

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.04.002

醇胺乳化剂的合成及其在乳化炸药中的应用*

张凯铭^① 倪欧琪^{①②} 俞珍权^② 唐淑娟^②

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘要] 采用聚异丁烯丁二酸酐分别与三乙醇胺和乙醇胺反应合成了两种醇胺乳化剂。用乳化剂制备了乳化基质,并测试了乳化基质的微观结构、黏度和储存稳定性。通过测定乳化剂在乳化炸药中的相容性及含醇胺乳化剂乳化炸药的爆轰性能,对它们在乳化炸药中的应用进行了研究。相比于失水山梨醇单油酸酯和聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂,两种醇胺乳化剂均体现出较强的乳化能力,制备的乳化炸药具有更长的储存期。在两种醇胺乳化剂中,聚异丁烯丁二酸酐—三乙醇胺乳化剂显示了更强的乳化性能。

[关键词] 乳化剂 聚异丁烯丁二酸酐 三乙醇胺 乳化炸药

[分类号] TD235.2+1 TQ560.72

引言

乳化炸药是我国十二五规划中重点发展的工业炸药品种,主要由硝酸铵、水、复合蜡和乳化剂等材料组成。虽然乳化剂在乳化炸药中只占 1%~3%,但是在乳化炸药制备过程中的作用相当关键,它对乳化炸药的爆轰性能和稳定性有重要的影响^[1-2]。

目前,我国应用于乳化炸药的乳化剂主要有失水山梨醇单油酸酯(Span80)和聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂(主要是 T152)^[3]。Span80 具有易成乳的优点,只需较低的温度和剪切强度即成乳,但其难于在乳液中形成致密的界面膜,所制备的乳化炸药储存期较短^[4-5]。T152 制备的乳化炸药储存期较长,不过由于其空间位阻较大,亲水基团少,使得乳化剂的成乳能力较差,需较高的剪切强度才能达到良好的乳化状态^[6-7]。

上述两种常用乳化剂的缺点在一定程度上影响了乳化炸药的发展,所以,制备一种兼具较强成乳能力和稳定性的乳化剂成为广大科研工作者关注的焦点^[8-9]。本文合成了两种性能良好的醇胺乳化剂并研究了它们在乳化炸药中的应用。

1 乳化剂的合成

1.1 合成方法

1.1.1 聚异丁烯丁二酸酐—三乙醇胺乳化剂的合成

在装有冷凝管、搅拌桨、温度计、氮气导入管的四口烧瓶中,加入聚异丁烯丁二酸酐(PIBSA)33g,

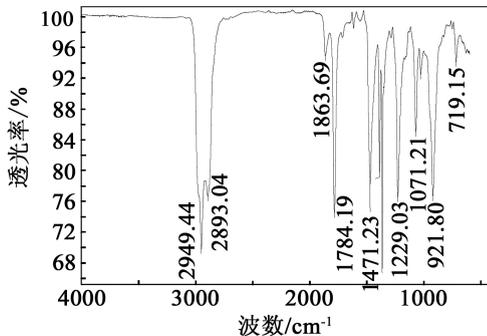
升温至 110℃。加入 6g 三乙醇胺(TEA),通氮气,继续升温至 160℃,反应至酸值不再变化为止,得产物 PIBSA-TEA。

1.1.2 聚异丁烯丁二酸酐—乙醇胺乳化剂的合成

在装有冷凝管、搅拌桨、温度计、氮气导入管的四口烧瓶中,加入 PIBSA 33g,升温至 60℃。加入 3g 乙醇胺(MEA),通氮气,继续升温至 150℃,反应至酸值不再变化为止,得产物 PIBSA-MEA。

1.2 红外谱图分析

图1为原料PIBSA和两种产物的红外谱图。从图1(b)和(c)中可知,PIBSA中 1863.69 cm^{-1} 和 1784.19 cm^{-1} [图1(a)]中可知处归属于酸酐的峰已经消失。图1(b)中 1733.59 cm^{-1} 处酯的 C=O 伸缩振动峰和 1160.73 cm^{-1} 处饱和酯的 C—O—C 对称伸缩振动峰,说明 TEA 和 PIBSA 通过酯键连

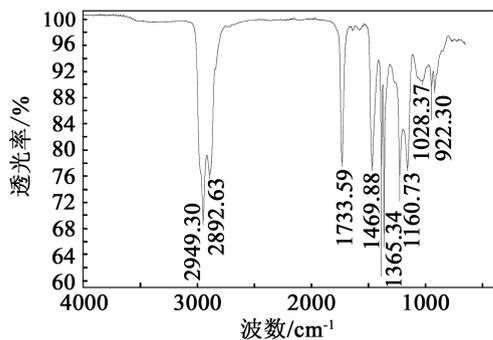


(a)

