

DOI:10.16799/j.cnki.csdqyfh.2023.06.062

# 基于妥尔油脂肪酸的沥青温拌剂的研制

吴剑

(上海驰骋道路建设发展有限公司, 上海市 201800)

**摘要:**目前国内外表面活性剂类沥青温拌剂的使用是主流,其结构主要是脂肪酸酰胺。原材料主要采用动物和植物油脂,造成产品的合成成本居高不下,同时由于产品的凝固点高,使其在低温环境下使用不便。现研制的SWMA沥青温拌剂采用的主要原料为从造纸废液中回收的妥尔油脂肪酸,既充分利用了废弃资源,又降低了产品成本,同时妥尔油脂肪酸的低凝固点,使产品可以在低温保持较低的粘度,方便其在低温环境下的使用,且该产品合成工艺新颖,结构组成方式独特。该沥青温拌剂的研制成功有利于降低沥青温拌剂使用成本,推动国内沥青温拌技术更大规模的应用。

**关键词:**沥青温拌剂;妥尔油脂肪酸;酰胺基胺化合物;中间体油酸改性超支化聚酰胺

**中图分类号:** U416.217

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1009-7716(2023)06-0237-05

## 0 引言

我国高速公路建设规模快速发展,沥青路面已成为路面类型的主要形态。传统热拌沥青混合料施工一方面需要消耗大量能源,与此同时还会释放出一些有毒有害气体。为了克服热拌沥青混合料的上述缺点,温拌沥青技术应运而生,展现出了强大的生命力。通过温拌剂的添加,沥青在加热拌和过程中,一方面可以降低沥青的拌合温度,另一方面也可以节约大量能源,减少对环境污染。

沥青温拌剂的作用机理是降低沥青高温粘度,提高其流动性,进而降低沥青混合料的拌合、摊铺和压实温度。随着建设绿色环境友好型城市的需要,对道路材料的绿色环保要求越来越高。性能优异的沥青温拌剂,不但要求能够降低沥青高温粘度,还必须对混合料的路用性能不产生负面影响,最好还能提高沥青混合料的路用性能。

对于沥青温拌剂的研究国内外发表的论文很多,提及的温拌剂产品主要包括 Evotherm、Asphamin、Sasobit、ZYF-B、ET-3100、EC120 等<sup>[1]</sup>。这些温拌剂的性能各异,产品作用机理也不完全相同。作者调研发现,目前许多文献研究都是以温拌沥青或温拌沥青混合料的应用为主,即不同品牌的温拌剂对沥青或者沥青混合料性能的影响<sup>[2-6]</sup>,这些研究的侧重点在于温拌剂对工程的实施过程中的意义,

但对温拌剂合成技术本身鲜有报道。一般温拌剂的生产厂家出于商业考虑,通常对温拌剂的材料组成三缄其口,导致道路工程师对大部分温拌剂产品的组成成分知之甚少,对于温拌剂作用机理的理解也十分有限。因此,目前国内许多业主对温拌剂的选用基本还是靠既有的一些工程经验,相对盲目。

作者基于妥尔油脂肪酸的特性研发一种高性能的表面活性剂类温拌剂 SWMA,方便道路工程师直观了解温拌剂的化学组成和作用机理。这样的研究国内还鲜有报道。

目前较为前沿的表面活性剂类温拌剂结构主要包含酰胺基胺化合物和中间体油酸改性超支化聚酰胺,这方面美国和欧洲偶有文章发表,但专利较少且论述比较模糊,结构的合成技术尚未见公开。作为对温拌剂技术国产化的尝试,作者基于妥尔油脂肪酸对这两种化合物的合成方法进行了研究,对合成过程工艺控制、产品有效含量、合成中放热平衡、控制副反应的进行及生产成本控制、生产中的环保处理等做了大量的工作。

## 1 SWMA 酰胺基胺化合物技术合成

### 1.1 实验主要原料及规格

实验中考虑到生产使用工业原料问题,在实验中对主要的原材料直接采用了工业级小试验证。

妥尔油(造纸废液提炼)工业级(见表1)

