

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.03.004

# 乳化剂聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的合成及其应用\*

彭迪 叶志文

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(PIBSA)、聚乙二醇(PEG)200为原料合成了可作为乳化炸药乳化剂的聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯。用红外光谱对产物进行结构表征;采用单因素变量法对影响反应的一系列条件(温度、催化剂、原料组成比例等)进行探索,确定合成聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的最佳工艺条件。结果表明,采用酯化温度为190℃、酯化时间6h、酯化催化剂2%(质量分数)NaHCO<sub>3</sub>为合成条件时,能够得到优良的聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯。该乳化剂的乳化力优于Span80,制备出的乳胶基质的热稳定性优于以Span80和T152作为乳化剂制备的乳胶基质。

**[关键词]** 乳化剂;聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯;乳胶基质;稳定性

**[分类号]** TD235.2<sup>+1</sup>

## Synthesis and Application of Polyisobutylene Succinic Polyethylene Glycol Ester

PENG Di, YE Zhiwen

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

**[ABSTRACT]** Polyisobutylene succinic anhydride (PIBSA) and polyethylene glycol (PEG) 200 were used as raw materials to synthesize polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester which could be used as emulsifier in emulsion explosives. The structure of the product was characterized by infrared spectroscopy. Single factor variable method was used to examine a series of conditions that affect the reaction, such as temperature, catalyst, composition ratio of raw materials and so on. The optimal process conditions for synthesizing polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester were determined. Results show that, when esterification temperature is 190℃, esterification time is 6 hours, and esterification catalyst is NaHCO<sub>3</sub> with a mass fraction of 2%, polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester in high quality can be obtained. The emulsifying power of this emulsifier is better than Span80, and the thermal stability of the prepared latex matrix is better than that of the latex matrix prepared with Span80 or T152.

**[KEYWORDS]** emulsifier; polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester; latex matrix; stability

## 引言

乳化炸药是一种含水硝酸铵炸药。它由无机氧化盐(硝酸铵)水溶液作为不连续相分散在连续有机燃料相中,通过乳化剂来增强乳液的稳定性<sup>[1-2]</sup>。乳化剂的种类、性能指标和含量对乳状液体系的质量、内部相颗粒的大小、稳定性和爆轰性能均有重要影响。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研究的关注点<sup>[3]</sup>。现如今,用于生产乳化炸药的乳化剂主要有以Span80为代表的低分子乳化剂和以T152为代表的高分子乳化剂。

这两种乳化剂在使用方面各有优缺点:低分子乳化剂因为含有较大的亲水基,所以较易乳化,但是稳定性较差<sup>[4]</sup>;高分子乳化剂制备出的乳化炸药虽然具有较高的稳定性,但需要较强的剪切力才能达到乳化效果,这在工业应用中很不方便<sup>[5]</sup>。

为了得到能够应用于乳化炸药的优良乳化剂,国内外许多学者都进行了研究。将聚异丁烯丁二酸酐(PIBSA)和醇胺<sup>[6]</sup>、聚甘油<sup>[7]</sup>、多元醇<sup>[8]</sup>等反应合成一系列高分子酯类乳化剂。同Span80和T152相比,PIBSA不仅含有羟基这种亲水基,还拥有亲油的聚异丁烯基团,这种乳化剂将Span80和T152的优点结合起来,使得在低剪切力下也能制备出稳定性

\* 收稿日期:2019-12-11

第一作者:彭迪(1996-),女,硕士研究生,研究方向为乳化炸药用表面活性剂。E-mail:704368551@qq.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

强的乳胶基质。虽然稳定性有所提高,但是,目前国内对聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的合成条件分析还不够全面,反应不完全,产物杂质较多。

本文中,对聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的合成工艺进行探索;采用单因素变量法对影响反应的一系列条件(温度、催化剂、原料组成比例等)进行探究;通过对合成的高分子乳化剂进行酸值、羟值、皂化值和乳化力数值的测试,确定了优良的合成条件,以此为依据,合成了具有优良性能的聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯。

## 1 试验部分

### 1.1 聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的合成

以 PIBSA 和聚乙二醇(PEG)200 作为原料,制备聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的反应方程式见图 1。

#### 1.1.1 温度对乳化剂性能的影响

真空条件下,在三口烧瓶内加入 PIBSA,控制搅拌速率为 350 r/min,升温至 140 ℃,按照一定的质量比  $m(\text{PIBSA}) : m(\text{PEG}200) = 4.0 : 1.0$  加入 PEG200,在 5 min 内加入完毕;同时,加入 2.0% (质量分数)  $\text{NaHCO}_3$  作为催化剂,将反应温度由 160 ℃ 逐步提高至 200 ℃,温度对反应的影响见表 1。