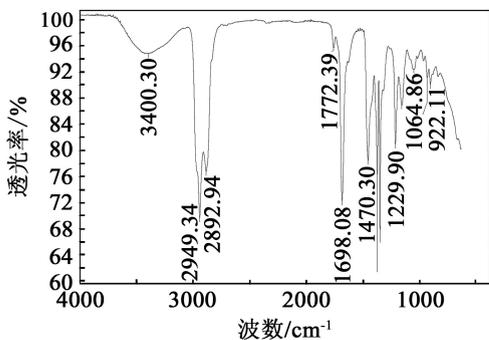
* 收稿日期: 2013-03-28

作者简介: 张凯铭(1983~),男,博士,主要从事工业炸药相关研究。E-mail:cgzkm@163.com

通信作者: 倪欧琪(1953~),男,教授,主要从事工业炸药相关研究。E-mail:niouqimm@163.com



(b)



(c)

(a) PIBSA; (b) PIBSA-TEA; (c) PIBSA-MEA

图1 原料和产物的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of raw material and products

接。图1(c)中 1698.08 cm^{-1} 处酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰强度较高, 1772.39 cm^{-1} 处酯的特征峰强度较小,这主要由于MEA中的伯胺基团反应活性强于羟基,在MEA与PIBSA的反应中,伯胺基团优先参与反应。

2 乳化剂在乳化炸药中的应用

2.1 乳化基质的制备

按配比称取一定质量的乳化剂和复合蜡,在不锈钢杯中加热熔化,形成油相,温度保持在 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 之间;将硝酸铵和硝酸钠在水中加热溶解,形成水相,温度保持在 $105\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$ 之间;将油相置于乳化器中,开启搅拌,设定转速 150 r/min ,缓慢加入水相,待水相加完且成乳后,将转速提高至 2300 r/min ,搅拌 1 min 即得乳化基质,其配方见表1。

表1 乳化基质的配方

Tab. 1 Formulation of emulsion matrix

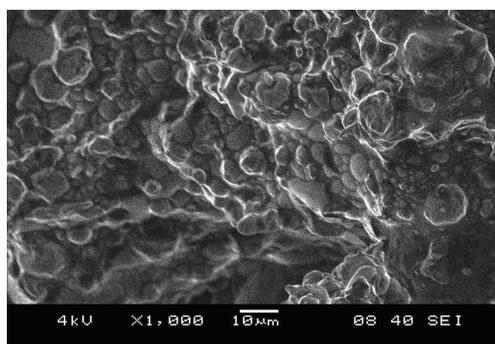
物料	硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	复合蜡
质量分数	73	10	10	2	5

2.2 乳化基质微观结构分析

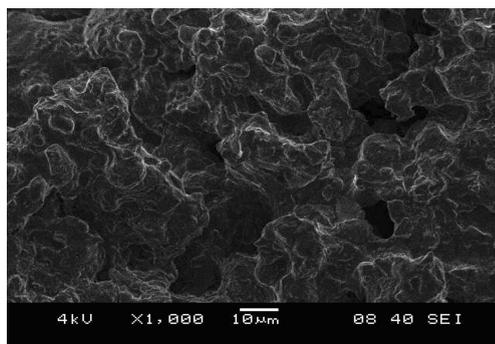
乳化基质分散相粒径的大小及分布与乳化炸药的爆轰性能关系密切,分散相粒径越小,氧化剂和可

燃物的接触面积越大,越有利于提高炸药的爆轰性能^[1]。

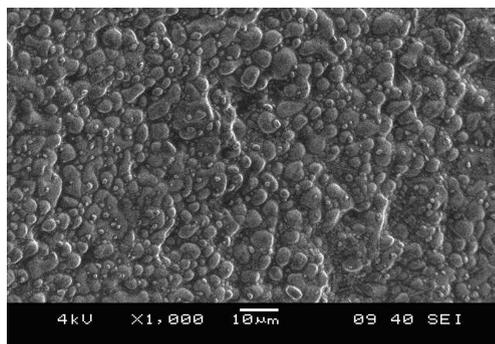
从图2可知,醇胺乳化剂制备的乳化基质,分散相粒径小于采用Span80和T152作为乳化剂的乳化基质。两种醇胺乳化剂相比而言,PIBSA-TEA形成



