

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.03.009

# 糠蜡型复合油相专用乳化剂的研制和应用<sup>\*</sup>

张咪咪<sup>①</sup> 卫延安<sup>①②</sup><sup>①</sup>南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)<sup>②</sup>国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 文章介绍了一种新型乳化剂的制备及其在乳化炸药中的应用。采用马来酸酐(MA)和 Span80 反应制备双子型非离子乳化剂 MA-Span80,并与聚异丁烯双丁二酰亚胺(T152)以质量比 1:1 制备复合乳化剂,来研究糠蜡型复合油相专用乳化剂。用乳化剂与复合油相制备乳胶基质,测试乳胶基质的黏度和储存稳定性。通过测定 MA-Span80 及其复合乳化剂在乳化炸药中的爆轰性能,探讨其在乳化炸药中的应用。结果表明:相比于 Span80 乳化剂,MA-Span80 及其复合乳化剂更适用于糠蜡型复合油相,制备的乳化炸药具有更长的储存期。

[关键词] 乳化剂;Span80;马来酸酐(MA);聚异丁烯双丁二酰亚胺(T152);稳定性;乳化炸药

[分类号] TQ561;TD235.2<sup>+</sup>1

## 引言

双子型乳化剂是由联接基团通过共价键紧密联接两个两亲分子的离子头基形成的一种新型乳化剂<sup>[1]</sup>。与传统乳化剂相比,双子型乳化剂的结构有效降低了乳化剂在乳液聚集中的离子头基排斥力,提高了表面活性,最终形成稳定的乳化液<sup>[2]</sup>。双子型乳化剂的特殊结构使其具有较低的临界胶束浓度、高表面活性和强分散力等优良性能,其合成、性能和应用研究已成为乳化剂领域中的热点课题<sup>[3]</sup>。马来酸酐(MA)分子结构呈五元环状,有两个羰基 C=O 与双键 C=C 发生共轭,具有较活泼的化学性质,酸酐部分可开环与醇类发生双酯化反应<sup>[4-5]</sup>。MA 本身是一种很好的乳化剂,而且在乳液聚合中起到乳化作用,有着极其广泛的应用和发展前景。鲁德平等<sup>[6]</sup>以 MA 为原料,制备了新型马来酸双酯型乳化剂,其乳化性能优异,表面张力显著降低。乔卫红等<sup>[7]</sup>研究了马来酸阴离子型乳化剂,临界胶束浓度较低,乳化性能较高。张毓等<sup>[8]</sup>选用糠蜡和石油副产物研究糠蜡型复合油相(以下简称 KL 复合油相),在乳化炸药中有很好的应用<sup>[9]</sup>,拓展了油相材料的选择范围,但并未对 KL 复合油相进行专用乳化剂研制。本研究以 MA 为原料,与 Span80 中的游离羟基发生双酯化反应,MA 为联接基团引入亲水亲油基,形成双子非离子型乳化剂,同时制备复合乳化剂,研究适合 KL 复合油相的乳化剂,综合考察其在乳化炸药中的应用。

## 1 乳化剂的合成与分析

### 1.1 合成原理

MA 结构中的酸酐部分可开环与亲水结构反应,将亲水亲油基连接在一起。Span80 为多元醇型单油酸酯,成分较复杂,主要结构是 1,4-失水山梨醇单油酸酯、1,5-失水山梨醇单油酸酯和 1,4,3,6-失水山梨醇单油酸酯。其中含有的游离羟基可与 MA 酸酐部分进行双酯化反应,完成羧基的双取代反应,得到双子非离子型乳化剂 MA-Span80<sup>[10-11]</sup>。

MA-Span80 以 MA 为间隔链,将两个 Span80 乳化剂分子通过酯基连接起来形成双子结构。Span80 分子中的游离羟基与酸酐形成的酯基部分为双子乳化剂的亲水基(极性头),能与乳化炸药中的水相相容;而油酸中基本对称的碳链部分为双子乳化剂的亲油基(疏水链),能与乳化炸药的油相相容。

