

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.04.005

# 支链化结构高分子乳化剂的合成机理和应用\*

曾  松<sup>①</sup>  张  凯<sup>②</sup>

①四川中鼎爆破工程有限公司会理分公司(四川凉山,615112)

②甘肃和瑞石化科技有限公司(甘肃临夏,731601)

[摘  要]  针对聚异丁烯顺丁烯二酸酐(PIBSA)和醇胺类产品为原料氯化催化合成的支链化结构的新型高分子乳化剂(以下简称氯化法高分子乳化剂),进行了合成机理的研究、谱图分析和实验室储存性能的测试。该乳化剂制备的基质性能良好,添加量(质量分数)分别为1.5%和1.2%时,经过9个高低温循环,和进口高分子乳化剂添加量1.5%(质量分数)生产的基质析晶程度无差别。3组工业试验结果表明,氯化法高分子乳化剂(质量分数1.2%)生产的乳胶基质,初始爆速达3 787 m/s以上,与进口高分子乳化剂生产的乳胶基质性能相当;在矿山颠簸500 km和储存30 d的条件下,氯化法高分子乳化剂制备的乳胶基质性能衰减最小。因此,氯化法高分子乳化剂应用在现场混装乳化炸药中,可以降低乳化剂的添加量,从而达到降低成本的目的,也可以替代国外进口的高分子乳化剂,具有良好的爆破效果和储存性能。

[关键词]  支链化结构;乳化剂;聚异丁烯;乳胶基质

[分类号]  TD235.2<sup>+</sup>1

## Synthesis Mechanism and Application of a Branched Polymer Emulsifier

ZENG Song<sup>①</sup>, ZHANG Kai<sup>②</sup>

①Huili Branch, Sichuan Zhongding Blasting Engineering Co., Ltd. (Sichuan Liangshan, 615112)

②Gansu Hero Petrochemical Co., Ltd. (Gansu Linxia, 731601)

[ABSTRACT]  The new branched polymer emulsifier (chlorination polymer emulsifier) was synthesized from polyisobutylene succinic anhydride (PIBSA) and alcohol-amine catalyzed by chlorine gas. Through the study on synthesis mechanism, the analysis of spectrum and the test of storage performance in laboratory, it shows that the matrix performance of the emulsifier is good. With the addition amount (mass fraction) of 1.5% and 1.2% respectively, after altering high and low temperature successively for 9 cycles, the degree of matrix crystallization matches that of imported polymer emulsifier with additive amount (mass fraction) of 1.5%. In three groups of industrial tests, the initial detonation velocity of latex matrix produced by chlorination polymer emulsifier (mass fraction is 1.2%) is 3787m/s, meeting the performance requirements of emulsion explosive produced from imported polymer emulsifier. After transportation for 500 km in mine and subsequent storage for 30 days the latex matrix prepared by the chlorination polymer emulsifier has the least attenuation. Therefore, the application of chlorination polymer emulsifier latex matrix can reduce the amount of additives to achieve the purpose of reducing the cost, but also can replace the foreign imported polymer emulsifier. It has good blasting effect and stability in bulk emulsion explosives.

[KEYWORDS]  Branched chain structure; emulsifier; polyisobutene; latex matrix

### 引言

醇胺类乳化剂具有广阔的应用前景,在现场混装乳化炸药方面有较好的应用效果<sup>[1]</sup>。目前,国内

现场混装乳化炸药使用的高分子乳化剂以国外进口为主;国内部分厂家也有生产,大多以热加合法生产为主。

本文中,采用氯化法合成的高分子乳化剂,在现场混装乳化炸药中使用效果良好,该乳化剂生产的

\* 收稿日期:2020-05-06

第一作者:曾松(1968-),男,工程师,主要从事火工品生产工艺、工程爆破等方面的研究。E-mail:2895206183@qq.com

通信作者:张凯(1991-),男,工程师,主要从事乳化炸药、高分子材料等方面的研究。E-mail:929195995@qq.com

乳化炸药具有较好的稳定性和储存性能,可以满足现阶段的生产需求,并能达到进一步降低原材料成本的目的。

1 氯化法和热加合法合成聚异丁烯顺丁烯二酸酐(PIBSA)机理

1.1 氯化法

氯化法生产 PIBSA,采用低活性聚异丁烯(LPIB)与马来酸酐(MA),使用氯气作为催化剂。在一定温度下,氯气首先和聚异丁烯发生取代反应,生成氯化聚异丁烯;随后氯化聚异丁烯和 MA 反应,得到 PIBSA<sup>[2]</sup>。