如表 1 所示,160 ~ 190 ℃ 的时候,温度的增加

表 1 不同反应温度下产物的酸值

Tab. 1 Acid values of products at different reaction temperatures

反应温度/ ℃	酸值(KOH)/(mg · g <sup>-1</sup> )			
	1 h	2 h	3 h	4 h
160	47.70	33.66	29.80	26.20
170	40.90	33.66	22.00	16.00
180	33.66	23.50	19.40	15.88
190	22.22	13.89	12.23	7.82
200	28.00	19.25	11.80	7.60

会使分子动能增加,分子的碰撞变得激烈,使反应进行得更加彻底,以此能够得到较低的酸值;但是在 190 ℃ 变化至 200 ℃ 时,分子运动的速度已经达到了一定程度,再增加温度也不会有太大的改变。因此,选取 190 ℃ 作为反应温度来制备乳化剂。

#### 1.1.2 催化剂含量对酯化反应和产物酸值的影响

反应温度为 190 ℃,加入不同含量的  $\text{NaHCO}_3$  作为催化剂,反应 6 h,酯化条件同 1.1.1,催化剂含量对乳化剂的性能影响如表 2 所示。

表 2 催化剂用量与产物性能的关系

Tab. 2 Relationship between catalyst dosage and product performance

$m(\text{NaHCO}_3) :$ $m(\text{PIBSA})$	酸值(KOH)/ (mg · g <sup>-1</sup> )	乳化力/ min
0.020 : 1.000	5.9	43
0.016 : 1.000	6.6	32
0.012 : 1.000	7.4	30
0.008 : 1.000	8.6	38
0.004 : 1.000	9.2	32

如表 2 所示,在催化剂质量逐渐增加之后,产物的酸值是降低的,乳化力是逐渐升高的。在催化剂与 PIBSA 的质量比为 0.004 : 1.000 的时候,由于催化剂内所含有的活性分子数目较少,且催化剂浓度较低,虽然能够降低酯化反应的反应时间,但是降低的幅度是有限的。随着催化剂含量的逐渐增加,会大大提高酯化反应的反应速率,使反应进行得更加完全。选取催化剂与 PIBSA 的质量比为 0.020 : 1.000 作为最佳反应条件。

#### 1.1.3 反应物的质量比对乳化剂的影响

确定反应温度为 190 ℃,  $\text{NaHCO}_3$  与 PIBSA 的质量比为 0.020 : 1.000,反应 6 h,酯化条件同 1.1.1,加入不同质量比的 PIBSA。反应物的质量比对乳化剂的性能影响如表 3。

如表 3 所示,乳化剂的羟值随着 PIBSA 质量的增加呈现出一个下降趋势。在反应物的质量比为

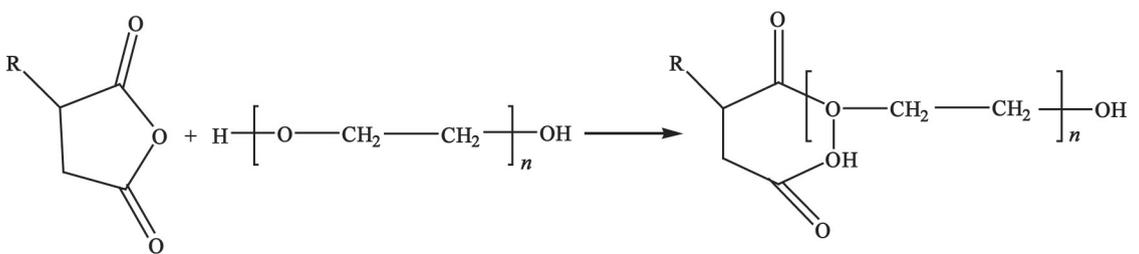


图 1 聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的合成方程式

Fig. 1 Synthetic equation of polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester

表 3 反应物的质量比对乳化剂性能的影响

Tab. 3 Effect of the mass ratio of reactants on the performance of emulsifiers

$m(\text{PIBSA}) :$ $m(\text{PEG 200})$	羟值(KOH)/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	酸值(KOH)/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	乳化力/ min
3.0 : 1.0	365.00	8.5	30
3.5 : 1.0	361.00	6.7	38
4.0 : 1.0	267.30	5.9	43
4.5 : 1.0	243.22	7.7	39
5.0 : 1.0	158.10	8.6	37