二乙烯三胺 分析纯

甲苯 分析纯

催化剂 分析纯

收稿日期: 2023-02-23

作者简介: 吴剑(1978—),男,硕士,工程师,研究方向:道路工程材料及路面专业化施工。

表1 妥尔油化学组成及各项指标表

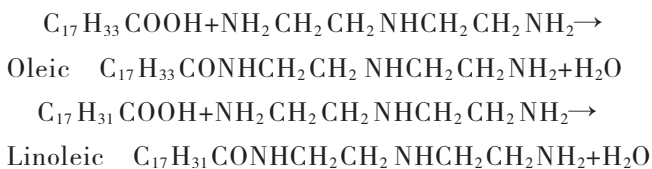
项目	指标
色度	3+
酸值/(mgKOH·g)	196
皂化值	197
碘值	130
水分/%	<0.1
灰分/%	<0.01
松香酸/%	0.8
脂肪酸总量/%	97
非共轭亚油酸/%	37
共轭亚油酸/%	7
油酸/%	50
饱和度/%	2
其他脂肪酸/%	3
比重/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.898
黏度(37.8℃ mPa·s)	20
闪点(℃, COC)	204

## 1.2 实验主要用仪器设备

数项式调温电热套,  
循环水多用真空泵 SHB-III 型,  
鼓风电热恒速干燥箱 S.C.101,  
电子天平 JA1003 型,  
FTVEEASY 系列台式电导率仪(FE20),  
HG63 标准型卤素水分测定仪,  
赛博特粘度仪(Sabots),  
HBDV-II +P 粘度仪,  
其它实验室常用玻璃仪器。

## 1.3 工艺流程简述

酰胺基胺的合成通常使用油酸与亚油酸与二乙烯三胺反应,其反应方程式如下:



## 1.4 合成工艺与操作

### 1.4.1 合成工艺

二乙烯三胺:108.15 g(1.05 mol),  
甲苯:50 g,  
油酸、亚油酸:286.2 g(1 mol),  
催化剂:适量,  
反应温度:130~140℃,  
反应时间:6 h。

### 1.4.2 试验操作

将二乙烯三胺 108.15 g(1.05 mol)、50 g 的甲苯

加到 1 000 mL 的三口瓶中,将搅拌、分水器安装在三口瓶上。开启搅拌、冷却水。在室温条件下将 286.2 g(1 mol)的妥尔油慢慢滴加到反应体系里,该反应为放热反应。妥尔油滴加完毕,温度上升至 60℃。升温至 130~140℃,甲苯与水共沸,将水带离反应体系,使反应平衡向右移动。在 130~140℃条件下反应 6 h,反应结束,生成的水量为 18.1 mL。减压蒸馏取出溶剂甲苯,得到目标产物。

## 1.5 结果与讨论

二乙烯三胺分子上有三个胺基,可能的副反应是一个二乙烯三胺分子与二个或三个羧基反应,在一个分子里出现二个或三个酰胺基团。

二乙烯三胺的沸点为 174℃。通过减压蒸馏,可以将最终产物里未反应的二乙烯三胺蒸出。测定最终产物胺值,可以确定最终产物里单酰胺生成的相对比例。

### 1.5.1 胺值的测定

经过减压蒸馏后,产物的特征之一为化合物的胺值测定,以理论计算值与实验产品做胺值测定比,确认产品的收益与结构。同时与红外、核磁等谱图化学分析方法,对合成物的结构、得率进行有效的定位。

对于表面活性添加剂而言胺值是常用活性成分指标,通过对胺值的检测,可以用于温拌剂活性的初步确认。测试步骤如下:

