

二乙醇单异丙醇胺在水泥助磨剂中的应用

孔培军¹ 李国华²

1 南京红宝丽醇胺化学有限公司 南京 210047; 2 红宝丽集团股份有限公司研究院醇胺研究所 南京 211300

现代水泥助磨剂技术处于快速发展阶段,对产品提出了更高的要求。20世纪80年代提出了质量改进剂的概念,明确了水泥助磨剂可促进水泥的水化,并可改善和提高水泥质量,具有显著的经济和社会效益。现阶段国内广泛应用的高效水泥助磨剂,多以具有促进水泥水化功能的醇胺类物质为核心的产品体系,特别是三羟烷基叔胺化合物。三异丙醇胺(TIPA)和三乙醇胺(TEA)占据前位,二乙醇单异丙醇胺(DEIPA)是另一种被广泛应用的新型三羟基叔胺,不仅能提高硅酸盐水泥的早期抗压强度,也能明显提高水泥的后期抗压强度。

二乙醇单异丙醇胺于20世纪90年代开始生产,是一种无毒,其对皮肤的刺激性低于三乙醇胺、对环境友好的醇胺类精细化工产品,主要应用于表面活性剂,在水泥助磨剂、日化用品及织物柔顺剂等领域应用较多,生产和消费主要集中在中国、美国、韩国、印度、欧洲等国家和地区。中国于2011年开始规模化工业生产,消费领域绝大部分集中于水泥助磨剂。

一、性质

二乙醇单异丙醇胺($C_7H_{17}NO_3$),又名1-[N,N-双(2-羟乙基)氨基]丙-2-醇,简称DEIPA,是一种无色或浅黄色透明,有氨味刺激的粘稠性液体。在常温常压下性质稳定,产品性质如表1:

表1 二乙醇单异丙醇胺物化性质

	项 目	数 值
1	熔 点 (°C)	4
2	闪 点 (°C)	>112
3	沸 点 (°C)	331
4	密 度 g/mL (25°C)	1.079
5	粘 度 mPa·s (25°C)	1600
6	折 射 率	1.473~1.477

二、产品应用

在水泥助磨剂领域,早期用于水泥助磨剂的醇胺类化合物主要是多元醇,三乙醇胺等,随着水泥行业的发展,对分散性和后期强度的需求越来越高,三异丙醇胺在水泥助磨剂中的应用得到了快速发展。当水泥助磨剂从快速到平稳发展转变时,综合性能更优的二乙醇单异丙醇胺开始得到行业的广泛接受。

二乙醇单异丙醇胺、三异丙醇胺、三乙醇胺均属于三羟烷基叔胺小分子化合物,三者具有类似的化学结构、类似合成路线、类似的物化性能及类似的应用领域。

二乙醇单异丙醇胺目前主要在水泥助磨剂中应用,掺量为水泥质量的万分之0.5到万分之二,可以与多元醇、三乙醇胺以及无害的无机盐复合应用,既可以设计为高掺量产品用于增强多掺混合材,也可以设计为低掺量产品用于高标号水泥以达到增强提产的综合效果,其综合性能明显优于传统的醇胺化合物。

三、产品优势对比

在水泥及水泥混凝土应用中，与三异丙醇胺与三乙醇胺相比，具有类似或不相上下的基础特性——分散性，但其综合性能有明显的优势。据统计结果，在同样条件下，早期强度高于或不低于三乙醇胺，后期强度远高于三乙醇胺；早期强度远高于三异丙醇胺，后期强度低于三异丙醇胺：

1、适应性更好：既可应用在水泥助磨剂中，也可应用于水泥混凝土中。即可在低标号水泥中应用，激发早强降低熟料增加混合材，又可以用到高标号水泥中同时提高早期后期强度提高水泥性能；既有全面的增强性能，又有优异的助磨分散性能。

2、早期增强性能：二乙醇单异醇胺具有优异的早强性能，却没有如三乙醇胺那样明显缩短凝结时间，也没有三乙醇胺那样对掺量的敏感，对水泥早期水化的影响更为柔和。

3、后期增强性能：二乙醇单异丙醇胺的后强性能也优异，大幅领先三乙醇胺，与三异丙醇胺相比，在中低标号水泥中不相上下，但在高标号特别是 PI、PII 型硅酸盐水泥中，后强一般要稍低于三异丙醇胺。

用于水泥基材料中的二乙醇单异丙醇胺、三异丙醇胺和三乙醇胺基于其结构的相似和区别，既有共同点，又有各自鲜明的个性。所以，在不同的场合，可以扬长避短发挥，以满足应用端的不同需求，发挥最大的技术经济效益。

