

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.04.006

优质失水山梨醇倍半油酸酯的合成^{*}

宋力骞 叶志文 徐 乾

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 从理论上分析了失水山梨醇倍半油酸酯的合成,并通过变量法试验对影响反应的温度、时间、催化剂用量等条件进行考察。用得到的失水山梨醇倍半油酸酯制备乳胶基质,测试乳胶基质的储存稳定性,以此得到优良的失水山梨醇倍半油酸酯合成条件。结果表明:采用醚化温度 155 ℃、醚化时间 90 min、醚化催化剂磷酸(质量分数 0.5 %)、酯化温度 205 ℃、酯化时间 4 h、酯化催化剂 NaOH(质量分数 0.3 %)为合成条件时,能够得到优良的失水山梨醇倍半油酸酯。用其制备的乳胶基质在高低温循环测试中,循环次数可达 20 次。

[关键词] 乳化剂;失水山梨醇倍半油酸酯;制备;质量;乳胶基质;稳定性

[分类号] TQ047

引言

在乳化炸药的发展过程中,如何提高其爆炸性能和储存稳定性一直是研究人员的主要研究方向,而稳定性又是这些研究的核心内容。因此,影响乳化炸药储存稳定性的主要因素乳化剂就成为乳化炸药稳定性研究的焦点^[1]。

乳化剂作为乳化炸药的重要组成部分,是影响乳化炸药分散相粒子与连续界面膜的强度和分散相粒子的堆积密度的重要因素,从而影响着乳化炸药的储存稳定性和爆炸性能^[2-4]。随着乳化炸药新型生产工艺的出现,对乳化剂的性能也提出了更高的要求,而随着相关行业的发展,市场对优质乳化剂的需求也更加迫切。

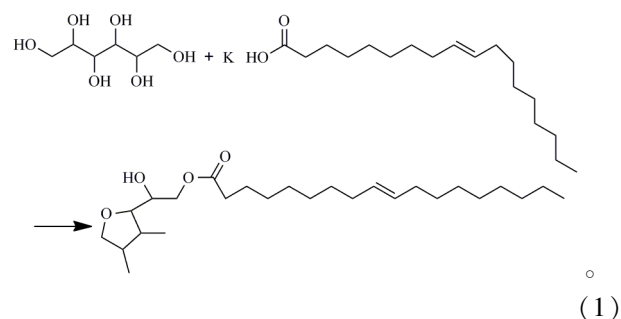
失水山梨醇倍半油酸酯(简称 Arlacel C)是一种低分子的非离子型表面活性剂,理论上是由 1.5 个油酸分子和 1 个山梨醇分子合成的,其 HLB 值为 3.7^[5]。由于诸多优异的性能特点,Arlacel C 被广泛应用于民爆、石油、日化、塑料、医药等行业。由于国内行业对 Arlacel C 合成的理论分析不够全面,采用的合成工艺(一步法)使原料反应不完全,产品中杂质(原料碳化物等)较多,所制成的乳胶基质稳定性低,质量参差不齐。

本文通过对合成 Arlacel C 的反应过程进行理论分析,阐述了酸醇摩尔比、山梨醇失水程度、醚化反应和酯化反应等影响产物质量的原因,并以此为依据合成出具有优良性能的 Arlacel C。

1 理论分析

1.1 酸醇比对产物分子结构的影响

商品级 Arlacel C 实际上是失水山梨醇油酸酯类的混合物。其中含有一缩合物、二缩合物、单油酸酯、多油酸酯。因此,这些分子结构不同的产物在混合物中所占的比例大小,对混合物所表现出的性能影响是显而易见的。这就是 Arlacel C 产品的性能指标不能客观反映其性能的主要原因,也是造成产品质量不稳定的主要原因。所以,选择和控制乳化剂产品分子结构、混合物组成比例、确定产品性能指标以及对其改性的研究,是提高性能并使其成为适用于乳化炸药用乳化剂的关键。而对乳化剂的分子结构的控制,其实只是在控制产品中各组分所占的比例。由化学反应过程不难导出反应酸醇摩尔比 K 与产物皂化值 S 、羟值 H 及相对分子质量 M 之间的关系,反应关系式见式 1。