### 1.2 合成步骤

反应物摩尔比为  $n(\text{MA}) : n(\text{Span80}) = 1 : 2$ ;溶剂二甲苯,质量分数 50%;催化剂对甲苯磺酸,质量分数 0.5 %。

按上述投料比将 MA 和溶剂二甲苯溶解于装有回流冷凝管和分水器的四口烧瓶中,加入适量催化剂对甲苯磺酸,温度升至 80 ℃,搅拌均匀,反应过程中分水。用恒压漏斗缓慢加入 Span80,升温到 140 ℃,试验过程中检测出水量和酸值。待酸值不变,停

<sup>\*</sup> 收稿日期:2014-07-14

作者简介:张咪咪(1990~),女,硕士研究生,主要从事乳化炸药油相和乳化剂应用研究。E-mail:377598305@qq.com

通信作者:卫延安(1969~),男,副教授,主要从事含能材料、安全评价和应用化学研究。E-mail:weiy\_a\_69@163.com

根据文献[8],按配方(质量分数)糠蜡 30%~40%,减二线蜡下油 20%~30%,减四线蜡下油 35%~40%,微晶蜡 5%左右制备 KL 复合油相。按表 1 配比称取 KL 油相和乳化剂,在油相锅内加热溶解均匀,温度控制在 100~110℃;水相称取一定配比的硝酸铵、硝酸钠和水,加热溶解均匀,温度控制在 95~105℃;开启乳化器搅拌,将水相缓慢加入油相容器中,转速从 200 r/min 逐渐提高至 1 600 r/min,成乳后继续乳化得半透明状乳胶基质。

表 1 水油相组分分配比  
Tab.1 Ratio of water and oil phase component

组分	水相			油相	
	硝酸铵	水	硝酸钠	KL 复合油相	乳化剂
质量分数	73.0	10.0	10.0	5.0	2.0

2.3 乳胶基质黏度测试

黏度作为评价乳化炸药稳定性的重要参数,主要反映了乳化炸药的流变性。乳胶基质的黏度与温度密切相关,随着温度升高而减小。还与分散相粒径大小、油相黏度有关<sup>[14]</sup>。本文采用 SNB 数字式黏度计分别测定不同乳化剂和 KL 复合油相制备的乳胶基质在不同温度下的黏度变化<sup>[8]</sup>(图 4)。

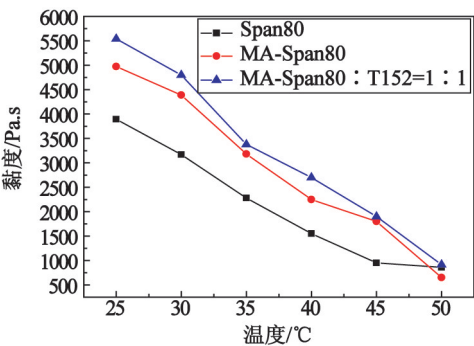


图 4 乳胶基质黏度随温度的变化  
Fig.4 Viscosity of emulsion substrates changing with temperature

由图 4 可知,乳胶基质的黏度随温度升高而降低。而 MA-Span80 和复合乳化剂制备的乳胶基质黏度总体较高,乳化效果较好,由此可知分散相粒径较小,不易发生破乳。说明这两种乳化剂制备的乳胶基质稳定性比 Span80 制备的乳胶基质好。

2.4 乳胶基质高低温-电导率测试

本文主要利用高低温循环法、电导法来进行乳胶基质稳定性测定。高低温循环法测定:将不同乳化剂制备的乳胶基质先在 50 ℃ 恒温箱下放置 8 h,然后再放入 -40 ℃ 冰箱中 16 h,记为一次高低温循环。电导法测定:取一定量的乳胶基质于 100 mL 蒸馏水中,静置 2 h 后取出,测定水溶液的电导率。通过电导率的大小,可以判断水溶液中氧化剂盐的析出情况,析出越多,乳胶基质稳定性越差。乳胶基质的电导率变化见图 5。