作为消费品，影响产品应用的因素很多，技术、成本、政策等是主要的决定因素，以上主要是从技术的角度分析，二乙醇单异丙醇胺具有较明显的优势；而三者的成本则与上下游及相关行业有非常紧密的联系，变化往往不可预期；政策的发展和推动虽然缓慢，但越来越有利于后来者的发展。预计二乙醇单异丙醇胺、三异丙醇胺和三乙醇胺将在较长时间内成为水泥基应用中醇胺原料的主力，共同促进行业的发展，但处于更有利位置的顺序将是二乙醇单异丙醇胺、三异丙醇胺和三乙醇胺⁽¹⁾。

四、产品生产情况

二乙醇单异丙醇胺的生产路线主要有三种，第一，氧化烯烃与氨发生开环亲核加成反应而成，通过精馏分离得到产物；第二，以一异丙醇胺（MIPA）和环氧乙烷（EO）反应生成；第三，以二乙醇胺（DEA）和环氧丙烷（PO）反应生成。二乙醇单异丙醇胺具有羟乙基和羟丙基的不对称结构，所以第二、三种生产路线具有优势。

醇胺类产品的工业化生产主要有两种方法，间歇法和超临界连续法生产工艺。间歇法生产工艺是常压下进行合成反应，存在生产效率低、能耗高、产品纯度低等缺陷。2011年9月，南京红宝丽醇胺化学有限公司采用连续法生产工艺，以自产一异丙醇胺与环氧乙烷反应路线，同期以二乙醇胺和环氧丙烷合成路线，通过连续化管道反应工艺，相继生产出高纯度、质量稳定性高的二乙醇单异丙醇胺产品，实现规模化生产，成为我国唯一具备两种生产工艺的国内企业。随着应用性研究的不断发展，及产品相关生产工艺的文献报道，国内众多企业于2013年开始纷纷涉足二乙醇单异丙醇胺的生产，均采用二乙醇胺路线、间歇法工艺生产，但企业规模普遍较小、生产效率低、化工专业化和精细化生产能力有待提升。另外，在环境保护方面，乙醇胺类物质因其自身毒性，对环境的危害较大，因此这类物质的应用预计将受到更多的限制，如2015年6月19日美国加利福尼亚州环保部门更新的《已知致癌或生殖性毒性物质清单》中就列明了二乙醇胺、二乙醇酰胺、二乙醇亚硝酸胺等，引起行业普遍关注，很多大型公司开始减少或停止二乙醇胺产品的使用。

张书⁽²⁾的实验结果表明，DEIPA的合成产率主要与胺烷比、温度及反应时间有关。所以，不同的设备及合成工

艺，不可避免的会生成同分异构体以及高沸点聚醚类产品，对产品的纯度影响较大。高沸点聚醚副产品的抑制、同分异构体的控制，将直接影响各生产企业的产品质量和市场售价。目前市售高纯度产品一般为 98%含量（乙二醇单异丙醇胺纯度不小于 94%，同分异构体含量不大于 4%），纯产品在常温下为黏稠态，主要应用于表面活性剂、织物柔顺剂等领域，而以其配制的水溶液产品，其中以 85%含量为主，主要应用于水泥助磨剂及混凝土行业。