1.2 热加合法

热加合法生产 PIBSA,采用高活性聚异丁烯(HPIB)与 MA 直接在高温(220~230℃)下进行加合反应,得到 PIBSA。

1.3 两种方法的区别

1.3.1 采用的聚异丁烯结构不同

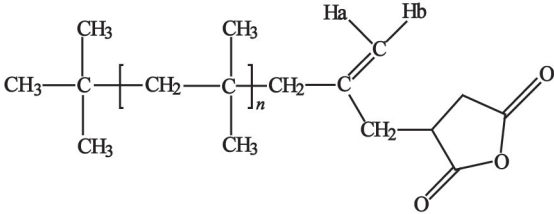
如图 1 所示,聚异丁烯组分基本存在 4 种结构:EXO(α 烯烃)和 ENDO(β 烯烃、β 烯烃异构体、四取代烯烃)。

在 HPIB 中,α 烯烃质量分数通常可以达到 85%,由于 α 烯烃的活性很好,所以不需要催化剂,直接将温度提高到 220~230℃,提供的热量就可以将 HPIB 的 α 烯烃双键打开,与 MA 进行加合反应生成 PIBSA;在 LPIB 中,主要组分是 β 烯烃和 β 烯烃异构体,需要的反应活化能比较高,必须通过氯气作为催化剂先进行取代反应,生成氯化烯烃,进一步与 MA 反应生成 PIBSA。

