

聚异丁烯丁二酸三乙醇胺酯的合成及应用研究^{*}

谢 丽 郭晓晶 李斌栋 吕春绪

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 以聚异丁烯丁二酸酐和三乙醇胺为原料合成出一种新型乳化剂。通过红外检测,其具有 1730 cm^{-1} 的酯键特征峰,表明所合成的乳化剂为酯型高分子乳化剂。该乳化剂具有明显降低油—水界面张力的能力,且比聚异丁烯丁二酰亚胺好。用新型乳化剂制备的乳化炸药,表现出良好的贮存稳定性,乳胶颗粒小而均匀,且爆速达 5102 m/s 。此乳化剂还能作为分散剂有效地应用于润滑油,产物 II 的低温分散性能(SDT)达 80.5。

[关键词] 乳化炸药 乳化剂 合成 应用

[分类号] TQ560.6 TD235.2⁺1

引言

乳化炸药是国外上世纪 60 年代末发展起来的一种新型工业炸药,其具有优良的抗水性能和爆轰性能、原料来源广、工艺较简单等一系列优点^[1]。2010 年,胶状乳化炸药生产量保持快速增长的势头,年产量为 150.8 万吨,占炸药总量的 42.9%,所占比例比 2009 年提高 2.7 个百分点。

目前国内乳化炸药行业所用主要乳化剂为 Span—80 和聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂。早期,乳化炸药用乳化剂 Span—80 为一类典型的低分子量非离子型表面活性剂,它的优点为油溶性好(亲油基),较易乳化,乳化时对温度和剪切力的要求不高;但乳化时乳化剂的消耗量较高,且贮存稳定性不好^[2-4]。后期,乳化炸药用乳化剂为双聚异丁烯丁二酰亚胺(TI52),与 Span—80 相比,它具有很多优点,其中最显著的是它在贮存方面的稳定性;但是由于其分子结构中有大分子长链聚异丁烯的存在,亲油基团较大,而亲水基仅为中间部分的多烯多胺,亲水性较差,导致其乳化能力差,抗剪切能力差^[5-9]。近期,为增加亲水性,将羟基(—OH)引入高分子乳化剂中的工作引起广大工业炸药工作者的高度关注^[10-12]。

在国内聚烯基多羟基醇类乳化剂的报道还相对较少,但国外已有较多报道聚异丁烯丁二酸酐(PIBSA)和季戊四醇^[13],甘油^[14]或是乙二醇^[15]等多元醇的反应,这类反应通过增加亲水能力来调节乳化性能。酯型高分子乳化剂是目前乳化炸药行业研究的重点。

1 新型乳化剂的合成及分析

1.1 合成方法

反应 I:将 16.2 g PIBSA 溶于甲苯中,加入 100 mL 四口烧瓶中,称取 2.5 g 三乙醇胺于恒压滴液漏斗中。将恒压滴液漏斗、温度计、 N_2 导入管、机械搅拌装置置于四口烧瓶上,开始搅拌,并通入 N_2 ,升温至 60°C ,缓慢滴加三乙醇胺,滴加完全后继续反应至酸值不再变化时结束,分离提纯,得到产物 I。

反应 II:将 16.0 g PIBSA 溶于二甲苯中,加入 100 mL 四口烧瓶中,称取 5.0 g 三乙醇胺于恒压滴液漏斗中。将恒压滴液漏斗、温度计、 N_2 导入管、机械搅拌装置置于四口烧瓶上,开始搅拌,并通入 N_2 ,升温至 60°C ,缓慢滴加三乙醇胺,滴加完全后升温至 140°C ,至酸值(KOH)减小到 10 mg/g 时结束反应,分离提纯,得到产物 II。

1.2 红外谱图分析

图 1 为原料和产物的红外谱图比较。原料 PIBSA 红外图中有 1860 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} 五元环酸酐的特征峰。产物 I 和产物 II 的红外图谱中五元环酸酐的特征峰 1860 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} 完全消失,说明原料 PIBSA 完全开环;产物 I 谱图中出现 1730 cm^{-1} 的酯键峰和 3330 cm^{-1} 羟基峰,以及 1570 cm^{-1} 的羧酸盐峰。产物 II 引入更多的羟基,红外谱图中 3350 cm^{-1} 羟基峰强度较大,且 1730 cm^{-1} 的酯键峰较大, 1580 cm^{-1} 的羧酸盐峰较小,说明反应 II 酯化反应进行得更充分。