(1)加入 2.7~2.9 g 的温拌剂样品到烧杯中,记录实际重量,精确到 0.01 g。

(2)继续向烧杯中加入  $90 \pm 2$  g 异丙醇水溶液(异丙醇:蒸馏水的重量比为 75:25)。

(3)将烧杯放置于磁力搅拌器上,搅拌至溶解充分。

(4)标定 pH 计(采用 pH=7 及 pH=4 的标准溶液)。

(5)往酸式滴定管中(50 mL,精度为 0.1 mL)滴入标准盐酸溶液,缓慢扭动阀门,消除气泡,记录盐酸初始刻度。

(6)在滴定好的溶液中放入 pH 电极头。

(7)缓慢向烧杯中滴定标准盐酸溶液,同步观察 pH 计读数变化情况。

(8)当 pH 计读数接近 3.5 时,开始缓慢逐滴加入标准盐酸溶液,直到溶液 pH 值稳定在 3.45~3.55 之间。

(9)记录滴管的终点读数。用初始刻度减去结束

时刻度即为标准盐酸用量。

### 1.5.2 胺值计算公式

$$\text{胺值} = \frac{V_a \times N \times 56.1}{S_a}$$

式中:胺值单位,mgKOH/g;N为盐酸标准溶液摩尔浓度,mol/L;V<sub>a</sub>为滴定过程加入的盐酸体积,mL;S<sub>a</sub>为实际添加的温拌剂样品质量,g。

## 1.6 酰胺基胺化合物工艺合成条件优化

### 1.6.1 优化酰胺基胺化合物合成工艺条件

正交实验设计方法具有均衡分散性和整齐可比性优良的特点。因此,其设计的实验点代表性很强,在工艺优化等多因素实验设计中,往往能通过较少实验次数,分析出各影响因子的主次顺序以及对实验指标的影响规律,筛选出想要的实验结果。

正交实验设计中安排实验和分析实验结果一般采用正交表的方式。由化合物的反应机理和前述的探索实验结果,人们可以清晰地判断影响该合成路线的工艺因子主要包括:(1)反应温度;(2)反应时间;(3)二乙烯三胺和妥尔油配料比;(4)加料顺序;(5)溶剂用量;(6)搅拌速度。

因此,作者依据上述因子安排了L8(26)规格的正交表,如表2所列。根据正交实验结果,得到几个主要影响因子,进而再做一次细化的正交实验,最终确定最佳工艺条件。

表2 正交因子水平表

水平	影响因子					
	a 反应温度 / ℃	b 反应时间 / h	c 二乙烯三胺 / 妥尔油摩尔比	d 加料顺序	e 溶剂用量 (wt·%)	f 搅拌速度
1	115	5	1.1 : 1	二乙烯三胺与妥尔油同步加到反应体系	18	快速
2	145	7	1.2 : 1	妥尔油逐滴缓慢填加到二乙烯三胺体系里	30	缓慢

按L8(26)规格制定的正交表进行试验,结果见表3所列。

根据极差分析结果可以看出各影响因子对反应过程的影响程度由大到小顺序为:

主————→次

a>c>d>b>e>f

上述初步正交实验结果表明:反应温度,反应时间,二乙烯三胺和妥尔油配料比和加料顺序对反应得到的产品胺值有较大的影响,而溶剂用量和搅拌速度对产品胺值的影响不显著。因此,针对筛选出来

表3 正交实验结果表

试验号	影响因子及水平						胺值 (mgKOH/g)
	a	b	c	d	e	f	
1	1	1	1	1	1	1	155.2
2	1	1	1	2	2	2	162.4
3	1	2	2	1	1	2	164.8
4	1	2	2	2	2	1	166.7
5	2	1	2	1	2	1	168.5
6	2	1	2	2	1	2	170.3
7	2	2	1	1	2	2	166.6
8	2	2	1	2	1	1	169.2
K1	652.3	658.2	656.4	655.6	663.0	663.6	
K2	672.3	668.5	669.2	667.6	665.2	663.1	
R	22.6	7.8	15.5	12.5	1.8	0.2	