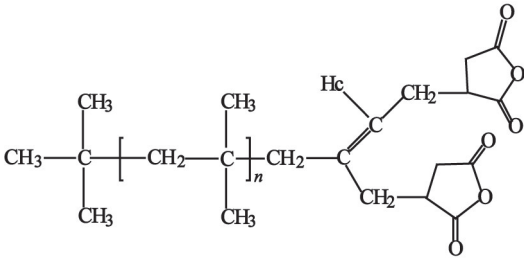
1.3.2 得到的 PIBSA 结构不同

由于聚异丁烯的组成结构不同和有机化学反应产物的复杂性,PIBSA 作为一种高分子聚合中间体,同样存在很多不同的结构,热加合法和氯化法生成

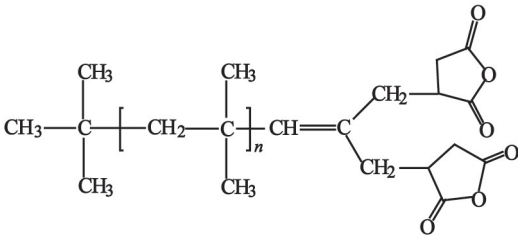
的 PIBSA 通常存在 4 种结构,见图 2。



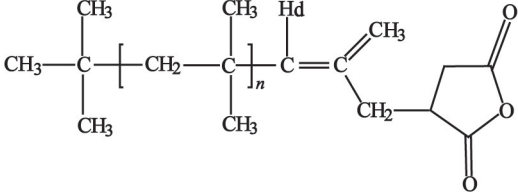
(a) 结构 I



(b) 结构 II



(c) 结构 III



(d) 结构 IV

图 2 PIBSA 的结构

Fig. 2 Structure of PIBSA

在图 2 的 4 种基本结构中,热加合法生产的 PIBSA 的主要结构为结构 IV 与结构 I,其余结构含

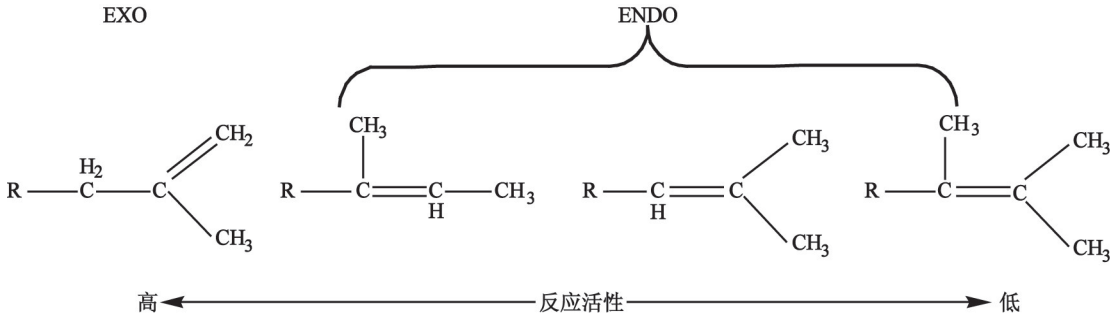


图 1 聚异丁烯组分结构

Fig. 1 Component structure of polyisobutylene

量非常小;而氯化法生产的 PIBSA 存在上述 4 种结构,根据反应条件的不同,结构 II 和结构 III 的质量分数可以达到 20% ~ 40% 左右,并且可以根据 MA 的加入量逐步增加。这种结构的不同是由于热加合法反应中, $\alpha$  烯烃进行了阿尔德烯 (Alder-ene) 加合反应,将双键转移到了  $\beta$  位置,反应因此终止;而氯化法中大量存在的是  $\beta$  烯烃,由于氯气的存在,进行狄尔斯-阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction),不断地将  $\beta$  位的双键打开,加合 MA,从而形成双酐甚至三酐 PIBSA。

众所周知,PIBSA 立体网状结构的存在,使得与胺反应得到的产品也存在立体网状结构,与水相结合就更加牢固,从而提高油包水结构的稳定性;因此氯化法生产的高分子乳化剂具有更好的乳化特性和稳定性<sup>[3]</sup>。影响炸药乳化剂的重要因素就是分子结构中羟基的含量。如果一个 PIBSA 能够提供更多的酸酐结构,那么就可以与更多的胺类反应,从而携带更多的羟基,使产品的亲水性能得到提高<sup>[4]</sup>;在乳化性能提高的同时,具有更好的储存稳定性。

1.4 PIBSA 结构的表征

实验室采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)<sup>[5]</sup> 和高分辨率核磁共振 (NMR) 技术分别对两种方法制成的 PIBSA 结构进行了表征。

试验样品中,热加合法 PBISA (1<sup>#</sup>): 锦州天合化工有限公司提供,数均相对分子质量为 1 398;氯化法 PBISA (2<sup>#</sup>): 甘肃和瑞石化科技有限公司提供,数均相对分子质量为 1 098 ~ 1 398。

主要试验仪器有: Nexus8700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司; BrukerAV600 高分辨率核磁共振仪 (溶剂为氘代氯仿),德国 Burker 公司。

1.4.1 红外谱图表征结果与讨论

图 3 中,2 926.42  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为甲基和亚甲基 C—H 键的伸缩振动;1 467.09  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为甲基及亚甲基 C—H 键的对称变形振动;1 389.28、1 366.34  $\text{cm}^{-1}$  处的中强吸收峰为偕二甲基叔丁基—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—结构的 C—H 键的剪切振动;1 230.40  $\text{cm}^{-1}$  处的强而尖锐的吸收峰为叔丁基的 C—C 键的骨架振动;923.64  $\text{cm}^{-1}$  处的尖锐中等吸收峰为偕二甲基 C—C 键的骨架弯曲振动,这些峰为聚异丁烯的特征吸收。除了聚异丁烯的特征峰外,在 1 790.27、1 071.01、1 867.14  $\text{cm}^{-1}$  处有新的吸收峰,1 790.27  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰来源于五元环羧酸上羰基 C=O 键的对称伸缩振动,1 071.01