2 界面张力的测定

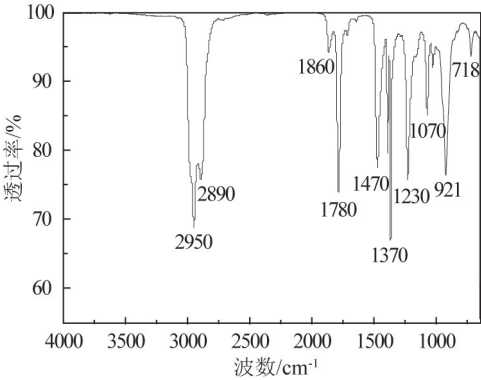
在乳化炸药的原料配方中,乳化剂的含量所占

^{*} 收稿日期:2011-09-27

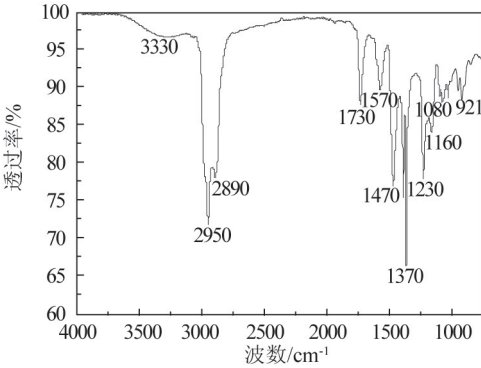
基金项目:国防基础科研项目(B2620070012)

作者简介:谢丽(1986~),硕士,应用化学专业。E-mail:xieli0907@yahoo.com.cn

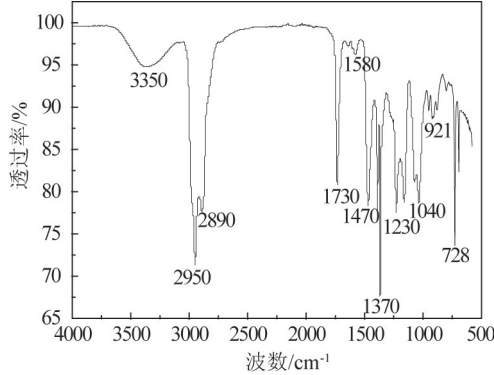
通讯作者:吕春绪(1943~),教授,博导。主要研究方向:药物中间体分子设计与工艺、表面活性剂合成及应用。



(a)



(b)



(c)

(a) 原料 PIBSA; (b) 产物 I; (c) 产物 II

图 1 原料和产物的红外谱图比较

比例非常小,但其具有明显降低油—水界面张力的作用,使油相能够包覆水相颗粒,形成稳定的乳胶粒子。因此乳化剂的类别及其用量对乳化炸药的安全性起着非常重要的作用。

实验方法是以液体石蜡为油相,以 Span—80、T152、产物 I、产物 II 为乳化剂,分别配置质量分数为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、2.00%、3.00% 的乳化剂溶液,使乳化剂完全分散于油相中,测定油—水界面张力,见图 2。