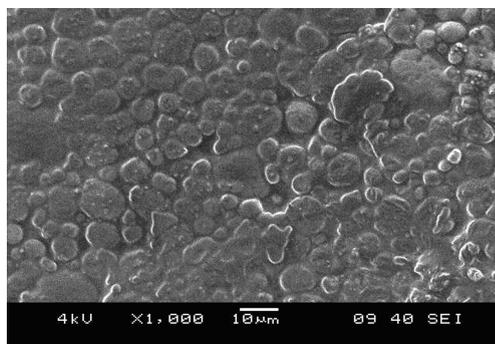
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Span80; (b) T152; (c) PIBSA-TEA; (d) PIBSA-MEA

图2 不同方法制备的乳化基质扫描电子显微镜图片

Fig. 2 SEM of emulsion matrix made by different materials

的乳化基质分散相颗粒分布得更细小和均匀。

2.3 乳化基质黏度的测定

乳化液的黏度是由分散相粒径的大小和连续相的黏度所决定的。当连续相材料确定的情况下,乳化液的黏度主要取决于分散相粒径。粒径越小,乳化液的黏度越大^[10]。本文采用 Brookfield DV-II 黏度仪在 25℃ 下测试乳化基质的黏度(转速为 1 r/min)。

由表 2 可知,采用醇胺乳化剂的乳化基质黏度较高,可知其分散相粒径较小,同时也说明醇胺乳化剂的乳化效果较好。

表 2 黏度的测试结果

Tab. 2 Test results of viscosity

乳化剂	黏度/(10 ⁴ mPa·s)
PIBSA-MEA	530
PIBSA-TEA	580
T152	400
Span80	410

2.4 乳化基质稳定性试验

将经不同高低温循环次数(50℃ 储存 6h、1h 降至 -30℃ 后储存 6h、1h 升温至 50℃ 为一次高低温循环)的乳化基质放入装有 100mL 蒸馏水的烧杯中,在 25℃ 下储存 10h,采用 DDS-11A 型电导率仪测试此时烧杯中水溶液的电导率,高低温后的电导率变化见图 3。电导率越高,水中游离的硝酸铵和硝酸钠离子越多,乳化基质稳定性越差。

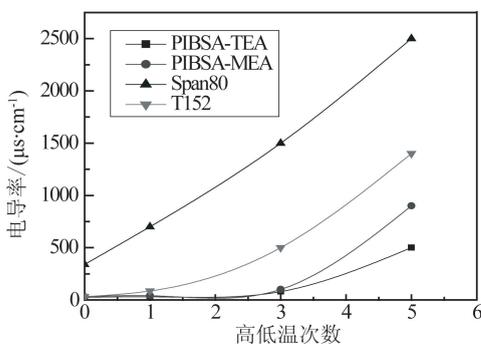


图 3 乳化基质高低温后电导率的变化

Fig. 3 Conductance changes of emulsion matrix after high-low temperature experiment

比较图 3 中 4 种乳化基质的电导率变化情况,Span80 制得的乳化基质电导率明显高于其余 3 种,而 T152 在试验初始阶段和两种醇胺乳化剂接近,但经 3 个高低温循环后,电导率明显升高。

2.5 乳化炸药爆速的测定

用 4% 玻璃微球将乳化基质敏化,然后置于高低温试验箱中(50℃ 储存 6h、1h 降至 -30℃ 后储存

6h、1h 升温至 50℃ 为一次高低温循环),每隔两个循环取样测试爆速,结果如图 4。

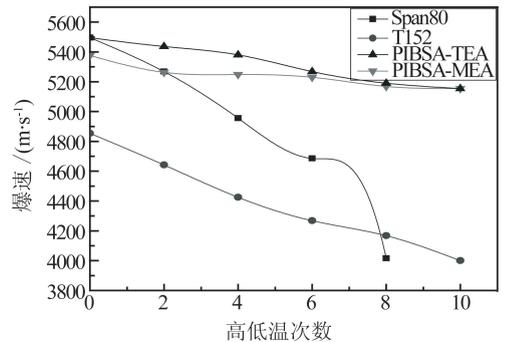


图 4 乳化炸药高低温后爆速的变化

Fig. 4 Detonation velocity changes of emulsion explosive after high-low temperature experiment

高低温试验前 T152 制得的乳化炸药爆速最低,其余 3 种爆速接近。随着高低温循环次数的增加,醇胺乳化剂制备的乳化炸药爆速高于 T152 和 Span80 制备的乳化炸药且变化较小。Span80 制备的乳化炸药经 10 个高低温循环后拒爆,而 T152 虽然没有拒爆,但爆速降低较多。图 4 的试验结果说明醇胺乳化剂具有延长乳化炸药储存期的作用。

