

用于稀浆封层的复配型慢裂乳化沥青研究进展

王怀庆¹, 马培建¹, 王 珍²

(1.青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266000; 2.上海市政交通设计研究院有限公司, 上海市 200000)

摘 要: 稀浆封层用的乳化沥青为慢裂型乳化沥青, 普通阳离子乳化沥青多为中裂或者快裂型, 非离子乳化沥青主要为慢裂。把两种沥青乳化剂进行复配, 结合两种乳化沥青的优点制备复配型乳化沥青。主要总结阳离子沥青乳化剂与不同种类非离子沥青乳化剂的复配, 并进行乳化沥青的性能测试, 是否适用于稀浆封层。

关键词: 慢裂乳化沥青; 复配; 阳离子; 非离子

中图分类号: TU5

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2021)01-0169-03

0 引言

稀浆封层是指将流动的稀浆混合料, 均匀地铺在路面上形成的沥青封层。可以提高路面的抗滑、防水和耐磨性。稀浆封层使用的乳化沥青一般是慢裂乳化沥青。在影响乳化沥青性能的诸多因素中, 乳化剂的种类对乳化沥青的性能起着决定性的作用。乳化剂按离子电荷的类型一般分为阴离子型、阳离子型和非离子型沥青乳化剂。其中, 阴离子沥青乳化剂是最先发明使用的。但由于集料带负电荷, 与阴离子乳化沥青产生排斥, 降低粘附性, 已逐渐被淘汰。阳离子乳化剂的种类繁多, 并且有生产简单, 乳液粘稠, 与石料粘结效果出色, 开放交通快等优点^[1], 被广泛使用。非离子沥青乳化剂在水中不会离解成离子状态, 乳液稳定性高, 使用时不用调节 PH 值, 相容性好, 非离子沥青乳化剂能延缓乳化沥青混合料的破乳时间, 但是其拌和效果不佳。所以, 离子型乳化剂和非离子型乳化剂复配, 取长补短, 就成为新的研究方向。

1 表面活性剂复配的优势

乳化剂是有乳化能力的表面活性剂。因此, 表面活性剂特性也可延伸到乳化剂。根据国内外对复配表面活性剂的研究发现, 复配体系的优势明显更多。

1.1 低临界胶束浓度(CMC)

CMC 为表面活性剂分子在溶剂中形成胶束的最低浓度。有研究发现, 通过不同的复配体系测定得到单一表面活性剂 CMC 高于复配表面活性剂

CMC, 并且混合体系的稳定性明显更优秀, 表面活性更高^[2]。通过分析发现: (1) 非离子组分嵌入阳离子表面活性剂的胶束中, 使电荷基团之间的排斥作用降低, 提高了混合体系的静电稳定性。 (2) 混合表面活性剂离子组分和非离子组分头部基团之间的影响效果, 有助于混合体系的稳定性。

1.2 合理范围的亲水亲油平衡值(HLB)

HLB 表示乳化剂的亲水基和亲油基在大小和力量上的平衡关系, 沥青乳化剂的 HLB 值一般为 8 ~ 18, 通过对不同乳化剂进行复配, 得到的乳化剂混合物由于协同作用而具有更高的稳定性^[3]。这是由于复配前的单一的表面活性剂 HLB 不同, 复配后的表面活性剂分子间隔排列, 形成了复配膜, 增加了界面膜的强度, 提高了稳定性^[4]。

1.3 绿色化学

近年来, 在生产和生活中, 表面活性剂被广泛应用, 如果不进行有效的处理, 对环境的影响就会越来越大, 非离子表面活性剂中含有乙氧基, 乙氧基化合物属于可生物降解的化学物质, 对环境的影响相对较小, 有更高的生态安全性^[5]。使用复配沥青乳化剂, 可以减少阳离子乳化剂的使用, 符合绿色化学的理念。

2 非离子沥青乳化剂的分类

非离子沥青乳化剂根据亲水结构的不同, 大多数分为聚氧乙烯型和多元醇型, 少部分为聚醚型。聚氧乙烯型非离子沥青乳化剂分为烷基酚(代号 OP、TX、NP)和脂肪醇(代号 AEO)。其中, 聚氧乙烯型乳化剂的乳化效果最好, 常用来与其他乳化剂复配^[6]。