从图 5 可知,电导率变化最快的是 Span80,循环 3 次后乳胶基质表面有晶体析出,胶体变白变硬,说明其氧化剂盐析出最快,乳胶基质稳定性最差。相比于 Span80,MA-Span80 和复合乳化剂制备的乳

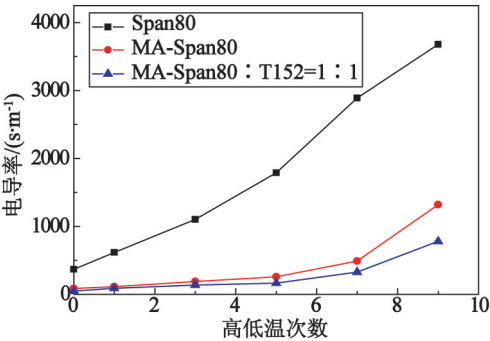


图 5 电导法分析乳胶基质氧化剂盐析出情况  
Fig.5 Oxidant salting-out changes of emulsion substrates analyzed by conductance method

胶基质电导率变化率较小,乳化体系有较强的稳定性。从分子角度来看,MA-Span80 具有双亲水亲油结构,2 个 Span80 分子的亲水基通过化学键紧密地连接在一起,使疏水链碳氢间产生较强的相互作用,增强疏水性,而亲水基间排斥力被大大削弱,降低了乳化液表面张力<sup>[2-3]</sup>。MA-Span80 在与 T152 复配时,T152 的高分子框架结构与其他分子形成网络结构,填充了 MA-Span80 中因油酸双键形成的膨松空隙,在两相界面膜上形成了一层紧密的结构,使界面膜不易破裂,乳状液更加稳定。

2.5 爆炸性能测定

用 4% 玻璃微球敏化乳胶基质,将 KL 复合油相和 3 种乳化剂制备的乳化炸药分别装入规格 Ø32 mm×160 mm 的药卷中,炸药密度为 1.16~1.17 g/cm<sup>3</sup>,测定其爆速、猛度和殉爆距离<sup>[9]</sup>(表 2)。

表 2 不同乳化剂制备的乳化炸药性能指标  
Tab.2 Performance parameters of emulsion explosives made by different emulsifiers

乳化剂	爆速/ (m·s <sup>-1</sup> )	猛度/ mm	殉爆距离/ cm
Span80	4 370	14.3	3[3/3]
MA-Span80	4 750	16.8	3[3/3]
复合乳化剂	4 980	17.5	3[3/3]*

\* 注:表中 3[3/3]表示殉爆距离 3cm 测 3 次全部通过。

从表 2 可知,用 MA-Span80 及其复合乳化剂制备的乳化炸药,爆速和猛度都比较高,爆轰性能明显提高,能有效延长乳化炸药储存期。这是因为 MA-Span80 及其复合乳化剂分散性好,制备的乳化炸药颗粒较小,分布均匀,氧化剂在可燃物中充分分散,使爆轰反应进行完全,从而提高乳化炸药的爆速和稳定性。

3 结论

1) MA-Span80 及其复合乳化剂制备的乳化炸

药储存稳定,爆炸性能优异,适合于 KL 复合油相。乳胶基质黏度随着温度升高而降低,分散相粒径较小;高低温循环后,氧化剂盐析出较少,电导率变化较小,储存稳定性好。

2) 双子型乳化剂 MA-Span80 具有双亲水亲油结构,在乳化过程中使乳胶粒子表面自由能降低,增强了水油相界面膜强度,有利于形成稳定的乳化液。但本产品尚属新品,其在乳化炸药中应用较少,有待进一步研究和拓展。