3.0 : 1.0 时,组合体系中含有较多 PEG200,PEG200 含有羟基,所以产物的羟值较大;随着 PIBSA 质量分数的增加,PEG200 同 PIBSA 发生反应,消耗 PEG200 的量会慢慢增多,此时羟基与酸酐发生反应,生成醇酯,消耗了羟基,使得反应产物的羟值下降。乳化剂的乳化力随着 PIBSA 质量分数的增加,乳化力先呈现出一个上升趋势,在反应物质量比为 4.0 : 1.0 时达到一个最大值,最大值为 43 min;之后,随着 PIBSA 质量分数的增加,乳化力呈现出下降趋势。原因可能为在质量比为 4.0 : 1.0 的时候,反应进行得比较完全,继续增加 PIBSA 的量,会增大空间位阻和立体效应,使得乳化剂的乳化力呈现出一个下降趋势。所以,选取 PIBSA 与 PEG200 的质量比为 4.0 : 1.0 作为反应酸醇比。

## 1.2 乳胶基质的制备

根据表 4 所列内容,在不锈钢杯中称取 2.0 g 制备所得的乳化剂和 4.3 g 复合蜡,在 100 °C 下加热搅拌,直至搅拌均匀;在烧杯中称取 77.7 g 硝酸铵和 6.0 g 硝酸钠,并加入 10.0 g 水,在 100 °C 下搅拌均匀,调节搅拌速度至 500 r/min,将烧杯中的物质缓慢加入到不锈钢杯中,待加料结束后,调节转速至 1 400 r/min,搅拌 5 min 之后得到乳胶基质。

表 4 乳胶基质的配方(质量分数)

Tab. 4 Formula of latex base (mass fraction)

硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	复合蜡	%
77.7	6.0	10.0	2.0	4.3	

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 图谱分析

图 2 和图 3 分别为 PIBSA 的红外光谱图和聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的红外光谱图。由图 2 可以

看出,1 851  $\text{cm}^{-1}$  是五元酸酐的不对称伸缩振动峰,1 782  $\text{cm}^{-1}$  是五元酸酐的对称伸缩振动峰,但是在图 3 中这两个峰消失了,说明发生了酸酐反应;在 3 440  $\text{cm}^{-1}$  出现了羟基的伸缩振动峰,1 731  $\text{cm}^{-1}$  出现了羰基的伸缩振动峰,说明生成了聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯。

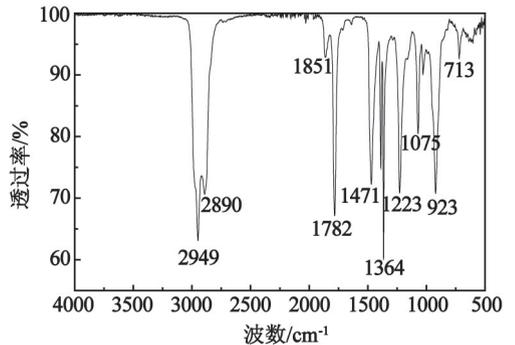


图 2 PIBSA 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of PIBSA

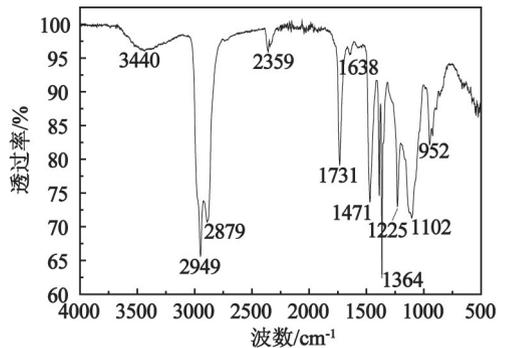


图 3 聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of polyisobutylene succinic polyethylene glycol ester

### 2.2 乳化力测试

把二甲苯作为油相溶剂,分别加入 Span80、T152 和制备出的聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯,配制成质量分数为 2% 的乳化剂的二甲苯溶液,取 6 mL 该溶液加入具塞量筒中,加入 4 mL 水,上下震荡 10 次,停 30 s,重复 3 次之后开始计时,记下析出 3 mL 二甲苯的时间,该时间就是测量乳化力的量度。