的四个最主要影响因子设计正交表进行下一步优化试验(见表4、表5)。

表4 正交因子水平表

水平	影响因子			
	a 反应温度 / ℃	b 反应时间 / h	c 二乙烯三胺 / 妥尔油摩尔比	d 加料顺序
1	115	5	1.1 : 1	二乙烯三胺与妥尔油同步加入反应体系
2	130	6	1.15 : 1	妥尔油快速滴加入二乙烯三胺体系
3	145	7	1.2 : 1	妥尔油缓慢滴加入二乙烯三胺体系

表5 正交实验结果表

试验号	影响因子及水平				胺值 (mgKOH/g)
	a	b	c	d	
1	1	1	3	2	165.3
2	2	1	1	1	169.7
3	3	1	2	3	172.8
4	1	2	2	1	167.9
5	2	2	3	3	178.6
6	3	2	1	2	185.3
7	1	3	1	3	167.8
8	2	3	2	2	187.1
9	3	3	3	1	181.9
K1	498.5	505.9	521.1	518.9	
K2	534.1	531.0	528.2	534.9	
K3	540.1	536.2	525.0	519.3	
R	39.8	29.2	7.0	17.2	

正交实验直观分析结果表明,各影响因子对指标的影响显著程度由大到小顺序为:

主————→次

a>b>d>c

从表3和表5所列的正交实验结果上看,对合

成过程主要的影响因子是反应温度,其次为反应时间。该反应过程是典型的酰胺化常规平衡反应,为使化学平衡向右移动,必须将反应过程中生成的水带离反应体系。该反应最重要的影响因子是反应温度,反应温度过低会影响主反应速度;但反应温度太高的话,主反应速度加快的同时副反应速度也会同步加快。因此,选择合适的反应温度尤为关键,从上述正交实验结果可确定反应温度定在 145℃、反应时间 7 小时比较合适,二乙烯三胺与妥尔油的摩尔比以 1.2 : 1 为最佳,反应过程中妥尔油宜缓慢滴加到二乙烯三胺体系中。

表 6 为重复验证实验一览表。

表 6 重复验证实验一览表

试验号	a 反应温度 /℃	b 反应时间 /h	c 二乙烯三胺 / 妥尔油摩尔比	d 加料方式	胺值 (mgKOH/g)
1	145	7	1.2 : 1	缓慢滴入	188.1
2	145	7	1.2 : 1	缓慢滴入	188.3
3	145	7	1.2 : 1	缓慢滴入	189.1
平均					188.5

从表 6 的重复验证试验结果来看确定的优化条件是可行的。试验结果表明:合成出的酰胺基化合物有效结构含量大于 95%,其工艺简单,成本低,为大规模工业化生产应用做好了技术准备。

## 2 SWMA 中间体油酸改性超支化聚酰胺的合成

表面活性剂类的温拌剂,其主要结构之二为油酸改性超支化聚酰胺,作者也对其合成方法进行了研究,对合成过程工艺控制、产品有效含量、合成中放热平衡、控制副反应的进行及生产放大过程控制、生产成本控制、生产中的环保处理等做了大量的工作。

一般来说制备油酸改性超支化聚酰胺的过程分为两个部分,一部分是超支化聚酰胺的合成,另一部分是中间体油酸改性超支化聚酰胺的合成。

### 2.1 超支化聚酰胺的合成原理

超支化聚酰胺的合成原理见图 1。

### 2.2 超支化聚酰胺合成工艺及合成操作过程

将 103 g(1 mol)二乙烯三胺与 90.3 g(1.05 mol)的丙烯酸甲酯加到 250 mL 的三口烧瓶里,打开搅拌,室温混合。用水浴将反应体系加热到 35~40℃,在此温度下反应 8 h。撤去水浴,换上硅油浴,将反应体系加热到 140℃,在此温度下反应 3 h,停止反应,得到产物。