由图 2 可以看出,界面张力随乳化剂的加入变化非常大,且随着乳化剂溶液浓度的增加,界面张力逐渐减小,4 种乳化剂对乳化剂溶液界面张力的影

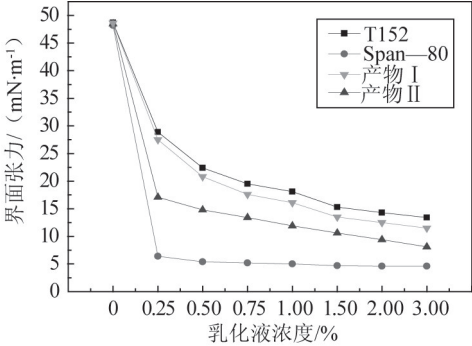


图 2 不同乳化剂对界面张力的影响

响也是不同的,Span—80 做乳化剂时,界面张力减小最多,其次是产物 II,产物 I,最差的是 T152。可能原因是,Span—80 的分子量小,约为 428 g/mol;而其他 3 个乳化剂均属高分子乳化剂,分子量都在 1000 g/mol 以上,由于这种原因使 Span—80 在油水界面更易分散,降低乳状液体系总界面能。高分子乳化剂在油水界面分散不是很充分,且亲油基长,亲水基短,形成的界面能较高,对比 3 种高分子乳化剂,亲水基总强度分别是产物 II 强于产物 I,强于 T152,所以理论上降低界面能的能力也是产物 II 强于产物 I,强于 T152,理论和实验数据基本相符。

3 新型乳化剂的应用

新型乳化剂能有效地应用于乳化炸药,乳化剂易乳性强,所制备的乳化炸药稳定性好,爆轰性能优良。该类乳化剂还能应用于润滑油添加剂,分散润滑油高速磨损产生的积碳,防止沉积。

3.1 在乳化炸药中的应用

3.1.1 乳胶基质的制备

实验条件是称取适量复合蜡和乳化剂于高型烧杯中,加热使其熔化,形成油相,温度控制在 100 ~ 110℃ 之间;将适量硝酸铵、硝酸钠加入适量水中,加热溶解,形成水相,温度控制在 100 ~ 110℃ 之间;将油相置于乳化器中,搅拌速度先控制为 280 r/min,将油相混合均匀,缓慢把水相加入到油相中,再升高转速至 1600 r/min,搅拌成乳即为乳胶基质。水相、油相中各组分分别按下面的配方称量,乳胶基质的配方见表 1。

表 1 乳胶基质制备配方					%
硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂(含 50% 稀释油)	复合蜡	
73	10	10	2	5	

3.1.2 乳胶基质稳定性能测试

通常乳化体系的稳定性可以通过乳化炸药的高低温循环实验来表征。将乳化基质在低温 -25℃ 下存放 4 h,接着在 50℃ 下存放 6 h。试样破坏的主要标志是开始析出氧化剂盐晶体。

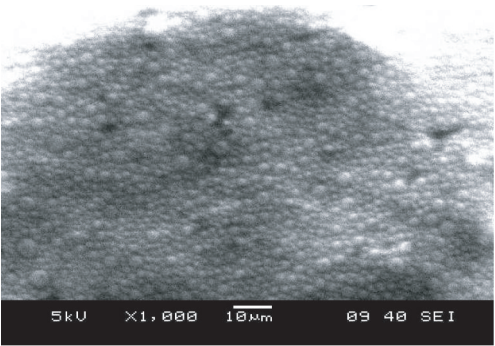
从表 2 乳胶基质析出情况可以看出,Span—80 的乳胶基质稳定性最差,其次是 T152,所合成的产物 I 和产物 II 的稳定性都较好。原因可能是 Span—80 的分子量较小,与水相和油相的结合不牢靠,贮存稳定性较差;T152、产物 I 和产物 II 都是高分子乳化剂,但产物 II、产物 I 的亲水性较 T152 强,所以其乳胶基质稳定性好。

表 2 乳胶基质稳定性的比较

编号	乳化剂	5 循环		10 循环		15 循环	
		析出情况	硬化情况	析出情况	硬化情况	析出情况	硬化情况
1	T152	微量析出	无	少量析出	部分外硬	大量析出	外硬
2	Span—80	少量析出	无	大量析出	外硬	完全析出	全硬
3	产物 I	无	无	微量析出	无	少量析出	较少部分外硬
4	产物 II	无	无	无	无	无	无

3.1.3 扫描电镜测乳胶基质颗粒形貌

采用扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪,可以对样品进行微观形貌和结构的观察,具有立体感强、放大倍数高、范围广、制样简单的特点。若乳胶颗粒越小越均匀,则可燃剂与氧化剂的接触面积越大,越有利于提高炸药的爆轰性能。减小乳化炸药的颗粒大小,可以促使氧化剂充分分散于乳化体系中,提高爆炸性能。图3为T152、产物 I 和产物 II 乳胶基质的



