

# 一种基于二胺的沥青乳化剂的合成

施来顺<sup>1</sup>, 陈孟<sup>1</sup>, 杨中强<sup>2</sup>, 赵荣海<sup>2</sup>, 陈雅雯<sup>1</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250061; 2. 新乡市通达公路科技  
研究所有限责任公司, 河南 新乡 453001)

**摘 要:** 采用 N-十八烷基-1,3-丙撑二胺、丙烯酰胺、氯乙酸、氢氧化钠和异丙醇为原料, 通过两步反应得到了一种新型沥青乳化剂。第二步反应的最优条件为: 摩尔比(氯乙酸钠/N-十八烷基-1,3-丙撑二胺)为 2.20, 反应温度为 70 ℃, 反应时间为 4 h, 产率为 67.22%。采用 FTIR、<sup>1</sup>H NMR 和元素分析对沥青乳化剂的化学结构进行了表征。产物的临界胶束浓度为  $6.76 \times 10^{-4}$  mol/L, 此时的表面张力为 47.89 mN/m。该表面活性剂为中裂型沥青乳化剂。

**关键词:** 沥青; 乳化剂; N-十八烷基-1,3-丙撑二胺; 合成

中图分类号: TE624.8<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2021)05-0029-05

## 0 引言

沥青乳化剂依照其在水溶液中是否电离及电离时生成的离子所带电荷分为: 阳离子型、阴离子型、两性型及非离子型。按照实际应用性能可分为: 快裂型、中裂型和慢裂型。

孔祥军等<sup>[1-2]</sup>根据一定空间位阻基团的有机酸和三乙烯四胺反应, 制备了含有五元杂环结构的咪唑啉产品, 并研究其反应动力学, 采用月桂酸、四乙烯五胺和丙烯酸甲酯合成的产品属于慢裂快凝型沥青乳化剂。姚艳等<sup>[3]</sup>采用二丁胺、环氧氯丙烷和长链烷基咪唑啉合成了双子咪唑啉季铵盐, 为慢裂型沥青乳化剂, 并具有缓蚀功能和较高的表面活性。许虎君等<sup>[4]</sup>制备了油酰基苄基季铵盐咪唑啉型阳离子型产品, 拌和实验中, 乳化沥青的可拌和时间为 193 s, 属于慢裂型沥青乳化剂。刘祖广等<sup>[5]</sup>采用脱氢枞酸、乙二胺硫酸盐木质素和甲醛为反应原料合成了中间体, 中间体进一步与二乙烯三胺、甲醛反应, 制备了 N-(2-氨基乙基)脱氢枞酸酰胺-木质素复合阳离子乳化剂产品, 其表面活性有较大提高。李昕阳等<sup>[6]</sup>采用环己酮生产废水、木质素、三乙烯四胺和甲醛, 通过 Mannich 反应合成了木质素胺, 废水得到了综合利用。弓锐等<sup>[7]</sup>采用三甲胺盐

酸盐、环氧氯丙烷和木质素制备了胺化木质素类阳离子沥青乳化剂。梁博等<sup>[8]</sup>采用二乙胺和壬基酚等进行反应, 合成了 3 种两性型沥青乳化剂产品, 制备了乳化沥青。高莉宁等<sup>[9]</sup>采用油酸、多胺、有机氯酸、氯醇等制备了两性沥青乳化剂产品, 为慢裂快凝型沥青乳化剂。安磊等<sup>[10]</sup>通过不同的多乙烯多胺和不同的酸混合反应制备了混合酰胺型沥青乳化剂, 并对沥青乳化性能进行测试, 结果表明制备的沥青乳化剂属于慢裂快凝型乳化剂, 并且混合类沥青乳化剂比单一类沥青乳化剂乳化效果好。郭彦强等<sup>[11]</sup>从分子结构设计出发制备了脂肪酰胺沥青乳化剂, 通过性能测试实验, 观察沥青的乳化情况及新制备乳化沥青的拌和性能, 来研究所合成沥青乳化剂的性能。王冬美等<sup>[12]</sup>采用三乙烯四胺、硬脂酸和瓜子油脂脂肪酸合成了一种混合酰胺型阳离子沥青乳化剂, 通过正交实验优化了合成沥青乳化剂的工艺条件, 由对比实验得出混合型沥青乳化剂性能优于单一型沥青乳化剂。吴文娟等<sup>[13]</sup>综述了木质素作为改性剂、抗氧化剂和乳化剂等沥青中的使用。