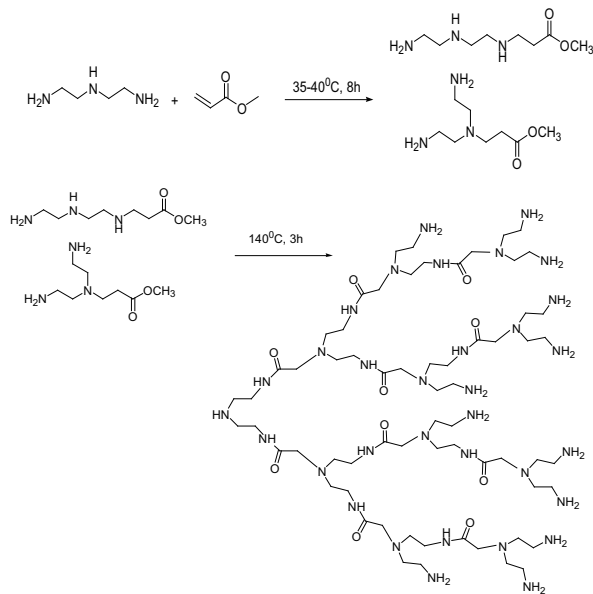


图 1 超支化聚酰胺的合成原理

制备超支化聚酰胺的过程中,需要先以丙烯酸甲酯(MA)和二乙烯三胺(DETA)为原料,使其发生 micheal 加成反应,得到单体;然后单体胺基(仲胺或伯胺)在高温条件下与其它中间体上的酯基发生酰胺化反应,进而无规生长成超支化聚酰胺。

### 2.3 中间体油酸改性超支化聚酰胺的合成原理

中间体油酸改性超支化聚酰胺的合成原理见图 2。

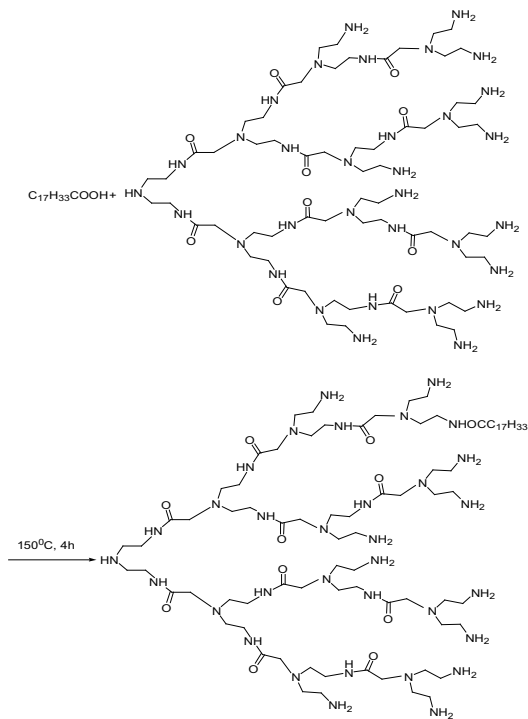


图 2 中间体油酸改性超支化聚酰胺的合成原理

### 2.4 油酸改性超支化聚酰胺的合成工艺及合成操作过程

将 46.7 g(0.1667 mol)油酸与 191.3 g 的超支化聚酰胺、100 g 的邻二甲苯一起加到 500 mL 的三口

烧瓶里,打开搅拌,加热升温,在 145~150℃ 条件下回流反应 4 h,生成的水与邻二甲苯共沸,带离反应体系,使化学平衡向右移动。共收集到水 3 mL。经过减压蒸馏后,产物的特征之一为化合物的胺值测定,以理论计算值与实验产品做胺值测定对比,确认产品的收益与结构。同时用红外、核磁等谱图化学分析方法对合成物的结构、得率进行有效的定位,通过检测胺值,可以最终确定合成物的活性。

研究结果表明:合成出的产品有效结构含量大于 92%,且其合成工艺简单,合成成本较低。为后续大规模工业化生产应用做好了技术准备。

### 3 SWMA 温拌剂的最终产品

SWMA 的最终产品是将上述的两种核心化合物与几种辅助化合物按照一定的比例进一步地合成得到的,由于都是胺类、醇类表面活性剂物质,物理性质相似,因此整个合成过程中体系不放热,合成过程平稳、环保、安全。