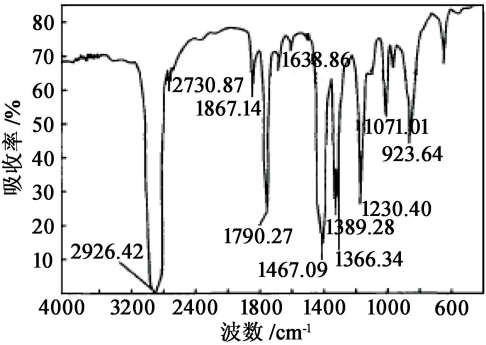


图 3 热加合法 PIBSA (1<sup>#</sup>) 的红外谱图  
Fig. 3 Infrared spectroscopy of PIBSA produced by heating synthesis

$\text{cm}^{-1}$  处的中等吸收峰为酸酐 C—O—C 键的伸缩振动,1 867.14  $\text{cm}^{-1}$  处的较弱吸收峰为五元环酸酐中 C=O 键的不对称伸缩振动。这 3 处吸收峰为五元酸酐的特征峰。除此之外,1 638.86  $\text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰为 C—C 键无共轭的双键伸缩振动,是  $\alpha$ -烯烃 C=C 键的特征吸收峰,2 730.87  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 =C—H 键的伸缩振动,表明试样为聚异丁烯和丁二酸酐结构。

试样由 HPLB 和 MA 反应制得。由红外谱图可知,两者进行的是 Alder-ene 加合反应。

图 4 中,2 951.91  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为甲基和亚甲基 C—H 键的伸缩振动;1 467.12  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为甲基及亚甲基 C—H 键的对称变形振动;1 388.85、1 366.34  $\text{cm}^{-1}$  处的中强吸收峰为偕二甲基叔丁基—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—结构的 C—H 键的剪切振动;1 230.76  $\text{cm}^{-1}$  处的强而尖锐的吸收峰为叔丁基的 C—C 键的骨架振动;926.40  $\text{cm}^{-1}$  处的尖锐中等吸收峰为偕二甲基 C—C 键的骨架弯曲振动,这些峰为聚异丁烯的特征吸收。除了聚异丁烯的特征峰外,在 1 782.66、1 083.87、1 849.62  $\text{cm}^{-1}$  处有新的吸收峰,1 782.66  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰来源于五元环

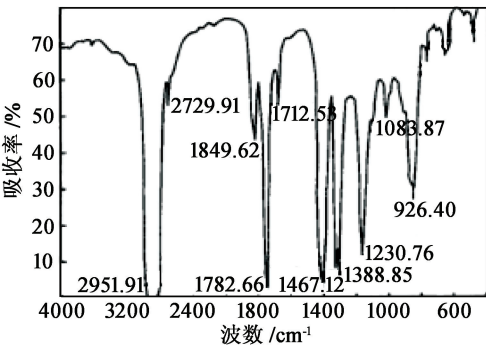


图 4 氯化法 PIBSA (2<sup>#</sup>) 的红外谱图  
Fig. 4 Infrared spectroscopy of PIBSA produced by chlorine gas catalysis

羧酸上羰基 C=O 键的对称伸缩振动,1 083.87  $\text{cm}^{-1}$  处的中等吸收峰为酸酐 C—O—C 键的伸缩振动,1 849.62  $\text{cm}^{-1}$  处的较弱吸收峰为五元环酸酐中 C=O 键的不对称伸缩振动。这 3 处吸收峰为五元酸酐的特征峰。2 729.91  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 =C—H 键的伸缩振动,1 030.76  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\beta$  烯烃=C—C 键的伸缩振动,表明试样为聚异丁烯和丁二酸酐结构。

试样由 LPIB 和 MA 反应制得。由红外谱图可知,两者进行的是 Diels-Alder 反应。

1.4.2 核磁共振表征结果与讨论

通过热加合法 PIBSA(1<sup>#</sup>)与氯化法 PIBSA(2<sup>#</sup>)的 NMR 谱图对比(图 5、图 6)可以知道,热加合法 PIBSA 中主要含有结构Ⅳ及结构Ⅰ的 PIBSA 单体,而氯化法 PIBSA 中 4 种单体的结构都存在。NMR 定量分析可以确定 PIBSA 上各种结构的近似含量,结果见表 1。