2.1 烷基酚聚氧乙烯醚

烷基酚聚氧乙烯醚中烷基链为疏水基, 聚氧乙烯链为亲水基。烷基链的 C 的数量, 可以影响制备得

收稿日期: 2020-06-19

作者简介: 王怀庆(1994—), 男, 硕士在读, 研究方向: 建筑与土木工程专业。

到的沥青乳化剂的储存稳定性,C链越长,稳定性越高^[7]。环氧乙烷的聚合数影响亲水性能,聚合数越高,亲水性越大^[8]。

2.1.1 壬基酚聚氧乙烯醚

壬基苯酚和环氧乙烷加成聚合制得壬基酚聚氧乙烯醚非离子表面活性剂,当环氧乙烷加成数为8~12时,是优良的乳化剂。美国专利^[9]以木质素为主要原料,添加多胺转化为铵盐,在加入0.1%~1%的壬基酚聚氧乙烯醚,得到慢裂型沥青乳化剂。制备出的乳化沥青经测试有较好的粘附性和储存稳定性,可以用于修复道路塌陷和裂缝,和稀浆封层。并且相对于普通阳离子乳化沥青有更长的摊铺时间,且原料成本低产量大。

张倩等^[10]经两步反应制得复配型沥青乳化剂。此种合成方法是把壬基酚聚氧乙烯醚引入到阳离子中间体。通过最佳配比制成的乳化沥青粘度,稳定度达到最优,破乳时间和初凝时间符合慢裂快凝型沥青乳化剂标准,可以满足稀浆封层的技术要求。此种合成工艺简单,不足之处是此种乳化剂用量较大。

李新等^[11]又以壬基酚聚氧乙烯醚为主要原料,合成新型的乳化剂。该种乳化剂在普通复合型沥青乳化剂基础上设计引一条亲油基长链。可以降低乳化沥青使用量,并且提高储存稳定性。该种乳化沥青为慢裂快凝型沥青乳化剂,与石料粘附性好,可用于稀浆封层。缺点是反应需要高温且合成线路长。

施来顺等^[12]合成了一种壬基酚聚氧乙烯醚型阳离子沥青乳化剂,并通过在线红外光谱手段实时跟踪反应的过程,分析了产物的结构及反应机理。该种乳化剂临界胶束浓度较低,制备乳化沥青时用量少。并且对制成的乳化沥青进行测试,表明此种乳化沥青的储存稳定性符合标准,同时也符合稀浆封层所要求的慢裂性能。

2.1.2 辛基酚聚氧乙烯醚

文献^[13]研究了非离子辛基酚聚氧乙烯醚与不同种类表面活性剂混合后的混合物的分子的协同作用。辛基酚聚氧乙烯醚的环氧乙烷聚合数不同,同其他表面活性剂混合之后CMC也会不同。文献^[14]通过热力学模型,分析了辛基酚聚氧乙烯醚的环氧乙烷聚合数不同,混合形成的溶液CMC的变化,环氧乙烷聚合数少的表面活性剂亲水链短,可以插入混合胶束,形成稳定的溶液。

专利^[15]制得酰胺多胺类阳离子沥青乳化剂,再复配烷基酚聚氧乙烯醚和辛烷基苯酚聚氧乙烯醚这两种混合非离子表面活性剂。这种合成方式用时短,

制得的乳化剂,稳定性好,用量为0.8%~1.2%,为慢裂快凝型阳离子乳化剂。制成的沥青乳化剂用于稀浆封层,快放交通时间大大缩短。由于价格低,用量少,开放交通时间短等好处,此种乳化剂已被大量生产。

专利^[16]以木质素为原料,合成木质素季铵盐中间体,然后再加入聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂进行复配。此种方法木质素原料易得,环保,复配型沥青乳化剂比单一沥青乳化剂用量少,乳化能力强,沥青乳液稳定性得到提高。乳化剂性能测试为慢裂慢凝沥青乳化剂,可用于稀浆封层。