设定山梨醇物质的量为 1 mol,而 K 为酸醇的摩尔比,生成产物也为 1 mol,于是可知产物的相对分

* 收稿日期:2015-02-01

基金项目:国防科技局 XXXX 炸药问题研究(B2620070012)

作者简介:宋力骞(1990~),男,硕士研究生,研究方向为乳化炸药用表面活性剂。E-mail:jordanslq@163.com

通信作者:叶志文(1968~),男,博导,教授,主要从事表面活性剂制备和应用、含能材料的合成等研究。E-mail:yezww@mail.njust.edu.cn

子质量:

$$M = 182 + 282K - 18(X + K)。(2)$$

式中: X 为失水山梨醇所占的比例, 完全失水 $X = 1$ 。

产物的皂化值:

$$S = K \cdot 56\ 100/M。(3)$$

产物的羟值:

$$H = (6 - 2X - K) \times 56\ 100/M。(4)$$

用图 1 来表示上述关系更直观。由图 1 可看出, 产物中皂化值随酸醇摩尔比增加而增大, 当 $X = 1$ 而 K 在 1 ~ 2 之间变化时, 皂化值在 $S(\text{KOH}) = 131.1 \sim 170.5 \text{ mg/g}$ 之间变化, 羟值在 $H(\text{KOH}) = 393.2 \sim 170.5 \text{ mg/g}$ 之间变化。

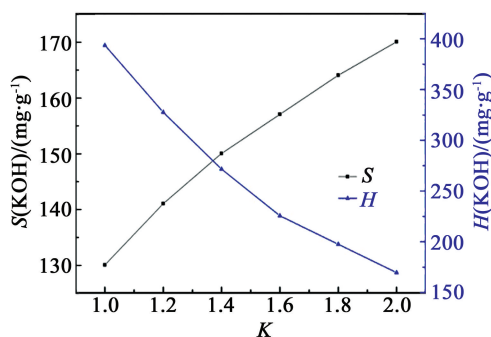


图 1 $X = 1$ 时酸醇比 K 与皂化值 S 及羟值 H 的关系

Fig. 1 Relationships between acid-alcohol ratio K and hydroxyl value S and saponification value H when $X = 1$

1.2 酸醇比对乳化剂性能影响

工业合成 Arlacel C 的过程中, 原料的酸醇比通过决定乳化剂主要成分的分子结构影响产物的稳定性。这是由于在乳胶体系形成的过程中, 乳化剂分子结构对相界面的面积大小有较大影响。要使该体系中胶粒不聚集, 除了界面上足够的表面活性剂分子外, 还要求乳化剂分子具有亲油强的分子基团, 以此形成界面致密膜。但由于表面活性剂在乳化炸药体系中的使用量受限制, 所以乳化剂分子结构中亲水、亲油基的相对大小存在最佳值。酸醇比过大, 表面活性剂亲油性过强, 其在界面吸附量就减少, 不能维持足够稳定的二相界面, 从而发生粒子聚集而破乳; 相反, 酸醇比过小, 表面活性剂亲水基团相对较大, 不能形成“定向楔”理论中所描述的致密膜层, 也易发生破乳。

1.3 山梨醇失水程度对产物分子结构的影响

前面关于反应物摩尔比对产物组分影响的论述, 是基于山梨醇酐的基础上进行的, 实际上制备山梨醇酐的反应也是合成乳化剂产品的关键, 它一方面改变产物组分, 另一方面对产物所表现出的性能有较大影响。通过式(2) ~ 式(4)计算, 同样可以得

到失水程度 X 与乳化剂皂化值 S 、羟值 H 的关系, 见图 2。从图 2 可以看出: $K = 1$ 时, 产物羟值 H 随失水度 X 变化而有很大变化, 失水度 X 在 0 ~ 1 之间变化时, 产物羟值有约 $\Delta H(\text{KOH}) = 235.7 \text{ mg/g}$ 的变化, 相对的皂化值变化则很小, 约为 $\Delta S(\text{KOH}) = 5.3 \text{ mg/g}$ 的变化。另外, 产物中未失水山梨醇的量也可以通过改变产物中亲水基团的组成而改变表面活性剂亲水基团与分散相的作用效力, 进而影响表面活性剂所形成界面的性能。