SWMA 产品的生产工艺如下:

(1)将脂肪酰胺、油酸改性超支化聚酰胺、油基伯胺、油基叔胺、壬基酚聚氧乙烯醚放在 50℃ 的烘箱里 1 h,加热到  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在此温度条件下,各原料为液体且粘度较小。

(2)电子称准确称量各种原料,将其置于 1 000 mL 的三口瓶。各原料所占的比例为:脂肪酰胺 12%、油酸改性超支化聚酰胺 18%、油基伯胺 22%、油基叔胺 20%、壬基酚聚氧乙烯醚 28%。

(3)开启搅拌,在  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  条件下搅拌 30 min,升温至  $75 \pm 2^\circ\text{C}$ ,保持搅拌 120 min 反应结束。

(4)冷却,放料,得到成品 SWMA 温拌剂,检测 SWMA 温拌剂各项指标如表 7 所列。

### 4 经济性比较

目前国内外表面活性剂类沥青温拌剂的原材料主要采用从动物和植物油脂中提取的妥尔油脂肪酸,其成本一般在 18 000 元/吨左右,而采用从造纸废液中提取的妥尔油脂肪酸为原材料则可将该成本控制在 12 000 元/吨以下。经测算采用造纸废液中提取的妥尔油脂肪酸为原材料合成的 SWMA 沥青温拌剂的价格较同类进口产品至少便宜 30%,经济效

表 7 SWMA 温拌剂各项指标表

序号	检测项目	检测结果
1	外观	暗黄色液体
2	胺值 /mgKOH/g	530.2
3	密度 /( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0.98
4	黏度, 20℃, mPa.s	680
5	有效物含量 /%	98.2
6	表面张力, 25℃, 0.2 g/L mN/m	34.25

益显著。

### 5 结 语

(1)SWMA 产品合成达到了设计要求。产品合成过程平稳,易操作。合成后的产品具有表面活性剂的特征及结构。产品各项指标满足设计要求。

(2)合成产品的核心材料使用造纸废液提取物为原材料,环保节能。

(3)SWMA 温拌剂产品采用独到的复合合成技术,巧妙地将复杂的合成单元结构完美地与沥青结合,合成方法独到,工艺先进,达到国内领先水平。

(4)SWMA 沥青温拌剂较同类进口产品便宜 30%以上,经济效益显著。

#### 参考文献:

- [1]白雪鹏,袁福根,石鹏程,等.一种三元复合沥青温拌剂的研发[J].苏州科技大学学报(自然科学版),2022,39(3):51-56
- [2]ZHAO P,REN R,ZHOU H,et al. Preparation and properties of imidazole surfactant as additive for warm mix asphalt[J]. Construction and Building Materials,2021,273:121692-121701.
- [3]刘素梅,周泽宁,徐礼华,等. EC 130 温拌剂掺量对温拌沥青混合料性能影响研究[J].武汉大学学报(工学版),2019,52(5):414-418.
- [4]乔建刚,李志刚,程璨,等.温拌剂和阻燃剂对 SBS 改性沥青流变性能的影响[J].石油炼制与化工,2019,50(3):87-91.
- [5]吴雪柳,周启伟,杨波,等.不同温拌剂对 SBS 复合改性橡胶沥青的路用性能影响[J].中外公路,2016,36(4):298-301.
- [6]马峰,王钰洁,傅珍,等.不同温拌剂对沥青路用性能的影响[J].公路,2021,66(3):1-7.
- [7]季节,董阳,杨跃琴,等.不同温拌剂对橡胶沥青性能的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(6):133-140.
- [8]解晨,徐文远.不同温拌剂对沥青及其混合料性能的影响分析[J].广西大学学报(自然科学版),2016,41(4):1228-1237.
- [9]邱延峻,罗浩原,欧阳铨霏,等.不同温拌剂对于沥青性能改性效果的流变分析[J].中外公路,2020,40(2):233-238.