(c)

(a)T152 制备的乳胶基质;(b)产物 I 制备的乳胶基质;
(c)产物 II 制备的乳胶基质

图 3 乳胶颗粒扫描电镜图

扫描电镜图。

比较图 3 中的 3 个扫描电镜图,可以看出,产物 II 制备的乳胶基质在扫描电镜下为细小的球形粒子,颗粒分布均匀;产物 I 制备的乳胶颗粒较小,但分布不太均匀,没有产物 II 的好;而由 T152 制备的乳胶颗粒较大,且分布也不均匀。在 3 种乳化剂中产物 II 的乳化性最好,产物 I 次之,T152 最差。

3.1.4 爆速的测定

爆速是指爆轰波在炸药药柱中的传播速度,它是衡量炸药爆炸性能的重要指标。为了检测新型乳化剂生产乳化炸药的爆轰性能,对其爆速进行测定,其中乳化炸药的制备配方如表 3 所示,爆速结果如表 4 所示。

表 3 乳化炸药制备配方 %

硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂 (含 50% 稀释油)	复合蜡	敏化剂 (玻璃微球)
73	10	10	2	5	4

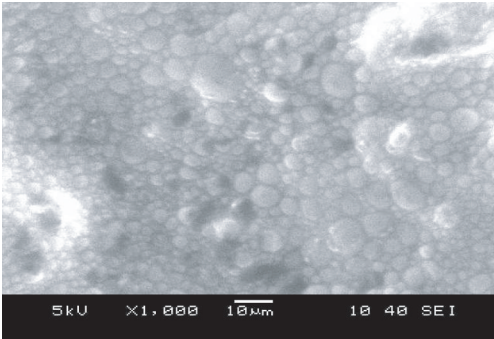
表 4 不同乳化剂制备的乳化炸药爆速测定

编号	乳化剂	爆速/(m·s ⁻¹)
1	T152	4545
2	Span—80	5102
3	产物 I	5000
4	产物 II	5102

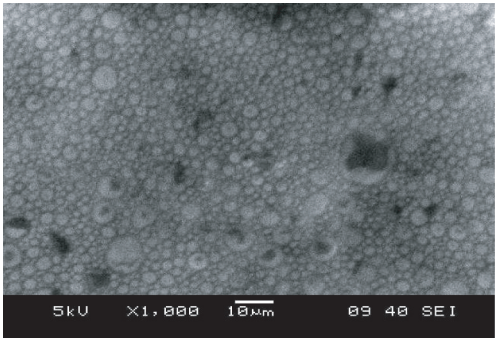
由表 4 可看出,由产物 I 和产物 II 制得的乳化炸药的爆速较好,与 Span—80 相当,但都较 T152 好,这说明制得的乳化剂用于乳化炸药是可行的。

3.2 在润滑油添加剂中的应用

高分子乳化剂 T152 被广泛应用于汽油分散剂,其主要作用是分散润滑油高速磨损产生的积碳,防止沉积。新型的聚异丁烯丁二酸三乙醇胺酯具有与 T152 类似的结构,其对润滑油积碳也有一定的分散性,于是对合成的新型乳化剂做了低温分散性能



(a)



(b)

(SDT)测试。

实验方法是称取 1 g 乳化剂、9 g 废机油、10 g 调和油充分混匀;放入恒温至 150℃油浴锅中,搅拌 1.5 h;取出后趁热用 1.0 mL 移液管吸取 0.2 mL 混合液,擦干外壁,向三张定性滤纸上各滴一滴试油;5 min 后,放入 80℃烘箱 2 h;取出测量油泥和油迹的大小。表 5 为不同乳化剂的 SDT 值。

表 5 不同乳化剂 SDT 值

SDT 值	空白	T152	产物 I	产物 II
SDT ₁	45.7	75.7	76.2	81.8
SDT ₂	46.1	75.7	74.5	78.6
SDT ₃	47.3	73.8	73.5	81.2
SDT 平均	46.4	75.1	74.7	80.5