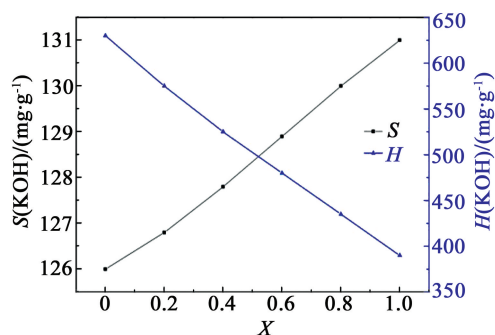


图 2 $K = 1$ 时失水度 X 与皂化值 S 及羟值 H 的关系

Fig. 2 Relationships between dehydration degree X and hydroxyl value S and saponification value H when $K = 1$

1.4 山梨醇失水程度对乳化剂性能的影响

山梨醇失水程度是反映产品中山梨醇缩水物含量的比例, 对乳化剂性能乃至状态影响很大。失水程度不足, 产物中未失水的直链山梨醇酯含量较多, 合成产物易发生固化、分层现象, 制成的乳胶易破乳。因此, 山梨醇失水程度有个最佳值。

1.5 关于 Arlacel C 乳化剂性能指标

产品的行业标准中规定^[6], Arlacel C 一级品的指标为: 酸值 (KOH) $< 7 \text{ mg/g}$, 羟值 $H(\text{KOH}) = 180 \sim 220 \text{ mg/g}$, 皂化值 $S(\text{KOH}) = 150 \sim 165 \text{ mg/g}$ 。但是在实际应用过程中, 满足这一指标的产品在用于乳化炸药制造时, 炸药产品稳定性很差。这是因为产物的酸值反映的是其中游离酸的含量, 是反应是否进行完全的标志, 和产物中的具体成分没有直接联系; 而羟值同样只能反映产物中羟基基团的含量。这就造成具有相同性能指标的产物, 由于合成工艺不同, 混合物组成也不同, 产物所表现出来的性能差别较大。因此调整生产合成工艺来提高 Arlacel C 的性能, 使其应用在乳化炸药中表现出良好的乳化性能和稳定性是本研究工作的价值所在, 同时也是本研究工作的关键。

2 试验部分

通过以上理论分析可知, 影响 Arlacel C 分子结构和性能指标的主要因素是原料的酸醇比和山梨醇

的失水程度,而影响山梨醇失水程度的因素又包括反应时间、温度、催化剂的使用等。试验采用先醚化后酯化的工艺,考察了醚化温度、醚化时间、酯化时间、酯化温度、投料比以及催化剂等条件,并通过乳胶基质稳定性测试得到优质失水山梨醇倍半油酸酯的合成工艺。

2.1 试验方法

量取一定量 D-山梨醇(试剂级),置于装有温度计、搅拌器、冷凝器的反应釜中,开启装置,并加入适量醚化催化剂,在真空状态下升至所需温度进行反应。反应所需时间后,加入适量油酸,并升温至酯化所需温度后加入酯化催化剂,继续在真空状态下进行反应。反应结束后,将生成物在冷水中冷却,即得产物。称取样品测定酸值、皂化值、羟值,并制成乳胶基质进行高低温循环测试。

酸值、皂化值、羟值的测定采用 GB 3482—1992 规定的方法。制备乳化炸药基质胶乳:按比例称取复合蜡(质量分数 4.5%)并在 100 ℃ 左右的水浴温度下加热熔化;将水相(质量分数:硝酸铵 74% + 硝酸钠 9.5% + 水 10%)置于烧杯中于电炉上熔化,温度控制在 95 ~ 100 ℃。加入乳化剂(质量分数 2%)于油相中,搅拌均匀。将水相缓慢加入到油相中,搅拌速度 1 450 r/min,搅拌时间 2 min。