通过红外谱图及核磁共振的表征结果,可以知道氯化法 PIBSA 具有更加复杂的 PIBSA 结构和更多的双酐的结构,也更加有利于炸药乳化剂的生产 and 制备。

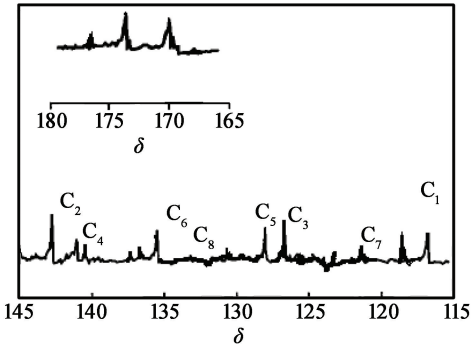


图 5 PIBSA(1<sup>#</sup>)的 NMR 谱图  
Fig. 5 NMR spectra of PIBSA(1<sup>#</sup>)

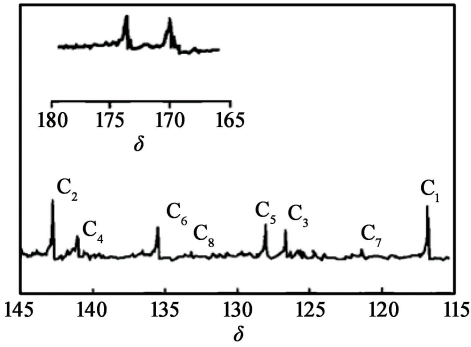


图 6 PIBSA(2<sup>#</sup>)的 NMR 谱图  
Fig. 6 NMR spectra of PIBSA(2<sup>#</sup>)

表 1 PIBSA 端基结构及含量  
Tab. 1 Terminal base structure and content of PIBSA

结构		质量分数/%	
		PIBSA(1 <sup>#</sup> )	PIBSA(2 <sup>#</sup> )
单取代聚异丁烯	结构Ⅰ	57.3	20.2
	结构Ⅳ	36.4	43.6
双取代聚异丁烯	结构Ⅱ	4.2	22.2
	结构Ⅲ	2.1	14.0

2 实验室储存性能的测试

2.1 乳化剂样品

高分子乳化剂 L(国外进口聚异丁烯马来酸酐醇胺酯类高分子乳化剂)、高分子乳化剂 E(国内热加合法聚异丁烯马来酸酐醇胺酯类高分子乳化剂)和高分子乳化剂 H(氯化法聚异丁烯马来酸酐醇胺酯类高分子乳化剂),指标如表 2 所示。

表 2 3 种高分子乳化剂相关指标

Tab. 2 Related index of three kinds of polymer emulsifiers

乳化剂	运动黏度 (100 ℃)/ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	酸值 (AN,KOH)/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	碱值 (TBN,KOH)/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
L	100 ~ 150	15 ~ 35	15 ~ 35
E	100 ~ 180		30 ~ 50
H	150 ~ 220	10 ~ 32	35 ~ 55

2.2 乳胶基质的制备

2.2.1 油相制备

称取适量的机油、柴油和乳化剂放在 250 mL 的烧杯中,加热温度控制在 60 ~ 65 ℃ 之间,搅拌 10 min 形成油相,备用。

2.2.2 水相制备

将适量的硝酸铵和水加入 250 mL 烧杯中,加热溶解,温度控制在 85 ~ 90 ℃ 之间,形成水相。

2.2.3 基质制备

将油相放置在搅拌装置下方,转速为 580 r/min,将水相缓慢加入油相中,再缓慢提高转速至 1 200 r/min,形成乳胶基质。配方如表 3。

由于氯化法高分子乳化剂 H 黏度略高,结构特殊,可适当调整油相配方,降低原材料成本。

2.3 高低温循环试验

高低温循环箱设定:高温 8 h,温度 50 ℃;低温 16 h,温度 -30 ℃。考察 4 组基质、9 个高低温循环



情况<sup>[6-7]</sup>,见表 4。

通过对基质进行高低温循环试验对比,可以初步判定,氯化法高分子乳化剂 H 显现出较好的储存稳定性,可以达到与进口高分子乳化剂 L 相同的性能;同时,使用氯化法高分子乳化剂 H,可以在油相配方上降低乳化剂的添加量,从而进一步达到降低原材料成本的目的。