本研究小组过去曾报道了数种沥青乳化剂的合成方法<sup>[14-18]</sup>。笔者选择 N-十八烷基-1,3-丙撑二胺、丙烯酰胺、氯乙酸、氢氧化钠和异丙醇为原料通

收稿日期: 2021-02-17

作者简介: 施来顺(1966—), 男, 河南省辉县市人, 工学博士, 山东大学化学与化工学院教授, 主要从事精细化工、沥青乳化剂的合成、水处理技术、等离子体对聚合物的表面改性及表征研究。

过两步反应得到了一种新型沥青乳化剂,该化合物为新合成的化合物分子结构,属于两性型沥青乳化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

N-十八烷基-1,3-丙撑二胺(工业品);其他试剂均为分析纯;AH-90 沥青;石料(大理石).

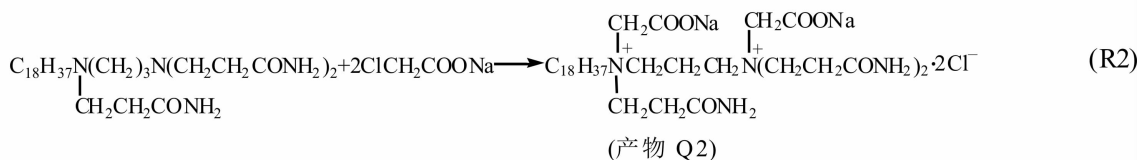
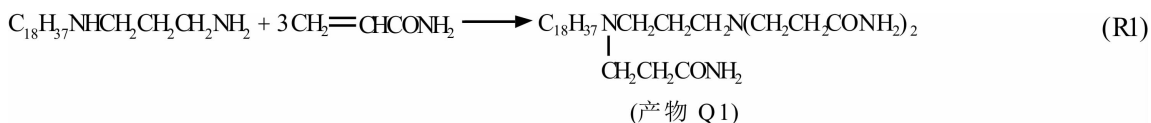


图1 合成路线

产物 Q1: 在三口烧瓶中加入 32.60 g (0.10 mol) N-十八烷基-1,3-丙撑二胺, 34 g 异丙醇, 加热至 70 °C 溶解, 逐渐加入 21.66 g (0.305 mol) 丙酰胺, 在 70 °C 下搅拌反应 3 h.

产物 Q2: 继续滴加氯乙酸钠水溶液(氯乙酸钠与 N-十八烷基-1,3-丙撑二胺的摩尔比为 2.20), 70 °C 搅拌反应 4 h.

产物 Q1 和 Q2 的提纯: 蒸去溶剂, 采用乙酸乙酯重结晶 3 次, 干燥得到. 所得产品均为白色固体粉末, 在空气中放置性质稳定, 不宜分解变色变质.

### 1.3 反应产率

采用莫尔法进行测定: 准确称取样品 1.500 0 g 于锥形瓶中, 加入蒸馏水 20 mL 及 1 mL 5% 的铬酸钾指示剂, 采用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液进行滴定.

$$Y = \frac{N \times (V - V_0) \times p}{1000 \times f \times k} \times 100\% .$$

式中:  $Y$  为反应产率, %;  $V$  为滴定时消耗  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的体积, mL;  $V_0$  为空白试验消耗  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的体积, mL;  $p$  为样品的总质量, g;  $f$  为称取试样的质量, g;  $N$  为  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的浓度, mol/L;  $k$  为 N-十八烷基-1,3-丙撑二胺的物质的量, mol.

### 1.4 临界胶束浓度(CMC)的测定

采用 Krüss-K12 型程序界面张力仪测定: 配制

Tensor-27 型红外分光光度计(德国 Bruker 公司); RHS-5 型胶体磨(河南交通科研所); Bruker Avance-300 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Krüss-K12 程序界面张力仪(瑞士 Krüss 公司); Elementar vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司).

### 1.2 合成方法

图 1 为产品的合成路线.

一系列不同浓度的产物 Q2 水溶液, 在温度 25 °C 下采用吊环法测定表面张力( $\sigma$ ), 绘制  $\sigma \sim \lg c$  曲线, 得到 CMC 和表面张力  $\sigma_{\text{CMC}}$ .