通过试验可得,聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯析出 3 mL 二甲苯所用时间为 43 min,Span80 析出 3 mL 二甲苯所用时间为 93 min,T152 析出 3 mL 二甲苯所用时间为 17 min,聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的乳化力介于 Span80 和 T152 之间,原因为聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯和 T152 都是高分子乳化剂,相比于 Span80 这种低分子乳化剂来说,需要较强的剪切力才能乳化完全,普通的晃动达不到要求;同时,聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯比 T152 更容易乳化,因

表5 乳胶基质的外观变化和电阻变化

Tab. 5 Changes of appearance and resistance of latex matrix

离心累积时间/h	聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯	T152	Span80
0.5	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$
1.0	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$
1.5	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$
2.0	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$	部分胶体导电
2.5	软且透明, $\Omega = \infty$	软且透明, $\Omega = \infty$	部分胶体导电
3.0	软且透明, $\Omega = \infty$	部分胶体导电	$\Omega = 0$
3.5	软且透明, $\Omega = \infty$	部分胶体导电	$\Omega = 0$

为含有羟基这种亲水基团,因此,与 T152 相比有更强的乳化能力。

### 2.3 乳胶基质稳定性测定

将 Span80、T152 和聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯作为乳化剂制备的 3 种乳胶基质分别装入 3 个离心管内,调节离心转速为 4 000 r/min,每隔 30 min 观察一次试样的外观并且测试电阻,结果见表 5。

通过表 5 可以看出,以 Span80 作为乳化剂制备的乳胶基质经过 2.0 h 后已经出现部分胶体导电、泛浊现象,3.0 h 时胶体颜色已经泛白;以 T152 作为乳化剂制备的乳胶基质经过 3.0 h 后,胶体出现泛浊现象,部分胶体导电;以聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯作为乳化剂制备的乳胶基质经过 3.5 h 后,胶体依然比较透明。这也能证明 3 种乳化剂中,聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的稳定性最好。

### 2.4 乳化炸药的热稳定性测试

采用差示扫描量热仪测试以聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯、Span80 及 T152 作为乳化剂制备的乳化炸药的热稳定性。试验条件:升温速率 7 °C/min; N<sub>2</sub> 保护;样品质量为 0.7 ~ 0.8 mg。

根据图 4 可以看出,以 Span80 作为乳化剂制备的乳胶基质分解温度为 270 °C,峰点温度为 284 °C;以 T152 作为乳化剂制备的乳胶基质分解温度为

279 °C,峰点温度为 285 °C;以聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯作为乳化剂制备的乳胶基质分解温度为 286 °C,峰点温度为 287 °C。这 3 种乳胶基质的分解温度和峰点温度都远远高于乳化温度,并且高于乳化炸药的使用温度,所以,这 3 种乳化剂都可以用于乳化炸药的制备,但是聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯具有最高的分解温度和峰点温度,这也说明了该乳化剂所制备出的乳化炸药热稳定性最好。

## 3 结论

1) 合成聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯的较优工艺条件为原料酸醇质量比为 4.0 : 1.0,酯化温度为 190 °C,酯化催化剂为 NaHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> 与 PIBSA 的质量比为 0.020 : 1.000,反应时间为 6 h。

2) 聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯这种高分子乳化剂析出 3 mL 二甲苯需要的时间低于 Span80 所用的时间,但是高于 T152 所用的时间。这说明,在 高分子乳化剂中,聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯具有良好的乳化性能。

3) 与 Span80 和 T152 相比,以聚异丁烯丁二酸聚乙二醇酯作为乳化剂制备的乳胶基质具有最高的分解温度和峰点温度,这也说明了该乳化剂所制备出的乳化炸药热稳定性最好。

## 参考文献

- [1] FOUDAZI R, QAVI S, MASALOVA I. et al. Physical chemistry of highly concentrated emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 220: 78-91.
- [2] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2008.  
WANG X G. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

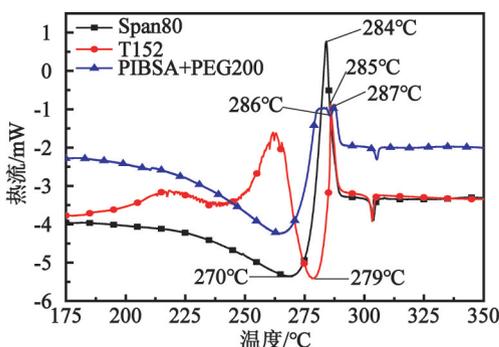


图4 3种乳胶基质的DSC图

Fig.4 DSC curves of three latex matrices