乳化体系的稳定性以高低温循环试验的次数来衡量^[6]。将试样在 -20 ~ -15 ℃ 下存放 3 h,然后在 40 ~ 45 ℃ 下存放 3 h,作为一个温度变化的循环。以开始析出硝酸盐结晶或离析为试样破坏的标志。

2.2 试验结果讨论

2.2.1 原料酸醇比的影响

以磷酸为醚化阶段催化剂,质量分数 0.5%,醚化温度为 160 ℃,反应时间 90 min;NaOH 为酯化阶段催化剂,质量分数 0.4%,酯化阶段温度 205 ℃,反应时间 4.5 h。原料酸醇比对反应影响如表 1。

表 1 酸醇比对反应的影响

Tab. 1 Influence of acid-alcohol ratio on the reaction

酸醇 摩尔比	羟值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	高低温 次数
1.0 : 1.5	283	1.54	142	14
1.0 : 1.6	262	1.79	145	16
1.0 : 1.7	240	2.02	150	19
1.0 : 1.8	219	3.11	157	12
1.0 : 1.9	190	6.00	162	8

由表 1 可知,随着酸醇比的提高,产品的羟值下降,皂化值上升,摩尔比为 1.0 : 1.7 时可以制得基质效果较好的产品,颜色深棕色。当油酸比例过大时,由于体系中存在大量未反应完的油酸,产物酸值显著提高。而酸醇摩尔比小时,油酸比例低,酯化不完全,羟值过高。所以确定原料摩尔比为 1.0 : 1.7 为合成 Aralcel C 的条件。

2.2.2 醚化催化剂用量对反应的影响

通过试验表明,产物的羟值、皂化值主要通过山梨醇与油酸的投料比例以及醚化失水程度来控制,无论使用何种催化剂,只要选择好反应条件都能使产物性能指标达到国家标准。但不同的醚化催化剂达到相同效果的条件不同^[7]。另外强酸性催化剂,如对甲苯磺酸,虽然对醚化反应的催化能力较强,但完成醚化时间过短,反应剧烈,使得体系不够稳定,易受条件波动影响。本试验采用工业生产中较常用的磷酸做醚化催化剂,由于磷酸做催化剂时可使醚化时间控制在适当的范围内,反应体系较为稳定,受反应条件的波动影响较小。

确定原料摩尔比为 1.0 : 1.7,醚化温度 160 ℃,醚化时间 90 min;NaOH 为酯化阶段催化剂,质量分数 0.4%,酯化阶段温度 205 ℃,反应时间 4.5 h。醚化催化剂用量对产物影响如表 2。

表 2 醚化催化剂用量对产物的影响

Tab. 2 Influence of the amount of etherification catalyst on the reaction

催化剂 质量分数/ %	羟值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg · g ⁻¹)	高低温 次数
0.3	302	1.91	140	9
0.4	270	2.10	142	13
0.5	252	2.08	148	19
0.6	237	1.95	142	14
0.7	214	1.89	138	11

由表 2 可知,随着催化剂量的加大,皂化值变化不大,而羟值随着催化剂量增加而减少。当使用 0.5% (质量分数)磷酸作催化剂时得到的产物在乳胶基质稳定性测试中表现最好,因此选用醚化催化剂质量分数为 0.5%。

2.2.3 醚化温度的影响

确定酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,反应时间 90 min,磷酸 0.5% (质量分数),酯化条件同上。醚化阶段反应温度对反应的影响如表 3。

从表 3 数据可知,随着醚化阶段反应温度的上

表 3 醚化温度对反应的影响

Tab.3 Influence of etherification temperature on the reaction

温度/ ℃	羟值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	高低温 次数
150	273	1.73	141	10
155	242	1.89	145	18
160	223	2.00	152	15
165	205	3.51	156	7

升,羟值下降。皂化值在标准范围内波动。这是因为反应温度提高,加大了山梨醇失水程度,因而降低了羟值,而温度过高,产物会产生一定的焦化,使得反应完成度降低。通过分析性能指标和乳胶基质的对比,当醚化温度为 155 ℃ 时,制成的 Arlacel C 性能较好,因此选择 155 ℃ 为该工艺条件的醚化反应温度。