### 参 考 文 献

- [1] Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules [J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115 (22): 10083-10090.
- [2] 唐世华, 黄建滨, 李子臣, 等. Gemini 表面活性剂研究的新进展[J]. 自然科学进展: 国家重点实验室通讯, 2001, 11(12): 1240-1251.
- [3] Menger F M, Littau C A. Geminic surfactants: synthesis and properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(4): 1451-1452.
- [4] 鲍利红, 兰云军, 张淑芬. 蓖麻油与马来酸酐酯化反应的研究[J]. 中国皮革, 2006, 35(13): 13-15.  
Bao Lihong, Lan Yunjun, Zhang Shufen. Study on esterification of castor oil and maleic anhydride [J]. China Leather, 2006, 35(13): 13-15.
- [5] 崔希丽. 马来酸单酯的环氧化及双酯化反应的动力学研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2006.
- [6] 鲁德平, 龚涛, 管蓉, 等. 马来酸酐双醋型阳离子可聚合乳化剂的制备方法: 中国, CN1490077A [P]. 2004-04-21.
- [7] 乔卫红, 朱明月, 李宗石. 马来酸型阴离子可聚合乳化剂及其制备方法: 中国, CN1966135A [P]. 2007-05-23.
- [8] 张毓, 卫延安, 苏丽娟, 等. 糠蜡在乳化炸药中的应用 [J]. 爆破器材, 2013, 42(4): 32-35.  
Zhang Yu, Wei Yan'an, Su Lijuan, et al. The application of bran wax in emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2013, 42(4): 32-35.
- [9] 汪旭光. 乳化炸药 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [10] 樊国栋, 刘香云. 非离子双子表面活性剂的合成研究进展[J]. 科技导报, 2010(4): 118-123.  
Fan Guodong, Liu Xiangyun. Research progress of synthesis of nonionic gemini surfactants [J]. Science & Technology Review, 2010(4): 118-123.
- [11] 夏斌, 宋家良, 翟廷海. 双子型乳化剂及其制作方法: 中国, CN101053798 B [P]. 2011-06-01.
- [12] 郭晓晶, 谢丽, 李斌栋, 等. 新型高分子乳化剂的合成及其乳化性能研究[J]. 化工时刊, 2011(11): 1-4.  
Guo Xiaojing, Xie Li, Li Bindong, et al. Synthesis and emulsion characteristics of the polyisobutylene succinic esters based on sorbitol [J]. Chemical Industry Times, 2011(11): 1-4.
- [13] 陈银良. 影响乳化炸药稳定性的因素分析[J]. 爆破器材, 2011, 40(2): 17-19.  
Chen Yinliang. Analysis on the factors affecting the stability of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2011, 40(2): 17-19.
- [14] 张凯铭, 倪欧琪, 俞珍权, 等. 醇胺乳化剂的合成及其在乳化炸药中的应用[J]. 爆破器材, 2013, 42(4): 6-9.  
Zhang Kaiming, Ni Ouqi, Yu Zhenquan, et al. Synthesis of alkylol amine emulsifiers and their application in emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2013, 42(4): 6-9.

## Preparation and Application of Special Emulsifier for Composite Oil Phase Containing Bran Wax

ZHANG Mimi<sup>①</sup>, WEI Yan'an<sup>①②</sup>

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] Preparation of a new type of emulsifier and its applications in emulsion explosive was described. The gemini nonionic emulsifier MA-Span80 was synthesized through the reaction of maleic anhydride and Span80, which subsequently was used for the preparation of compound emulsifier together with T152 at the mass ratio of 1:1. By such formula, special emulsifiers for composite oil phase containing bran wax were researched. Emulsion matrix was prepared by the emulsifiers with composite oil phase, and the viscosity and storage stability was tested. The detonation performance of MA-Span80 and the compound emulsifier were inspected for their practical applications on emulsion explosives. The results show that MA-Span80 and its compound emulsifier are more suitable for composite oil phase containing bran wax, and the emulsion explosives made from them have longer storage period in comparison with Span80.

[KEY WORDS] emulsifier; Span80; maleic anhydride(MA); T152; stability; emulsion explosive