Jin等^[17]以op-10和环氧氯丙烷为原料,制备了非离子中间体;以三乙胺和环氧氯丙烷为原料,制备了季铵盐中间体;以反应得到的非离子中间体为原料,合成了op-10/阳离子表面活性剂复合沥青乳化剂,且可以调整季铵盐和非离子中间体的摩尔比来制备不同性能的乳化剂。这种复合沥青乳化剂乳化效果和存储稳定性较好,为慢裂快凝型沥青乳化剂。

2.2 脂肪醇聚氧乙烯醚

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)是醇与环氧乙烷加成反应所得。AEO属于易降解的非离子表面活性剂,聚合单元数越小,降解效率越高。与阳离子表面活性剂复配时的CMC,小于单一表面活性剂^[18]。

双子型表面活性剂亲水基和疏水基各有两个,相当于两个联结基团连接了两个单链的阳离子表面活性剂^[19],这种双子型表面活性剂由于存在两个阳离子基团,所以更易于形成胶束,CMC相应的下降,降低表面张力的能力高,可以更好的与其他表面活性剂复配。

王月欣等^[20]在双子型阳离子沥青乳化剂上引入脂肪醇聚氧乙烯醚非离子乳化剂,合成的双子型阳离子沥青乳化剂,对沥青具有良好的乳化效果。双阳离子与非离子的组合,增大了空间位阻,破乳速度比同条件下其余乳化剂破乳速度明显更长,为慢裂型沥青乳化剂,可用于稀浆封层。缺点是乳化剂用量为2.5%时,乳化沥青能稳定存储5d,乳化剂用量较大。

王月欣等^[21]脂肪醇聚氧乙烯醚为原料,制得单阳离子沥青乳化剂,通过最佳掺量制得乳化沥青,可以稳定存储5d。该种乳化剂为慢裂快凝型沥青乳化剂。又在此研究基础上,继续对此种乳化剂反应,制得双阳离子沥青乳化剂,相比单阳离子沥青乳化剂,双阳离子沥青乳化剂使电荷点数增多,同时聚氧乙烯醚中烃基填补了胶束的空间间隙,在两种因素共同作用下,制得的沥青乳化剂慢裂效果更显著,储存

稳定性更高^[22]。之后又进一步研究制得的双阳离子沥青乳化剂的性质,通过调整聚氧乙烯单元数,既环氧乙烷聚合数,测得随着聚氧乙烯的单元数的增加,CMC值、HLB值呈升高趋势,乳化沥青储存稳定性也会提高^[23]。

王月欣^[24]以两种阳离子沥青乳化剂(A,B)与脂肪醇聚氧乙烯型阳离子沥青乳化剂(C)按照一定的比例进行复配后,可降低复配乳化剂的用量,并且可以延缓破乳时间以及增加储存稳定性。

3 结 论

(1)非离子乳化剂和阳离子乳化剂不仅可以通过化学反应进行结合,也可以按不同比例添加进行混合,制成的复配沥青乳化剂都有较长的拌和时间,乳化沥青性能测试符合稀浆封层用慢裂型乳化沥青规范的要求。

(2)制备出的复配型沥青乳化剂的CMC更小,使制成乳化沥青的乳化剂用量减少。根据不同的复配方法可以选择合适的HLB,满足多种乳化沥青的需求。复配型沥青乳化剂之间的协同作用,可以使表面活性剂有更出色的表面活性,加强同石料的粘附性。

(3)非离子乳化剂有较好的稳定性,阳离子乳化剂有同石料粘结性强,用量少等优点,这两种乳化剂进行复配,可以使复配型乳化剂综合两种沥青乳化剂的优点,制备出性能更优的乳化剂。

4 展 望

当前用于稀浆封层的慢裂快凝型乳化沥青种类较少,选用受限,要发展复配型沥青乳化剂,根据需求灵活调整乳化剂的种类,拓宽选择范围。探索多种类型的非离子沥青乳化剂与阳离子乳化剂进行复配,探索不同的混合比例,可以成为一种研究思路。达到规范要求的乳化沥青性能时,复配乳化剂的使用量较多,怎样减少乳化剂的使用量,也是需要解决的问题。推广环保,绿色,节省原料的复配方式,应该成为制备复配型沥青乳化剂的考虑方面。

参考文献:

- [1] 王月欣,张彤,张倩.阳离子沥青乳化剂的研究进展[J].化学世界,2011(6):59-63.
- [2] Sheikh M S,Dar A A.Synergistic interaction of gemini surfactant pentanediy-1,5-bis (dimethylcetyl ammonium bromide) with conventional (ionic and nonionic) surfactants and its impact on the solubilization[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2011,378(1-3):60-66.
- [3] Al-Sabagh A M.The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2002,204(1-3):73-83.
- [4] 谭晶,曹绪龙,李英,等.油/水界面表面活性剂的复配协同机制[J].高等学校化学学报,2009,30(5):949-953.
- [5] Nandni D,Mahajan R K.Micellar and interfacial behavior of cationic benzalkonium chloride and nonionic polyoxyethylene alkyl ether based mixed surfactant systems [J].Journal of Surfactants and Detergents,2013,16(4):587-599.
- [6] 陈绪煌,邢为高,胡立新,等.聚合物改性乳化沥青研究进展综述[J].中国建筑防水,2012(10):11-15,30.
- [7] 刘媛媛.含空间位阻的慢裂快凝型季铵盐类沥青乳化剂的合成及应用[D].天津:河北工业大学,2017.
- [8] Yang F,Li G,Xu N,etc.Synthesis and critical micelle concentration of a series of gemini alkylphenol polyoxyethylene nonionic surfactants[J].Journal of Surfactants and Detergents,2011,14(3):339-345.
- [9] Honma Y,Tamaki R,Sasaki H.Asphalt emulsion composition: U.S. Patent 6,840,991[P].2005-1-11.
- [10] 张倩,张彤,王月欣,等.慢裂快凝型阳离子沥青乳化剂的合成及其性能研究[J].日用化学工业,2012,42(6):432-435.
- [11] 李新.双油链、复合型沥青乳化剂的合成及应用[D].天津:河北工业大学,2016.
- [12] 施来顺,杨中强,赵荣海,等.壬基酚聚氧乙烯醚型阳离子沥青乳化剂的合成及在线红外光谱研究[J].平顶山学院学报,2016(2):44-50.
- [13] Ren Z H,Huang J,Zheng Y C,etc.Micellization and interaction for ternary mixtures of amino sulfonate surfactant and nonionic octylphenol polyoxyethylene ethers in aqueous solution: 2 blending with nonionic surfactant with a longer or shorter hydrophilic chain[J].Journal of Molecular Liquids,2018(272):380-386.
- [14] Huang J, Ren Z H.Synergistic interaction between nonionic octylphenol polyoxyethylene ethers and effect of hydrophilic chain[J].Journal of Surfactants and Detergents,2017,20(5):1197-1203.
- [15] 抚顺职业技术学院.一种慢裂快凝型阳离子沥青乳化剂及其制备方法:中国,201410182729.5[P].2014-0716.
- [16] 中国药科大学,辽宁路通化工有限公司.一种复合型慢裂快凝阳离子沥青乳化剂的制备方法:中国,20141077205.0[P].2015-0304.
- [17] Jin S R,Zhang K,Pang J X,etc.Synthesis and Application Research of op-10/Cationic Surfactant Composite Asphalt Emulsifier [C]//Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications,2013,364:664-668.
- [18] Zhou Y,Zhang X,Yang X,etc.Synergism and Phase Behavior of Alcohol Polyoxyethylene Ether Acetate and Cationic Surfactant - Mixed Systems[J].Journal of Surfactants and Detergents,2019.
- [19] 钟声,王伟,朱建民,等.醇醚类双子表面活性剂的合成及性能研究[J].日用化学工业,2004(6):353-357.
- [20] 王月欣,翟赫,张倩,等.Gemini型阳离子沥青乳化剂的合成及其应用[J].河北工业大学学报,2011(5):56-59.
- [21] Wang Y,Gao Y,Zhang Q,etc.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.
- [22] 河北工业大学.一种含乙氧基的双阳离子沥青乳化剂及其制备方法和应用:中国,201510225161.5[P].2015-0902.
- [23] 高雅芹.阳离子表面活性剂的合成及在乳化沥青中的应用[D].天津:河北工业大学,2016.
- [24] 王月欣,翟赫,张倩.阳离子沥青乳化剂的应用性能研究[J].日用化学工业,2011(3):37-40.