2.2.4 醚化时间的影响

醚化反应时间也是影响山梨醇失水程度的重要因素。确定酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,醚化温度 155 ℃,磷酸 0.5% (质量分数),酯化条件不变。醚化阶段反应时间对反应的影响如表 4。

表 4 醚化时间对反应的影响

Tab.4 Influence of etherification time on the reaction

时间/ min	羟值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	高低温 次数
30	363	1.95	139	8
60	283	1.89	141	11
90	241	2.11	145	18
120	192	2.24	153	9

表 4 中,随着醚化反应时间的延长,产物羟值减少。这是由于延长反应时间会增加山梨醇失水程度,从而导致羟值降低。当时间增加到 120 min 时,各项参数虽然都符合标准,但制成的乳胶基质稳定性较差。从乳胶基质稳定性测试数据得知,当醚化反应时间为 90 min 时,得到的 Arlacel C 性能较好。

2.2.5 酯化催化剂用量对反应的影响

本试验以 NaOH 作为酯化催化剂^[8],考察了催化剂浓度对酯化反应的影响。

确定酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,磷酸(质量分数 0.5%)作为醚化催化剂,醚化温度 155 ℃,醚化时间 90 min,酯化条件不变。酯化催化剂用量对反应影响如表 5。

表 5 酯化催化剂用量对反应的影响

Tab.5 Influence of the amount of esterification catalyst on the reaction

催化剂 质量分数/ %	羟值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	高低温 次数
0.2	322	5.11	140	9
0.3	263	2.20	145	18
0.4	231	2.08	148	14

由表 5 中数据可以看出,当酯化催化剂用量增加时,产物羟值和酸值降低,皂化值变化幅度较小。这是由于在同等条件下,催化剂用量增加,加快了酯化反应的进行,酯化反应程度越完全。但当催化剂用量超过一定量时,制成的乳胶基质稳定性开始下降。结合试验和数据,当催化剂质量分数为 0.3% 时,制成的 Arlacel C 较好。

2.2.6 酯化反应时间对反应的影响

酯化反应时间决定了反应进行的充分程度。反应时间短,酯化反应进行得不彻底,产物中未反应的油酸较多,酸值较大,产品易出现分层等情况。

确定原料酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,磷酸(质量分数 0.5%)为醚化反应催化剂,醚化温度 155 ℃,时间 90 min;酯化温度 205 ℃,NaOH(质量分数 0.3%)作为酯化催化剂。酯化阶段反应时间对反应的影响如表 6。

表 6 酯化反应时间对反应的影响

Tab.6 Influence of esterification time on the reaction

时间/ h	羟值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	高低温 次数
3	285	7.10	143	9
4	253	2.05	146	19
5	232	1.84	156	12
6	198	1.52	157	8

由表 6 可知,随着酯化时间的延长,产物的酸值和羟值均降低,皂化值上升。时间短或者过长虽能使酸值基本符合产品标准,但是制成的乳胶基质储存稳定性较差。因此确定酯化反应时间为 4 h。

2.2.7 酯化温度对反应的影响

温度是影响化学反应的重要因素^[9]。由于 Arlacel C 的合成过程中存在副反应,过高的温度并不能使反应完全。所以,选择适当的温度也是制得优质 Arlacel C 的关键。

试验确定原料酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,磷酸为

醚化催化剂,质量分数 0.5%,醚化温度 155 ℃,醚化时间 90 min;NaOH(质量分数 0.3%)为酯化催化剂,酯化时间 4 h。酯化温度对反应的影响如表 7。

表 7 酯化温度对反应的影响

Tab.7 Influence of esterification temperature on the reaction

温度/ ℃	羟值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	酸值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	皂化值 (KOH)/ (mg·g ⁻¹)	高低温 次数
200	267	3.54	141	13
205	253	2.03	146	20
210	239	1.82	152	15
215	210	1.55	157	11

