乳化剂制备的乳化沥青低温延度最佳,且明显优于传统小分子阳离子沥青乳化剂. PEAE解决了传统小分子阳离子沥青乳化剂对乳化沥青低温延度影响过大的问题,改善了乳化沥青的低温性能.

### 参考文献:

- [1] YULIESTYAN A, GARCÍA-MORALES M, MORENO E, et al. Assessment of modified lignin cationic emulsifier for bitumen emulsions used in road paving[J]. Materials and Design, 2017, 131(5):242-251.
- [2] LIU J J, XIE Y C, XU H J. Synthesis and properties of a cationic gemini asphalt emulsifier [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2018, 21(4):455-460.
- [3] WANG Y X, GAO Y Q, ZHANG Q, et al. A novel cationic emulsifier used for preparing slow-cracking and rapid-setting asphalt; Synthesis, surface activity and emulsification ability[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39 (4): 478-483.
- [4] 徐静,洪锦祥,刘加平,等.阳离子对阴离子型乳化沥青储存稳定性的影响[J].建筑材料学报,2013,16(5):824-828.  
XU Jing, HONG Jinxiang, LIU Jiaping, et al. Effect of cations on storage stability of anionic emulsified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16 (5):824-828.(in Chinese)
- [5] 郭重阳,畅润田.一种酰胺类沥青乳化剂的制备及性能研究[J].石油炼制与化工,2019,50(6):85-89.  
GUO Chongyang, CHANG Runtian. Preparation and properties of an amide asphalt emulsifier [J]. Petroleum Refining and Chemical Industry, 2019, 50 (6):85-89. (in Chinese)
- [6] 张蕊,马名川,沈忠良,等.一种SBS改性沥青乳化剂及其制备方法和改性乳化沥青产品;CN106589407B [P]. 2019-05-10.  
ZHANG Rui, MA Mingchuan, SHEN Zhongliang, et al. An SBS modified asphalt emulsifier and its preparation method and modified emulsified asphalt product: CN106589407B [P]. 2019-05-10.(in Chinese)
- [7] SHI L S, CHEN J J, SUN M J, et al. Synthesis and characterization of a novel cationic type asphalt emulsifier[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 687-691:4265-4268.
- [8] JIN S R, ZHANG K, PANG J X, et al. Synthesis and application research of op-10 cationic surfactant composite asphalt emulsifier [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 364:664-668.
- [9] HUAI C L, SHI L S, LI N. Synthesis of a novel betaine-type asphalt emulsifier and its investigation by online FTIR spectrophotometry [J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 39(2):597-614.
- [10] HOU R H, WANG Y X, ZHANG Q, et al. Modified chitosan as a "multi-subtype" macromol-ecular emulsifier for preparing asphalt emulsion[J]. Chemistry Select, 2019, 4(33):9802-9806.
- [11] TAN Y Q, LÜ J F, LI Y L, et al. Effect of emulsifier on cement hydration in cement asphalt mortar[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47(2):159-164.
- [12] ZHANG M L, JING Y F, YANG Y, et al. The influence of emulsified asphalt on mechanical properties of self-compacting concrete[J]. Construction and Building Materials, 2021, 297: 897-912.
- [13] 林艳.改性乳化沥青蒸发残留物延度影响因素及机理研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2018.  
LIN Yan. Study on influencing factors and mechanism of evaporation residue ductility of modified emulsified asphalt [D]. Qingdao:China University of Petroleum (East China), 2018. (in Chinese)
- [14] 符小红.微表处用沥青乳化剂的研制及其性能研究[D].西安:长安大学,2020.  
FU Xiaohong. Development and performance study of asphalt emulsifier for micro surface treatment [D]. Xi'an: Chang'an University, 2020.(in Chinese)
- [15] 于小梦.季铵盐型羟丙基磷酸酯钠沥青乳化剂的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2019.  
YU Xiaomeng. Synthesis and properties of quaternary ammonium salt sodium hydroxypropyl phosphate asphalt emulsifier [D]. Jinan:Shandong University, 2019.(in Chinese)
- [16] 栾轶博,李志刚,刘聪,等.纳米二氧化硅乳化沥青的制备与Pickering乳化机理分析[J].建筑材料学报,2020,23(1):150-155.  
LUAN Yibo, LI Zhigang, LIU Cong, et al. Preparation of nano silica emulsified asphalt and analysis of Pickering emulsification mechanism [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 150-155.(in Chinese)
- [17] 张文勤,郑艳,马宁,等.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2014:444,483-484.  
ZHANG Wenqin, ZHENG Yan, MA Ning, et al. Organic chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2014: 444, 483-484. (in Chinese)