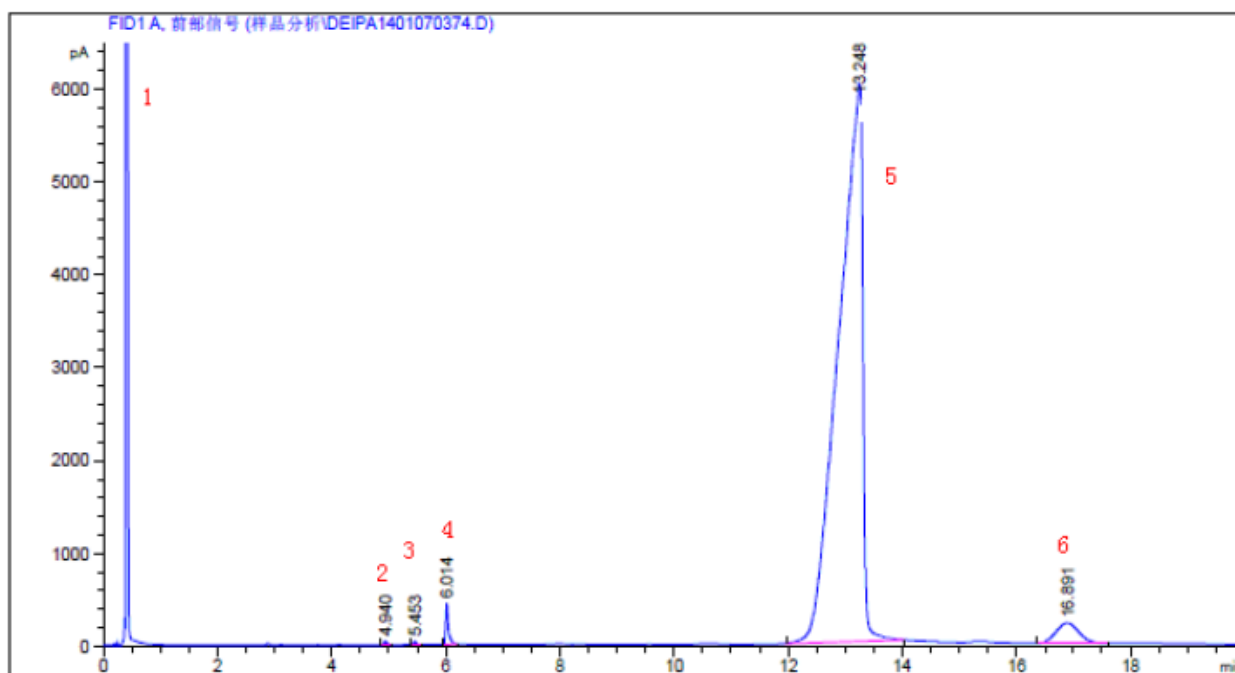
五、检测方法

乙二醇单异丙醇胺作为新型的醇胺类新产品，目前产品没有行业标准和国家标准。因乙二醇单异丙醇胺与三异丙醇胺在结构上类似，因此乙二醇单异丙醇胺的测定方法可参考GB/T 27564-2011《工业用三异丙醇胺》的测定方法。目前大部分厂家采用化学分析方法，但化学分析方法有如下缺陷：

- 一是测定时间长且繁琐，影响一定的生产效率；
- 二是对同分异构体难以鉴别与定量；
- 三是对其它组份难以鉴别与定量。

采用气相色谱法可弥补以上不足，产品含量测定的典型色谱图如图2：

图 2 乙二醇单异丙醇胺含量测定的典型色谱图



- 其中：1-乙醇（溶剂）
2、3-未知物
4-乙二醇胺
5-乙二醇单异丙醇胺
6-乙二醇单异丙醇胺同分异构体

然而，在水泥助磨剂和混凝土行业，注重的是事后根据结果来判定产品的质量优劣，因受水泥熟料、混合材、磨机状况、胶凝材料等影响因素较大，从而给不良企业留有了制假、掺假的机会。在激烈的市场竞争背景下，不良企业主要以掺入乙二醇、二乙二醇、工业甘油、三乙醇胺等价格低、但仍对水泥有一定助磨和增强效果的化学品为主，更有甚者加入甲醇等低沸点物质，来通过气相色谱法的检测手段。种种行为严重的损害了乙二醇单异丙醇胺产

