

文章编号:1671-6833(2015)05-0030-05

# 微表处专用两性沥青乳化剂表征及应用效果评价

高莉宁, 贾秦龙, 晏永, 郭涛, 夏慧芸, 陈华鑫

(长安大学 交通铺面材料教育部工程研究中心, 陕西 西安 710064)

**摘 要:**微表处中沥青乳化剂的相关性能对改性乳化沥青及稀浆混合料性能至关重要. 笔者利用油酸、多胺、有机氯酸以及氯醇等为原料合成了两性沥青乳化剂, 分析了乳化剂的红外光谱、表面张力、亲水亲油平衡值(HLB 值); 测试了 5% SBS 掺量改性乳化沥青的性质和稀浆混合料的技术指标. 结果显示: 乳化剂的临界胶束浓度为  $2.63 \times 10^{-5}$  mol/L, 此时表面张力 46.11 mN/m; 乳化剂 HLB 值为 12.7; 当乳化剂用量为 1.5% 时, 改性乳化沥青蒸发残留物的 25 °C 针入度为 6.2 mm, 软化点为 78.5 °C, 5 °C 延度为 35 cm; 微表处混合料 60 min 凝聚力值达到  $2.4 \text{ N} \cdot \text{m}$ , 为中度成型, 浸水 1 h 和浸水 6 h 湿轮磨耗值均满足规范要求.

**关键词:** 沥青乳化剂; 微表处; 改性乳化沥青; 油酸

**中图分类号:** U418.6 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.05.007

## 0 引言

微表处是采用专用机械设备将聚合物改性乳化沥青、粗细集料、填料、水和添加剂等按照设计配比拌和成稀浆混合料摊铺在原路面上, 并且很快开放交通的具有高抗滑和耐久性能的薄层罩面<sup>[1]</sup>. 微表处要求的改性乳化沥青中使用的沥青乳化剂对微表处的性能影响至关重要. 微表处专用沥青乳化剂主要有烷基多胺类, 其乳化性能好且对集料的黏附性好. 该类型乳化剂在国外应用相当广泛, 如美国 Westvaco 公司生产的 MQK 乳化剂<sup>[2]</sup> 以及瑞典 AKZO-NOBEL 公司生产的微表处专用乳化剂<sup>[3]</sup>. 张倩等<sup>[4]</sup> 合成了聚氧乙烯型慢裂快凝型阳离子沥青乳化剂, 但并未针对微表处要求的改性乳化沥青进行研究. 现在国内微表处大多采用 SBR 胶乳改性, 而 SBS 改性乳化沥青应用尚不成熟, SBS 改性沥青的乳化效果亦不甚理想, 乳化条件苛刻. 针对这一问题 SBS 改性微表处专用沥青乳化剂的研制就显得尤为重要.

两性表面活性剂同时具有阳离子基团和阴离子基团, 性能温和且易于降解. 作为沥青乳化剂使用时, 乳化性能优良, 且阴离子亲水基的引入使乳

化剂在较宽范围和较大离子强度时能保持乳液的稳定性<sup>[5]</sup>, 更适合拌合型乳化沥青的制备.

笔者以油酸、多胺、有机氯酸以及氯醇等为原料合成了微表处专用沥青乳化剂, 经红外光谱、表面张力以及亲水亲油平衡值测试, 表明乳化剂自身性能优异. SBS 改性乳化沥青各项性能指标以及微表处混合料试验数据均满足微表处规范要求.

## 1 试验部分

### 1.1 原材料和仪器

试剂: 油酸(工业品); 多胺、有机氯酸、氯醇等均为分析纯; SK90# 沥青(指标参见表 1).

仪器: 红外光谱测定使用德国 Bruker 公司 Tensor27 型红外光谱仪, KBr 压片法; 表面张力测定使用德国 Dataphysics 公司 DCAT21 型表面张力仪, 吊环法; 改性乳化沥青制备使用布鲁克 FA25 高剪切分散乳化机; 混合料黏聚力使用黏聚力试验仪测定.

### 1.2 合成方法

在装有恒温磁力搅拌器、冷凝循环水的 250 mL 三口烧瓶中加入多胺化合物适量, 保持温

收稿日期: 2015-05-01; 修订日期: 2015-06-19

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51202016); 国家留学基金资助项目(201206565034); 陕西省博士后项目; 长安大学大学生创新创业训练计划项目(201310710151); 中央高校基本科研业务费专项资金(0009-2014G1311086、CHD2013G3312019); 长安大学科技创新重点项目资助

**作者简介:** 高莉宁(1978—), 女, 陕西铜川人, 长安大学教授, 硕导, 主要从事材料化学研究, E-mail: lngao@chd.edu.cn.

度 80 ℃,搅拌并缓慢滴加油酸,滴加完毕后,通入氮气作为保护气体,将反应物升温至 160 ℃ 并使其反应一定时间.待反应完成后降温至 60 ℃,加入乙醇 15 g 以及 50% 的有机氯酸水溶液,保温使其反应 90 min,再滴加适量氯醇反应 1 h. 所得乳化剂待用.