### 1.5 沥青的乳化

乳化实验: 称取 10.0 g 产物 Q2, 加入 200 mL 水, 加热至 65 °C, 加入盐酸至溶液 pH 为 2.0 ~ 3.0, 加入胶体磨中. 再逐渐将 AH-90 热沥青加入胶体磨中, 乳化 1 min.

拌和实验: 100 g 石料, 1 g 水泥, 8 mL 水, 11 g 乳化沥青, 快速搅拌均匀. 记录可拌和时间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 条件优化

#### 2.1.1 反应温度

合成的第二步反应条件为: 原料摩尔比  $n$  (氯乙酸钠/N-十八烷基-1,3-丙撑二胺) 为 2.00, 反应时间 4 h. 图 2 为产率与反应温度( $T$ )关系图, 可见, 最佳温度为 70 °C. 当反应温度高于 70 °C 时, 产率略有下降, 可能是因为反应温度的升高, 导致副反应(氯乙酸钠水解生成羟基乙酸钠的反应)的发生占优势, 导致氯乙酸钠浓度降低, 从而使得反应产率略有下降.

#### 2.1.2 反应时间

反应条件: 保持反应温度 70 °C, 摩尔比  $n$  为 2.00. 图 3 为产率与反应时间( $t$ )关系曲线. 随着反



应时间的延长,产率在升高,4 h 时达到最大值,此后基本保持不变.可见,最佳反应时间为 4 h.

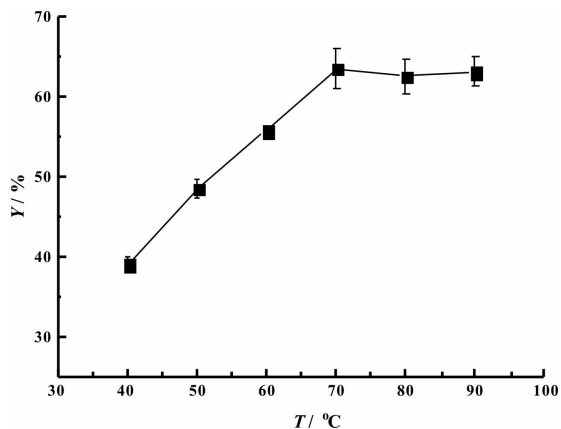


图2 Y与T关系曲线

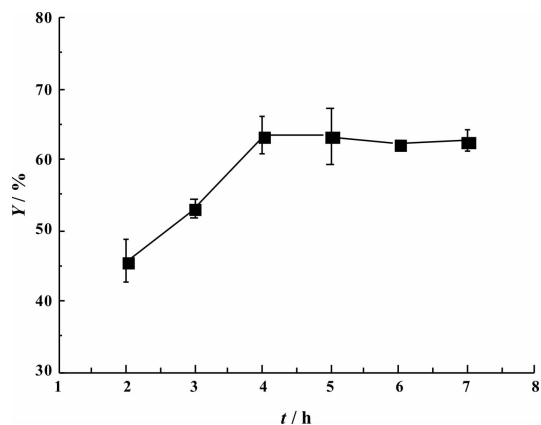


图3 Y与t关系曲线

### 2.1.3 原料摩尔比

反应条件:保持反应时间 4 h,反应温度 70 °C. 图 4 为产率与摩尔比  $n$  关系曲线.可见,最佳摩尔比为 2.20.摩尔比升高,产率降低,可能是因为摩尔比的升高,氯乙酸钠加入过量,导致体系碱性增强,并导致副反应(氯乙酸钠水解生成羟基乙酸钠的反应)的发生占优势,从而使得反应产率下降.

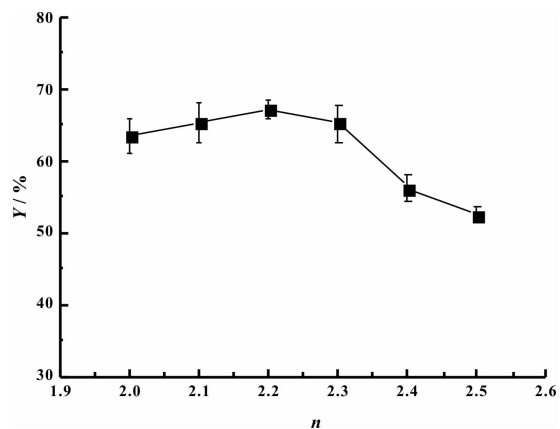


图4 Y与n关系曲线

可见,第二步的最佳反应温度为 70 °C,摩尔比  $n$ (氯乙酸钠/N-十八烷基-1,3-丙撑二胺)为 2.20,反应时间为 4 h,产率为 67.22%.