表 3 4 种基质的配方(质量分数)

Tab.3 Formula of four kinds of matrix				
	%			
配方	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
乳化剂 L	1.5			
乳化剂 E		1.5		
乳化剂 H			1.5	1.2
柴油	2.0	2.0	2.0	2.3
机油	3.0	3.0	3.0	3.0
硝酸铵	76.5	76.5	76.5	76.5
水	17.0	17.0	17.0	17.0

表 4 高低温循环后基质状态比较

Tab.4 Comparison of matrix states in high and low temperature cycle test			
配方	3 个循环	6 个循环	9 个循环
	无	微量析晶	微量析晶
1 <sup>#</sup>			
	无	少量析晶	少量析晶
2 <sup>#</sup>			
	无	无	微量析晶
3 <sup>#</sup>			
	无	微量析晶	微量析晶
4 <sup>#</sup>			

3 现场应用试验

3.1 乳胶基质的性能测试

将 3 种乳化剂应用于工业生产中,配制 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、

4<sup>#</sup> 种乳胶基质,工艺参数为:水相温度 78 ~ 83 ℃, pH 值 3.5 ~ 4.5;油相温度 70 ~ 75 ℃;产能 4.5 ~ 5.0 t/h(一级泵压力 1.1 ~ 1.3 MPa);预乳转速 580 ~ 590 r/min。测试基质的性能参数。敏化剂使用的是亚硝酸钠水溶液,添加质量为基质的 1.5‰,3 组基质敏化发泡时间和密度如表 5。

表 5 敏化基质密度的变化

Tab.5 Changes of sensitized matrix density			
	g/cm <sup>3</sup>		
配方	敏化时间/min		
	10	30	150
1 <sup>#</sup>	1.346	1.317	1.080
2 <sup>#</sup>	1.339	1.264	1.040
4 <sup>#</sup>	1.307	1.259	1.060

3 组基质敏化试验后的爆速测定如表 6。其中,测定时间为生产后第 2 天。靶距均为 20 cm,采用 Ø50 mm PVC 管。

表 6 敏化后 3 组基质的性能对比

Tab.6 Performances of three groups of formula after sensitized		
配方	密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	爆速/(m · s <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	0.976	3 802
	0.979	3 795
2 <sup>#</sup>	0.962	3 724
	0.959	3 602
4 <sup>#</sup>	0.961	3 968
	1.004	3 787

通过表 6 可知,由氯化法高分子乳化剂 H 制备的乳胶基质性能与进口高分子乳化剂 L 生产的乳胶基质的性能相当。

3.2 乳胶基质的抗颠簸及储存性能测试<sup>[8-9]</sup>

采用 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 3 种配方各生产 4 t 基质,均留样放置在铁桶中,然后将桶卧放于皮卡车中开始路途颠簸试验,装置如图 7。