业的健康发展和下游用户的利益。图3、4为在二乙醇单异丙醇胺中掺入一种或多种化学品后的色谱图：

图3 二乙醇单异丙醇胺掺入多种化学品后的典型色谱图

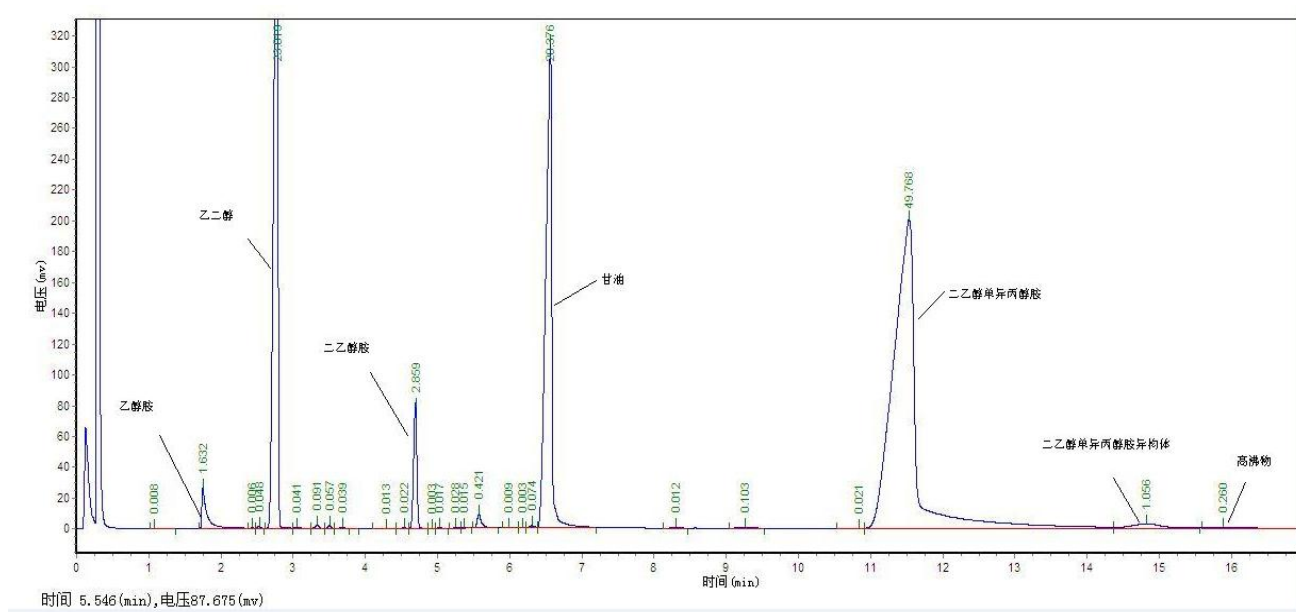
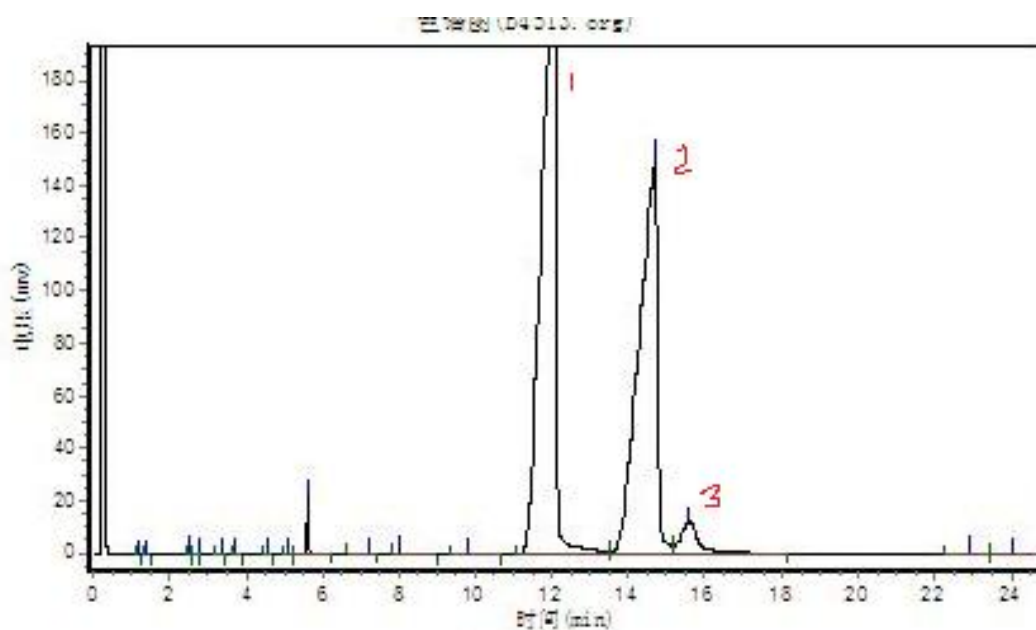


图4 二乙醇单异丙醇胺掺入三乙醇胺后的典型色谱图



- 其中，1-二乙醇单异丙醇胺
- 2-三乙醇胺
- 3-二乙醇单异丙醇胺同分异构体

我们期望行业生产企业能继续在生产设备、合成工艺等方面不断优化，通过原材料产业链整合、生产规模优势、下游研发应用等等方面努力，来促进二乙醇单异丙醇胺产业的健康发展，推动我国新材料、建材、纺织、表面活性剂等产业的发展和竞争力提升。

参考文献

- (1) 李国华, DEIPA、EDIPA的合成及对水泥性能的影响 南京 南京理工大学, 2011
- (2) 张书, 二乙醇单异丙醇胺合成工艺研究 南京 南京理工大学, 2011