未加乳化剂的试油,其 SDT 较小,加入乳化剂后,分散性都有所改善。其中聚异丁烯丁二酸三乙醇胺产物 II 的分散性最好,其次是 T152,产物 I 较差。

4 结论

- 1) 本文介绍的新型乳化剂的合成工艺简单,通过红外谱图,分析得出产物为含有羧酸盐的酯。
- 2) 所合成的乳化剂能有效降低油—水界面张力,且产物 II 和产物 I 降低界面张力的能力较 T152 好,说明其乳化能力较强。
- 3) 新型乳化剂既能应用于乳化炸药,也能应用于润滑油添加剂。用新型乳化剂制备的乳化炸药经过高低温循环,表现出很好的贮存稳定性,乳胶颗粒小且分布均匀,爆速能达 5102m/s,与 Span—80 相当,说明它是一种很好的乳化炸药用乳化剂;作为润滑油添加剂时,其低温分散性能好,能有效地分散油泥,油泥斑点分数值 SDT 达 80.5。由于产物 II 引入了更多的羟基,其亲水性较产物 I 强,所以各种性能

较产物 I 的优越。

参 考 文 献

[1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 第 2 版. 北京:冶金工业出版社,2008.

[2] 刘燕. 磷脂及改性磷脂在乳化炸药中的应用研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.

[3] 邵利,陈志明. 乳化剂对乳化炸药稳定性的影响[J]. 爆破器材,1991,(1):16-18.

[4] 吴龙祥,金耀清. 用乳化剂 Span—80 与 8045 制备的乳化炸药稳定性浅析[J]. 爆破器材,1992,(2):8-12.

[5] 叶志文,吕春绪,刘祖亮. 丁二酰亚胺在乳化炸药中的应用研究[J]. 精细化工中间体,2003,33(4):38-39.

[6] 崔安娜,汪旭光. 聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的研究与应用[J]. 矿业工程,1994,3(3):123-133.

[7] 徐国财,汪大力. 丁二酰亚胺乳化机理的探讨[J]. 爆破器材,1994,23(5):1-4.

[8] 杨忠,郭玉民. 丁二酰亚胺对乳化炸药稳定作用的探讨[J]. 煤矿爆破,1996(2):21-23.

[9] 叶宗建,李永平,王梁,等. 聚异丁烯二酸-二酸酐衍生物的合成及应用[J]. 爆破器材,2006,35(3):36-38.

[10] 迟波,叶志文,吕春绪. 乳化炸药中乳化剂发展的状况及趋势[J]. 有色金属,2003,55(4):32-34.

[11] 李建军. 国外乳化炸药的发展状况及趋势[J]. 矿业快报,2005(3):6-9.

[12] 张海新,杨福春. 国外乳化炸药的发展状况及趋势[J]. 爆破器材,1994,23(6):12-13.

[13] Cane C., Yeomans B. Process for the Production of Esters in the Presence of a Pyridine Base: US, 4119553 [P]. 1978-10-10.

[14] Hollingshurst C. L., Price D., Steckel T. F., et al. Low Color Polyisobutylene Suuinic Anhydride Dericed Emulsifiers: US, 20060223945A1 [P]. 2006-10-5.

[15] Le Sure W. M. Polymerized Olefin Substituted Succinic Acid Esters: US, 3381022 [P]. 1968-04-30.

Synthesis and Application of the Polyisobutylene Succinic Esters Based on Triethanolamine

XIE Li, GUO Xiaojing, LI Bindong, LÜ Chunxu

School of Chemical engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] This paper introduces a synthetic process of a new emulsion explosive emulsifier by the reaction of PIBSA and triethanolamine. The 1730 cm⁻¹ characteristic absorption peak was observed on IR spectra, which means the emulsifier belongs to macromolecular ester. The emulsifier significantly reduces the oil-water interfacial tension, which is better than the performance of polyisobutylene succinimide. The emulsion explosive, with the new emulsifier added, shows a better performance in the storage stability. The latex particles show small and uniform size. Detonation velocity of the emulsion explosive reaches 5102 m/s. This emulsifier can also be applied as a dispersant in the lubricating oil, and the sludge spot distribution test of product II reaches 80.5.

[KEY WORDS] emulsion explosive, emulsifier, synthesis, application