图 7 抗颠簸试验装置

Fig.7 Anti-turbulence device for matrix

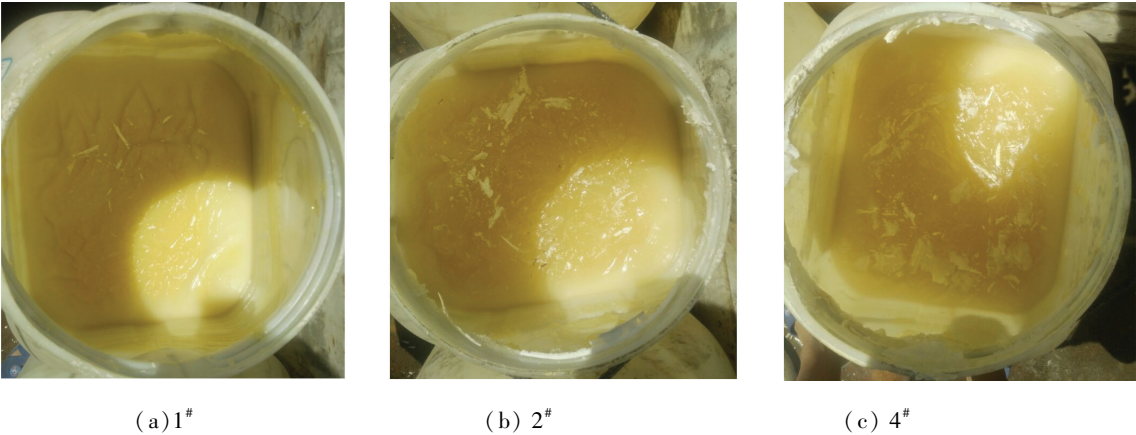


图 8 颠簸试验后基质外观

Fig. 8 Matrix appearance of turbulence test

颠簸装置运行约 8 d,颠簸距离达 500 km,然后将基质倒入塑料桶中静置 30 d,然后对 3 组基质样品进行外观对比,见图 8。

3 组配方的基质除表面出现轻微析晶,胶体正常,采用相同敏化条件进行敏化后,爆速检测数据如表 7。其中,靶距均为 20 cm,采用 $\varnothing 50$  mmPVC 管。

表 7 抗颠簸试验后 3 种基质的性能

Tab. 7 Performances of three matrix after turbulence test

配方	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	爆速/ $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
1 <sup>#</sup>	0. 93	3 658
	0. 90	3 604
2 <sup>#</sup>	0. 90	3 442
	0. 89	3 411
4 <sup>#</sup>	0. 90	3 692
	0. 94	3 653

试验表明,3 组配方生产的乳胶基质性能均有所衰减,但是采用氯化法高分子乳化剂 H 制备的乳胶基质衰减最小,可以达到与进口高分子乳化剂 L 产品相同的性能。

4 结论

1)通过合成机理分析和红外光谱以及核磁共振表征,说明氯化法制备的 PIBSA 产品具有更多的双酐结构;进一步通过实验室高低温循环试验,初步验证了氯化法高分子乳化剂产品的储存稳定性能达到与进口乳化剂产品相同的性能;

2)通过工业试验可以初步得出结论,采用氯化法高分子乳化剂 H 和热加合法高分子乳化剂 E 制备乳胶基质的初始性能均能达到进口高分子乳化剂

L 生产的乳胶基质相同的性能;继续进行颠簸 500 km 试验和 30 d 的储存稳定性能试验,3 种乳化剂生产的产品性能均有衰减;但氯化法高分子乳化剂 H 生产的乳胶基质性能衰减最小,优于热加合法高分子乳化剂 E 产品性能,同时可以达到进口高分子乳化剂 L 生产的乳胶基质同等的性能要求。

参 考 文 献

[1] 卢文川,孟昭禹,马军,等. 乳化剂和油相材料对现场混装乳化炸药基质稳定性的影响[J]. 爆破器材, 2019,48(6):7-13.  
LU W C, MENG Z Y, MA J, et al. Effect of emulsifier and oil on the stability of bulk emulsion explosive matrix [J]. Explosive Materials, 2019, 48(6):7-13.

[2] 沈海春,何欣扬. 氯化法生产乳化炸药用无灰分散剂的工艺控制[J]. 爆破器材, 2008, 37(3):14-16.  
SHEN H C, HE X Y. The technical control of the chlorination production of ashless dispersant for emulsion explosive[J]. Explosive Materials, 2008, 37(3):14-16.

[3] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.  
WANG X G. Emulsion explosive [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[4] 吕兆坤. 高分子醇胺乳化剂的合成及其对乳化炸药贮存稳定性的影响[D]. 南京:南京理工大学, 2014.  
LÜ Z K. The synthesis of polymeric alcohol-amine emulsifier and its effect on the storage stability of emulsion explosive[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.

[5] 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.