表 1 90#基质沥青基本指标  
Tab.1 90#asphalt basic indicators

项目	试验方法	1-1 区指标要求	试验结果
软化点/℃	T 0606	≥45	46.7
针入度/ 10 <sup>-1</sup> mm	T 0604	80 ~ 100	82.1
延度 (15℃)/cm	T 0605	≥100	>100
密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	T 0603	实测	1.036
溶解度/%	T 0607	≥99.5	99.7
旋转薄膜烘箱后残留物			
质量损失/%	T 0610	≤±0.8	0.036
针入度比/%	T 0604	≥57	57.79
延度(10℃)/cm	T 0605	≥8	9.43

1.3 乳化剂表面活性的测定

乳化剂的纯化:合成的产物用无水乙醇进行重结晶 3 次、干燥后得到纯品,测定 25 ℃ 下不同浓度乳化剂水溶液的表面张力  $\sigma$ ,作图求得临界胶束浓度,以及溶液在临界胶束浓度下的表面张力  $\sigma_c$ .

1.4 乳化沥青的制备及性能测试

1.4.1 SBS 乳化改性沥青的制备

称取乳化剂和适量稳定剂,加入 200 g 水中,加热至 65 ℃.取 SBS 含量为 5% 的改性沥青 300 g 加热到 165 ℃<sup>[6]</sup>.开启乳化剪切机,剪切皂液均匀后,缓慢加入改性沥青,乳化 5 ~ 10 min,将乳化好的乳化沥青装到烧杯中备用.其中,乳化剂分别取 1.2%、1.5% 和 1.8% 进行 3 组试验.

1.4.2 改性乳化沥青以及其蒸发残留物性质测试

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规范(JTJ052—2000)》<sup>[7]</sup>分别测试了乳化沥青筛上剩余量(1.18 mm 筛)、标准黏度、蒸发残留物含量、贮存稳定性,以及蒸发残留物的 25 ℃ 针入度、软化点和 5 ℃ 延度.

1.4.3 微表处混合料拌和及破乳时间试验

微表处的矿料级配采用《微表处和稀浆封层技术指南》<sup>[8]</sup>中的 MS-2 级配类型,油石比(沥青

占矿料的质量百分比)为 6.5% ~ 9%.称取 100 g MS-2 型级配的矿料倒入拌合杯中,加入适量固化添加剂、水拌匀,然后倒入 15 g 改性乳化沥青,搅拌并开始计时,记录可拌合时间.

同样采用上述混合料,拌合均匀,时间不超过 30 s,取出稀浆混合料立即倒入 10 mm 厚的油毛毡试模上,保持合适的环境温度,每隔 5 min 用白纸巾轻轻按压混合料表面,至无褐色斑点出现,即可认为乳化沥青已经破乳.

1.4.4 微表处混合料黏聚力试验

取 300 g 级配矿料,制备微表处混合料试件.试件在温度 25 ℃ 的环境中成型 30 min,放置到黏聚力试验仪的测试台上.分别测试 30、45、60、75 和 90 min 的黏聚力值,观察试样测试后的破坏状态.

1.4.5 微表处混合料湿轮磨耗试验

取 800 g 级配矿料,制备微表处混合料试件.将试件放入 60 ℃ 烘箱中烘 16 h 取出,称取其总质量  $m_a$ .分别测定油石比为 7%、7.5%、8%、8.5% 时浸水 1 h 和浸水 6 h 湿轮磨耗试验后烘至衡重的总质量  $m_b$ ,计算磨耗值.