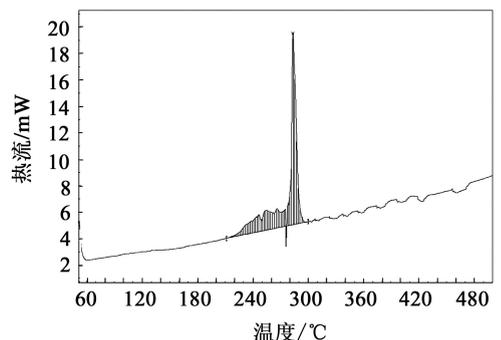
2.6 乳化剂在乳化炸药中的相容性

采用 METTLER TOLEDO DSC823e 分析仪分析了两种醇胺乳化剂在乳化炸药中的相容性。测试条件为:升温速率 5℃/min;N₂;起始扫描温度 50℃;样品质量 1.00 ~ 1.15mg。

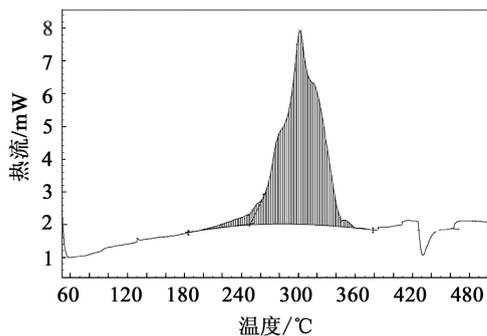
文献报道中乳化炸药起始分解温度在 240 ~ 283℃ 之间,峰值分解温度在 280.0 ~ 305.0℃ 范围内^[1]。图 5 中两种醇胺乳化剂制备的乳化炸药,起始分解温度和峰值温度均在文献描述的范围内,说明醇胺乳化剂在乳化炸药中的相容性较好。

3 结论

本文所合成的两种醇胺型高分子乳化剂在乳化炸药中具有良好的应用效果。相比于 T152 和 Span80,其形成的乳化基质分散相粒径较小并且黏度较高。同时,这两种乳化剂在乳化炸药中具有较



(a)



(b)

(a) PIBSA-MEA; (b) PIBSA-TEA

图5 不同乳化剂制备的乳化炸药的DSC谱图

Fig.5 DSC curves of emulsion explosives made by different emulsifiers

好的相容性,能有效地提高乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性。在这两种乳化剂中,PIBSA-TEA比PIBSA-MEA具有更好的乳化效果。

参考文献

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2版. 北京:冶金工业出版社, 2008.
Wang Xuguang. Emulsion Explosive [M]. 2nd edition. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2008.
- [2] Bluhm H F. Ammonium nitrate emulsion blasting agent and method of preparing same; US, 3447978 [P]. 1969-

06-03.

- [3] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003.
- [4] 李志先. Span80合成工艺研究[J]. 现代化工, 1995 (3):24-25.
Li Zhixian. Study on the synthesis of Span80 [J]. Modern Chemical Industry, 1995 (3):24-25.
- [5] 罗宁, 胡坤伦, 徐国财. 乳化基质的合成及其稳定性的初步研究[J]. 中国矿业, 2006, 15(3):67-69.
Luo Ning, Hu Kunlun, Xu Guocai. Emulsion explosive substrate compound and the analysis of its properties [J]. China Mining Magazine, 2006, 15(3):67-69.
- [6] Cohen J M. Two-step method for the alkenylation of maleic anhydride and related compound; US, 4110349 [P]. 1978-08-29.
- [7] Van der Voort H G P. Process for the preparation of alkylane polyamine derivatives of polyalkenyl substituted succinic anhydride; US, 4330471 [P]. 1982-05-18.
- [8] 曹少庭. 两性表面活性剂的合成及在乳化炸药中的应用[D]. 南京:南京理工大学, 2009.
- [9] 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.
- [10] 王世荣, 李翔高, 刘东志. 表面活性剂化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.

Synthesis of Alkylol Amine Emulsifiers and Their Application in Emulsion Explosive

ZHANG kaiming^①, NI Ouqi^{①②}, YU zhenquan^②, TANG Shujuan^②^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of science and technology (Jiangsu Nanjing, 210094)^②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Two alkylol amine emulsifiers were synthesized through the reaction of polyisobutylene succinic anhydride with triethanolamine and ethanolamine, respectively. They were then used for the preparation of emulsion bases and tested in terms of microstructure, viscosity and storage stability. Their compatibility with emulsion explosive and the detonation velocity of modified emulsion explosive were inspected for their practical applications. The results show that both of alkylol amine emulsifiers have good emulsifying capacity and the emulsion explosives made from them have longer storage period in comparison with T152 and Span80. For this two emulsifiers, polyisobutylene succinic anhydride-triethanolamine emulsifier had better emulsifying ability.

[KEY WORDS] emulsifier, triethanolamine, ethanolamine, emulsion explosive

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部