## 2.2 结构表征

### 2.2.1 红外分析

图 5 为产物 Q1 的红外谱图.  $\nu$ (N—H) 3 369  $\text{cm}^{-1}$  (peak 1) 和 3 190  $\text{cm}^{-1}$  (peak 2) (s),  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2 916  $\text{cm}^{-1}$  (peak 3) (s),  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2 850  $\text{cm}^{-1}$  (peak 4) (s),  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (酰胺基) 1 669  $\text{cm}^{-1}$  (peak 5) (s),  $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1 471  $\text{cm}^{-1}$  (peak 6) (s),  $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  1 409  $\text{cm}^{-1}$  (peak 7) (s),  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1 261  $\text{cm}^{-1}$  (peak 8) (s) 和 1 076  $\text{cm}^{-1}$  (peak 9) (s),  $\rho(\text{CH}_2)$  ( $n \geq 4$ ) 719  $\text{cm}^{-1}$  (peak 10) (m),  $\gamma(\text{N}-\text{H})$  (酰胺) 644  $\text{cm}^{-1}$  (peak 11) (s).

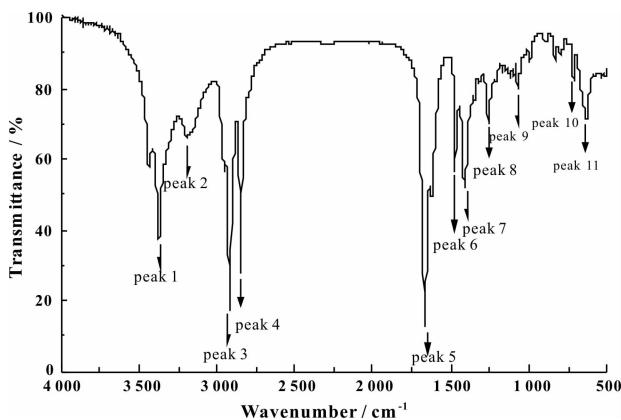


图5 产物Q1的红外谱图

图 6 为产物 Q2 的红外谱图.  $\nu$ (N—H) 3 383  $\text{cm}^{-1}$  (peak 1) 和 3 184  $\text{cm}^{-1}$  (peak 2) (s),  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2 923  $\text{cm}^{-1}$  (peak 3) (s),  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2 852  $\text{cm}^{-1}$  (peak 4) (s),  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (酰胺基) 1 670  $\text{cm}^{-1}$  (peak 5) (s),  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (羧酸盐) 1 625  $\text{cm}^{-1}$  (peak 6) (s),  $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1 471  $\text{cm}^{-1}$  (peak 7) (s),  $\beta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  1 419  $\text{cm}^{-1}$  (peak 8) (s),  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1 265  $\text{cm}^{-1}$  (peak 9) (s),  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$  1 099  $\text{cm}^{-1}$  (peak 10) (s),  $\rho(\text{CH}_2)$  ( $n \geq 4$ ) 721  $\text{cm}^{-1}$  (peak 11) (m),  $\gamma(\text{N}-\text{H})$  (酰胺) 605  $\text{cm}^{-1}$  (peak 12) (s).

由产物 Q1 和 Q2 的 FTIR 谱图及分析可知,目标产物的主要官能团均有相应的归属,符合产物的化学结构.

### 2.2.2 核磁共振分析

产物 Q1 的核磁共振分析. $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.91 (3H, t,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (32H,



s,  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_2$ )<sub>16</sub>  $\text{CH}_2$ —), 1.71 (2H, t, — $\text{NCH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ —), 2.36 ~ 2.92 (18H, m, — $\text{C H}_2\text{N}$ —  
 ( $\text{C}_2 \text{H}_4\text{CONH}_2$ )  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{C}_2 \text{H}_4\text{CONH}_2$ )<sub>2</sub>)  
 $10^{-6}$ .