2 结果与分析

2.1 乳化剂结构分析

图 1 为合成乳化剂的红外光谱图.可以看出,3 423 cm<sup>-1</sup>为羟基的 O—H 伸缩振动,2 923 cm<sup>-1</sup>为亚甲基的非对称伸缩振动峰,2 854 cm<sup>-1</sup>为亚甲基的对称伸缩振动峰,1 647 cm<sup>-1</sup>为酰胺基 CO—NH 的伸缩振动峰,1 612 cm<sup>-1</sup>为羧酸盐中羰基 C=O 的伸缩振动峰,1 461 cm<sup>-1</sup>为甲基和亚甲基的弯曲振动峰,1 394 cm<sup>-1</sup>为羧酸盐 COO<sup>-</sup>的不对称伸缩振动峰,1 132 cm<sup>-1</sup>为 C—N 键的伸缩振动峰,1 080 cm<sup>-1</sup>为 C—OH 的伸缩振

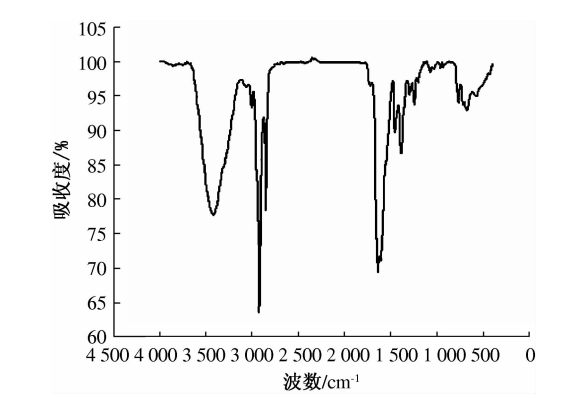


图 1 合成乳化剂的红外光谱图  
Fig.1 IR spectra of emulsifier

动峰,  $722\text{ cm}^{-1}$  为亚甲基的面内摇摆振动峰. 因此, 在该乳化剂中除了长碳链之外, 还含有酰胺基和羧基, 为典型的两性表面活性剂.

2.2 乳化剂的表面活性

通过测定乳化剂在不同浓度水溶液中的表面张力  $\sigma$ , 作出浓度对数值与表面张力的变化关系图(图 2). 由图可知, 随着乳化剂浓度的增加, 两相界面吸附增大, 表面张力逐渐降低, 到达临界胶束浓度时, 界面吸附达到饱和, 此后表面张力基本不发生变化<sup>[9]</sup>, 乳化剂的 CMC 为  $2.63 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ , 溶液在 CMC 下的表面张力  $\sigma_c$  为  $46.11\text{ mN/m}$ .

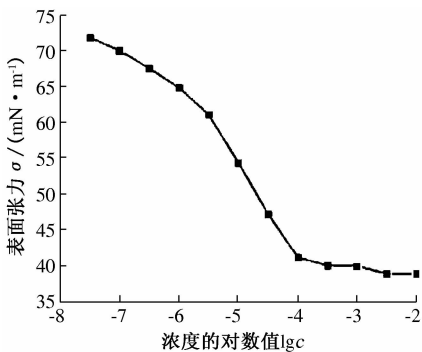


图 2 乳化剂的表面张力  $\sigma$  与浓度  $c$  对数值关系曲线  
Fig. 2 Surface tension and concentration curve emulsifier

2.3 乳化剂亲水亲油平衡值 HLB 的计算

HLB 值可以用来判断乳化剂亲水亲油性大小. HLB 值越小, 在水中的溶解性越差, 说明乳化剂的亲水性越差, 亲油性越强. 沥青乳化剂的 HLB 值一般在  $8 \sim 18$  之间<sup>[10]</sup>.

利用小田法可计算乳化剂 HLB 值的大小<sup>[10]</sup>: 一个甲基( $-\text{CH}_3$ )或亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的有机性值为 20. 酰胺基( $-\text{CONH}-$ )无机性值 200, 胺基( $-\text{NR}_2$ )、( $-\text{NHR}$ )无机性值 70, ( $-\text{COOH}$ )无机性值 150, ( $-\text{OH}$ )无机性值 100, 双键无机性值 2. 因此计算得,  $\Sigma$  有机性基的值 = 520;  $\Sigma$  无机性基的值 = 662.

HLB 值 =  $\frac{\Sigma \text{无机性基的值}}{\Sigma \text{有机性基的值}} \times K = \frac{662}{520} \times 10 = 12.7$ .

该乳化剂的 HLB 值为 12.7, 其水溶液为淡黄色透明液体, 水溶性好, 满足沥青乳化剂的要求.

2.4 SBS 改性乳化沥青性能评价

当乳化剂加入量为 1.5% 时试验数据最为理想. 根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》测试乳化沥青及蒸发残留物部分性能指标, 如表 2 所示. 可以看出, 改性乳化沥青的各项指标均满

足微表处 BCR 型乳化沥青的技术指标要求, 且达到较好水平.