由表 7 可知,当反应温度逐渐提高时,产物的酸值和羟值逐渐降低,皂化值上升。在乳胶基质的稳定性测试中,温度为 205 ℃的 Arlacel C 所制成的乳胶基质高低温循环可达 20 次。因此酯化温度为 205 ℃时,制得的 Arlacel C 储存稳定性较好。

3 结论

1)合成 Arlacel C 的过程中,原料的酸醇比和山梨醇的失水程度对产物的参数以及储存稳定性有重要影响。

2)Arlacel C 的行业标准不能准确反映实际生产应用中产品的性能。乳化炸药用 Arlacel C 的应用性能的好坏需要以用其制备的乳胶基质的稳定性测试为准。

3)先醚化后酯化合成 Arlacel C 的较优工艺条件为:原料酸醇摩尔比为 1.0 : 1.7,醚化温度 155 ℃,醚化时间 90 min,醚化催化剂为磷酸,质量分数 0.5% (以山梨醇质量为基准),酯化催化剂为 NaOH,质量分数 0.3% (以原料总质量为基准),酯化温度 205 ℃,酯化时间 4 h。由此制得的 Arlacel C 制成乳胶基质后,高低温循环测试可达 20 次。

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 explosives [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[2] Stockburger G J, George J. Porcess for preparing sorbitan esters:US,4297290[P]. 1981-10-27.

[3] 朱建民,王春艳,王凤杰. 山梨醇失水反应及 Span-80 合成的研究[J]. 精细化工,1992,9(5-6):43-47.
Zhu Jianmin, Wang Chunyan, Wang Fengjie. Studies on the dehydration reaction of sorbitol and the synthesis of Span-80[J]. Fine Chemicals, 1992,9(5-6):43-47.

[4] 谢银宝,徐新生,杨锦宗,等. 失水山梨醇油酸酯合成反应动力学研究[J]. 日用化学工业,1995(6):1-7.

[5] 吕春绪,刘祖亮,倪欧琪. 工业炸药 [M]. 北京:兵器工业出版社,1994.

[6] 王荟慧. 可聚合性 Span80 的合成研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.
Wang Huihui. Study on preparation of Span80 which has polymerizable reactivity [D]. Nanjing: Nanjing Universty of Science and Technology, 2008.

[7] 毛连山,王加国,向昭旺,等. 优质失水山梨醇单硬脂酸酯的合成[J]. 化学工业与工程技术,2005,26(1):19-22.
Mao Lianshan, Wang Jiaguo, Xiang Zhaowang, et al. Synthesis of high quality of sorbitan monostearate [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2005, 26(1):19-22.

[8] 高昌文,殷雅婷. Span-80 的合成工艺研究[J]. 煤矿爆破,2013(3):28-31,34.
Gao Changwen, Yin Yating. Research on the synthesis technology of Span-80 [J]. Coal Mine Blasting, 2013(3):28-31,34.

[9] 董宇清. 山梨醇酐单油酸酯的合成及其乳化炸药的稳定性研究[D]. 长沙:中南大学,2005.

Synthesis of High Quality Sorbitan Sesquioleate

SONG Liqian, YE Zhiwen, XU Qian

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Synthesis of sorbitan sesquioleate was theoretically analyzed, and the effect of temperature, time, catalyst amount and other reaction conditions were investigated by variable method. The stability of emulsion matrix prepared by sorbitan sesquioleate was tested. Better conditions to synthesize sorbitan sesquioleate were obtained. Optimal reaction conditions are that: the etherification temperature is 155 ℃, the etherification time is 90 min, the etherification catalyst is phosphorous acid, and the mass ratio of catalyst is 0.5%; the esterification temperature is 205 ℃, the esterification time is 4 h, the esterification catalyst is NaOH, and the mass ratio of catalyst is 0.3%. The emulsion matrix prepared by sorbitan sesquioleate with optimal reaction conditions was tested by high and low temperature cycling, and the number of cycles will be up to 20.

[KEY WORDS] emulsifier; sorbitan sesquioleate; synthesis; quality; emulsion matrix; stability