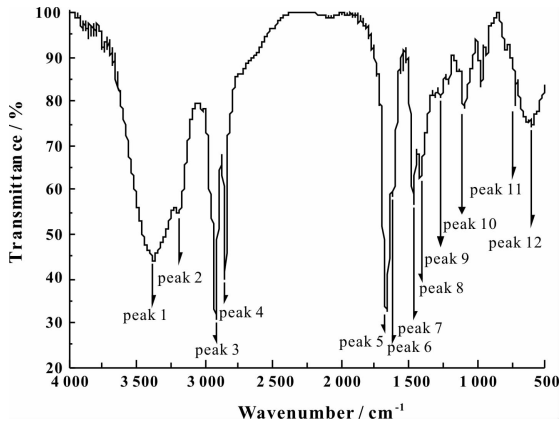


图6 产物 Q2 的红外谱图

产物 Q2 的核磁共振分析.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.81 (3H, t, — $\text{CH}_3$ ), 1.22 (32H, s,  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_2$ )<sub>16</sub>  $\text{CH}_2$ —), 1.80 (2H, t, — $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ —), 2.30 ~ 3.00 (18H, m, — $\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{C}_2 \text{H}_4\text{CONH}_2$ )  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  ( $\text{C}_2 \text{H}_4\text{CONH}_2$ )<sub>2</sub>), 3.40 ~ 3.70 (4H, s, — $\text{NCH}_2\text{COONa}$ )  $10^{-6}$ .

上述结果表明, 产物 Q1 和 Q2 的峰位置及积分面积比值均与理论值相符, 证实为目标产物。

### 2.2.3 元素分析

产物 Q1:  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{O}_3\text{N}_5$ . 理论值: C, 66.77%; H, 11.38%; N, 12.97%. 实验值: C, 66.50%; H, 11.36%; N, 12.45%.

产物 Q2:  $\text{C}_{34}\text{H}_{65}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Na}_2$ . 理论值: C, 52.86%; H, 8.47%; N, 9.06%. 实验值: C, 53.38%; H, 8.80%; N, 9.38%.

产物 Q1 和 Q2 的元素分析结果表明, 实验值与理论值相吻合, 表明产物的纯度较高。

### 2.3 表面张力和 CMC

图 7 为产物 Q2 的表面张力 ( $\sigma$ ) 与浓度曲线图. 可见, 该产物 Q2 的临界胶束浓度 (CMC) 为  $6.76 \times 10^{-4}$  mol/L, 在 CMC 下的表面张力为 47.89 mN/m.

### 2.4 拌和实验

产物 Q2 对 AH-90 型号沥青具有很好的乳化能力. 拌和实验中, 根据 T 0658 - 1993 标准进行拌和实验, 由产物 Q2 制备的乳化沥青与石料拌和, 其可拌和时间为 17 s, 此后混合料呈松散状态, 部

分凝聚成块状. 据此判断该产物 Q2 为中裂型沥青乳化剂.