表 2 改性乳化沥青性能指标			
Tab. 2 Modified asphalt emulsion performance			
乳化改性 沥青	技术 要求	检测 结果	试验 方法
标准黏度 (25 ℃)	12 ~ 60	49	T0621
筛上剩余量 (1.18 mm)/%	≤0.1	0.05	T0652
蒸发残留物 含量/%	≥60	60.17	T0651
存储稳定性 (1 d)/%	≤1.00	0.05	T0655
蒸发残留物性能试验			
溶解度(三氯 乙烯)/%	97.5	98.6	T0607
25 ℃针入度 /10 <sup>-1</sup> mm	60 ~ 150	62	T0604
软化点/℃	53	78.5	T0606
5 ℃延度/cm	20	35	T0605

2.5 微表处混合料性能评价

2.5.1 拌和性能评价

微表处混合料分别采用 3%、4%、5%、6%、7% 和 8% 的加水量, 部分稀浆混合料拌合情况如图 3 所示; 当稀浆混合料加水 6% 时拌合时间为 127 s, 大于 120 s, 满足微表处混合料拌合时间技术要求, 因为施工中可能存在误差, 取稀浆混合料加水量为 7%. 加水 7% 时, 拌和的混合料平铺在毛毡试模上 15 min 后, 用纸巾轻轻按压混合料表面, 纸巾上无褐色斑点出现, 判断破乳时间约为 15 min.

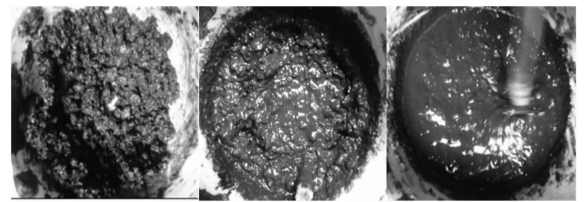


图 3 稀浆混合料拌合情况(从左到右加水量依次为 3%、5% 和 7%)  
Fig. 3 Slurry mixture mixing conditions (from left to right amount of water were 3%, 5% and 7%)

2.5.2 黏聚力性能评价

黏聚力值大于  $1.2\text{ N} \cdot \text{m}$  时为混合料的初凝时间. 黏聚力( $C$ )随时间的变化曲线如图 4 所示;

试验数据显示混合料 30 min 的黏聚力值为 1.5 N·m,试件表面出现一条细小裂缝,为初级成型. 60 min 黏聚力值约为 2.4 N·m,试件表面没有裂缝出现,压头下的部分集料被碾落,判断为中度成型.当混合料成型时间大于 75 min 后,黏聚力达到 2.8 N·m,试样表面未见任何损坏,压头在其表面打滑,表面沥青膜留下圆形痕迹,试件完全成型.混合料的黏聚力试验数据满足规范要求.

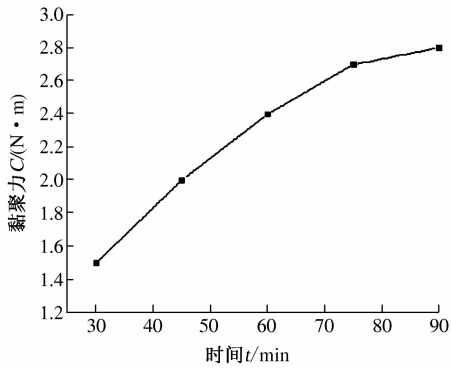


图4 黏聚力随时间的变化曲线  
Fig.4 Curve of cohesion with time

2.5.3 湿轮磨耗试验评价

试件在不同油石比、不同浸水时间试验中磨耗前后的质量  $m_a$  和  $m_b$ ,通过湿轮磨耗值计算公式:

$$WTAT = \frac{m_a - m_b}{A} \tag{1}$$

式中: $A=0.034\text{ m}^2$ .根据式(1)计算磨耗值,试验数据见表3.不同油石比下浸水1 h湿轮磨耗值和浸水6 h湿轮磨耗值的关系曲线图如图5所示;由表3及图5分析知,浸水1 h和浸水6 h湿轮磨耗值均满足规范要求.随油石比变化,当油石比为8.0%时,浸水1 h磨耗值与浸水6 h磨耗值曲线变缓,综合成本分析,确定油石比为8.0%.

表3 湿轮磨耗试验中试件前后质量  
Tab.3 The quality of specimens before and after the wet track abrasion test

		油石比/%			
		7	7.5	8	8.5
浸水 1 h	$m_{a1}/\text{g}$	913.5	906.4	918.5	924.8
	$m_{b1}/\text{g}$	898.7	893.0	905.8	912.3
	WTAT/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	435.3	394.1	373.5	367.6
	$m_{a2}/\text{g}$	907.8	910.4	921.4	918.5
浸水 6 h	$m_{b2}/\text{g}$	884.6	888.2	902.3	900.1
	WTAT/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	682.3	652.9	561.7	541.2

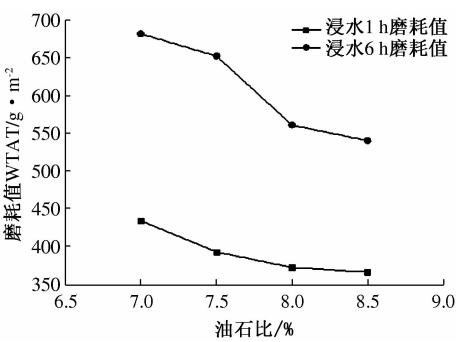


图5 湿轮磨耗值随油石比的变化曲线  
Fig.5 WTAT value curve with the asphalt aggregate ratio

3 结论

- (1)油酸、多胺、有机氯酸、氯醇反应生成沥青乳化剂.通过红外光谱分析,知乳化剂具有酰胺基和羧基,为两性沥青乳化剂,其表面张力 $\sigma_c$ 为46.11 mN/m,HLB值为12.7.
- (2)当乳化剂用量为1.5%时,乳化5% SBS含量的改性沥青,所得改性乳化沥青蒸发残留物的25℃针入度为6.2 mm,软化点为78.5℃,5℃延度为35 cm,及其他指标均满足微表处BCR型乳化沥青技术要求.
- (3)稀浆混合料拌和试验证明该乳化剂为慢裂快凝型,且混合料初凝时间为30 min左右,60 min 黏聚力值达到2.4 N·m,为中度成型,可满足微表处快速开放交通的要求;浸水1 h和浸水6 h湿轮磨耗值也均满足规范要求,且达到较好水平.

参考文献:

[1] 交通部公路科学研究院. 微表处和稀浆封层技术指南[S]. 北京: 人民交通出版社, 2005.

[2] PETER S. Cationic slurry seal emulsifiers [P]. U. S. Patent; US5019168, 1991-02-05.

[3] 肖晶晶. 微表处改性乳化沥青及混合料性能研究[D]. 西安: 长安大学公路学院, 2007.

[4] 张倩. 慢裂快凝型阳离子沥青乳化剂的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2012, 42(6): 432-435.

[5] 王军. 功能性表面活性剂制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[6] 温立影. 超薄磨耗层高性能改性乳化沥青粘层材料开发研究[D]. 西安: 长安大学公路学院, 2011.

[7] 交通运输部公路科学研究院. JTG E20—2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.

- [8] 施来顺. 新型甜菜碱型沥青乳化剂的合成与性能测试[J]. 山东大学学报:工学版, 2008, 38(4): 112-115.
- [9] 刘尚乐. 乳化沥青及其在道路、建筑工程上的应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2008.

## Characterization and Evaluation Applications of Special Gender Asphalt Emulsifier for SBS Modified Micro-surfacing

GAO Li-ning, JIA Qin-long, YAN Yong, GUO Tao, XIA Hui-yun, CHEN Hua-xin

(Engineering Research Center of Ministry of Education for Transportation Materials, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** The properties of asphalt emulsifier in micro-surfacing are an issue of great importance for modified emulsified asphalt and mixture performance. In this paper, a kind of zwitterionic surfactant which can be used for asphalt emulsifier was synthesized by using oleic acid, polyamine, acid and alcohol containing chloride as starting materials. The synthesized asphalt emulsifier was characterized by means of FT-IR, surface tension and the calculated hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value. The properties of 5% SBS modified emulsion asphalt and the technical parameters of slurry mixtures were also tested. The results showed that the critical micelle concentration (CMC) of emulsifier was  $2.63 \times 10^{-5}$  mol/L, the surface tension at CMC was 46.11 mN/m, and the calculated HLB value was 12.7. Furthermore, the modified emulsion asphalt showed the best performance when the concentration of emulsifier was 1.5%, and the modified asphalt emulsion evaporation residue 25 °C penetration was 6.2 mm, softening point was 78.5 °C, 5 °C ductility was 35 cm; micro-surfacing mixture 60 min cohesion value reached  $2.4 \text{ N} \cdot \text{m}$ , moderate molding, 1 h and 6 h soaking wet wheel abrasion values were to meet regulatory requirements.

**Key words:** asphalt emulsifier; micro-surfacing; modified emulsified asphalt; oleic acid