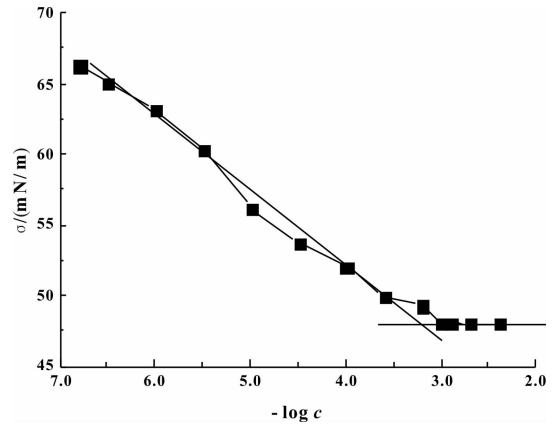


图7 表面张力与产物 Q2 浓度关系曲线

## 3 结论

1) 采用 N-十八烷基-1,3-丙撑二胺、丙烯酰胺、氯乙酸、氢氧化钠和异丙醇为原料通过两步反应得到了一种新型沥青乳化剂。

2) 采用 FTIR、 $^1\text{H NMR}$  和元素分析对沥青乳化剂的化学结构进行了表征。

3) 测定了该沥青乳化剂的临界胶束浓度及表面张力, 合成产物为中裂型沥青乳化剂。

## 参考文献:

- [1] 孔祥军, 彭煜, 地力拜·马力克, 等. 含空间位阻基团的沥青乳化剂合成及性能[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(1): 81-85.
- [2] 孔祥军, 李福起, 杨维才, 等. 微表处用改性咪唑啉型沥青乳化剂的合成及性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 140-146.
- [3] 姚艳, 翟哲, 孔祥军, 等. 具有缓蚀功能阳离子沥青乳化剂的合成与性能研究[J]. 精细石油化工, 2016, 33(6): 33-38.
- [4] 许虎君, 刘凡, 肖富荣, 等. 油酰基苄基季铵盐沥青乳化剂的合成和性能[J]. 石油沥青, 2017, 31(4): 5-8.
- [5] 刘祖广, 蔡夏揆, 何宇, 等. 脱氢枞酸改性木质素胺乳化剂的合成及其表面活性[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(1): 50-54.
- [6] 李昕阳, 李正琪, 万国晖. 用环己酮废水合成阳离子沥青乳化剂[J]. 化工环保, 2012, 32(3): 251-254.
- [7] 弓锐, 弥海晨, 郭彦强. 胺化木质素类沥青乳化剂的制

- 备及乳化性能研究[J]. 石油沥青, 2013, 27(3): 11 - 14.
- [8] 梁博, 王伟华, 鲁德才, 等. 阳离子、两性壬基酚系列沥青乳化剂的合成与性能表征[J]. 功能材料, 2016, 47(9): 9182 - 9186.
- [9] 高莉宁, 贾秦龙, 晏永, 等. 微表处专用两性沥青乳化剂表征及应用效果评价[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(5): 30 - 34.
- [10] 安磊, 崔巍, 王宝慧, 等. 混合多乙烯多胺型沥青乳化剂的合成及其性能测试[J]. 中国高新技术企业, 2011(31): 58 - 59.
- [11] 郭彦强, 韩瑞民, 弥海晨, 等. 脂肪酰胺阳离子沥青乳化剂的合成及性能[J]. 公路, 2014, 59(11): 193 - 196.
- [12] 王冬美, 安磊, 张建中, 等. 一种酰胺类阳离子沥青乳化剂的合成及应用[J]. 石油化工高等学校学报, 2015, 28(1): 16 - 19.
- [13] 吴文娟, 宜勇钢, 王琛, 等. 木质素在沥青中的应用研究进展[J]. 中国造纸学报, 2017, 32(4): 60 - 65.
- [14] SHI L S, CHEN Y W, GONG X D, et al. Synthesis and characterization of quaternary ammonium salt tertiary amide type sodium hydroxypropyl phosphate asphalt emulsifier [J]. Research on Chemical Intermediates, 2019, 45(10): 5183 - 5201.
- [15] SHI L S, SUN M J, LI N, et al. A novel betaine type asphalt emulsifier synthesized and investigated by online FTIR spectrophotometric method [J]. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2015, 21(1): 113 - 121.
- [16] 施来顺, 杨中强, 赵荣海, 等. 3种新型双阳离子型沥青乳化剂的合成及其表征[J]. 平顶山学院学报, 2018, 33(2): 50 - 55.
- [17] 施来顺, 杨中强, 赵荣海, 等. 以十八胺为原料的季铵盐型沥青乳化剂的合成与性能[J]. 平顶山学院学报, 2019, 34(2): 45 - 52.
- [18] 施来顺, 曹露丹, 王铭宇, 等. 十八烷基-双(2-羟基丙基)-乙酸钠基氯化铵沥青乳化剂的合成[J]. 平顶山学院学报, 2020, 35(2): 30 - 35.

(责任编辑:王彦江)

## Synthesis of an Asphalt Emulsifier Based on Diamine

SHI Laishun<sup>1</sup>, CHEN Meng<sup>1</sup>, YANG Zhongqiang<sup>2</sup>, ZHAO Ronghai<sup>2</sup>, CHEN Yawen<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China;

2. Xinxiang Tongda Highway Research Institute Co. Ltd., Xinxiang, Henan 453001, China)

**Abstract:** A novel asphalt emulsifier was synthesized by two-step reactions using N-octadecyl-1, 3-diaminopropane, acrylamide, chloroacetic acid, sodium hydroxide and isopropyl alcohol. The optimum reaction conditions for the second step were as follows: the mole ratio (sodium chloroacetate to N-octadecyl-1, 3-diaminopropane) was 2.20, the reaction temperature was 70 °C, the reaction time was 4 h, and the yield is 67.22%. The chemical structure of asphalt emulsifier was characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis. The CMC of the product was  $6.76 \times 10^{-4}$  mol/L, and the surface tension at CMC was 47.89 mN/m. The surfactant is a medium-set asphalt emulsifier.

**Key words:** asphalt; emulsifier; N-octadecyl-1, 3-diaminopropane; synthesis

