

# Span 80 合成及其在乳化炸药中应用的研究进展

毛连山, 朱 凯

(南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

**摘要:**对 Span 80 的化学合成方法(主要包括一步法、二步法)和生物合成方法研究现状及基本原理进行了介绍,对使用不同方法所得的产品性能进行了比较,对其在乳化炸药中的应用进行了较全面的总结和评述。指出先醚化后酯化的二步法是提高 Span 80 质量的一种有效的方法,生物合成具有反应条件温和,有害副产物少,单酯含量较高等优点。

**关键词:**失水山梨醇单油酸酯;化学合成;生物合成;乳化炸药

中图分类号:TQ423.22

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0092-04

## Research progress in synthesis of Span 80 and its application in emulsion explosives

MAO Lian-shan, ZHU Kai

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** The research development and mechanism of chemical synthesis (by one-step and two-step) and biological synthesis of Span 80 are introduced, the properties of products produced by using the above methods are compared, and its application in emulsion explosives is reviewed in detail. It is pointed out that the two-step of etherification followed by esterification is a suitable synthetic method which can improve the quality of Span 80, and the biological method for synthesizing Span 80 has the advantages of mild reaction conditions, less by-products and higher content of monoesters.

**Key words:** sorbitan monooleate; chemical synthesis; biological synthesis; emulsion explosive

Span 80 是以失水山梨醇单油酸酯为主体的失水山梨醇油酸酯的混合物,是一种多元醇型非离子表面活性剂,亲水亲油平衡(HLB)值为 4.3,是一种优良的油包水型表面活性剂,具有较好的乳化、分散、渗透和增溶等特性<sup>[1]</sup>。Span 80 的应用比较广泛,在工业上可用于乳化炸药的乳化剂和分散剂(它与其他合成的或天然的表面活性剂复合使用对胶状乳化炸药的物化性能和爆轰性能有良好的促进作用),还可用作采矿、石油产品的防锈剂和助剂,纺织油剂,油漆分散剂,钛白粉生产的稳定剂,原油开采的压裂剂等<sup>[2]</sup>。由于其生产工艺不复杂,设备投资也不大,国内生产厂家不少,且有越来越多的趋势。但国内生产的 Span 80 质量差别很大,除了在色泽和透明度上表现出很大的差异外,在皂化值、羟值、酸值等技术指标方面,各厂的出厂标准也不相同,与行业标准相比,有的指标定得比较宽。近几年,改进 Span 80 质量的研究较多,大都筛选了合适的催化剂,主要是选择复合型的醚化催化剂,优化了醚化工艺条件,制得了色泽浅、透明度和流动性好、单酯含量高的产品,为提高我国 Span 80 的质量做出了贡

献<sup>[3]</sup>。在我国采矿工业露天矿和地下矿的开采中,乳化炸药用量很大,而其中用 Span 80 作为乳化剂的数量也较大。随着乳化炸药市场的竞争加剧,具有较长储存期和优良爆炸性能的乳化炸药必将在采矿工业得到更为广泛的应用。而优质 Span 80 乳化剂是制造优质乳化炸药的必用材料。本文对 Span 80 的研究现状及其在乳化炸药中的应用进展进行了详细的介绍。

## 1 Span 80 的合成研究现状

### 1.1 一步法合成

合成 Span 80 产品的研究始于 20 世纪初,但直到 1945 年才有美国 Atlas 公司(即现在的 I. C. I. Am 公司)的产品问世。Span 80 产品的牌号也随各国生产厂家的不同而不同,如美国 Emery 公司的 Zmsorb 系列、日本油脂(Taseto)有限公司的 Nisson nonlon P 系列、英国 Croda 公司的 Crill 系列、墨西哥 Polibasical S.A 公司的 Sorbac 系列等。我国在 20 世纪 50 年代末开始生产这类产品,采用传统的一步法碱催化工艺,即:将山梨醇和油酸混合,其中山梨醇与油酸摩

尔比为1:(1.8~2.0),添加质量分数为0.2%的氢氧化钠,加热到200~240℃并长时间保温。一步法虽然简单,但由于酯化反应进行时醚化反应也同时进行,往往出现酯化反应进行得较好,而醚化成环不足,这主要是因为:一步法所用的催化剂是碱,碱的醚化能力较弱<sup>[4]</sup>,使得Span 80分子中的内醚化(成环)程度低,因此生产过程中要加入较多的油酸与山梨醇的羟基反应,否则产品的羟值会较高,结果导致生产成本增加(油酸比山梨醇的价格高)。产品中直链山梨醇酯的含量较大,色泽深,流动性差,熔融状态下易浑浊,并且副产物多,内部规整性差,质量不稳定,档次低,绝大部分仅能作为工业品用于石油、采矿和纤维等工业中<sup>[5]</sup>。但也有资料报道<sup>[6-7]</sup>,如果能找到合适的复合型催化剂及最佳合成条件,也可制得色泽较浅的产品。

## 1.2 二步法合成

二步法合成即醚化和酯化分开进行,有2种方法:先酯化后醚化法[在碱性催化剂存在下使山梨醇与油酸发生酯化反应,当酸值(本文中的酸值及皂化值均指以KOH溶液滴定)小于10时,再加入酸性催化剂使之成酐]和先醚化后酯化法(在酸性催化剂存在下使山梨醇脱水成酐,然后在碱性催化剂作用下与脂肪酸进行酯化反应),有关后一种方法的研究较多。1978年,Szabo等<sup>[8]</sup>采用了山梨醇先失水醚化、然后再与脂肪酸进行酯化的二步法;1981年美国学者<sup>[9]</sup>采用与上述类似的办法,其反应也是分2步进行,但所用的催化剂有所不同。国内从20世纪80年代末开始,合成工艺也已采用先醚化后酯化的二步法,该法反应条件温和,杂质少,产品颜色较浅,但此法工艺复杂,并且醚化的脱水度很难控制,容易造成产品的羟值不稳定,而且山梨醇易胶化<sup>[10]</sup>。不同的反应体系对反应过程影响很大,其主要影响因素是原材料的质量、催化剂的种类、反应温度的控制、工艺过程等。研究表明<sup>[11]</sup>,形成和保护合理的亲水基结构与数量是制备结构合理、性能优良的Span 80产品的技术关键。合成工艺中,需筛选得到合适的醚化催化剂,优化醚化工艺条件,制得色泽浅,透明度、内部规整性和流动性好,单酯含量高的产品<sup>[12]</sup>。

### 1.2.1 基本原理

二步法合成Span 80一般是先醚化后酯化,即山梨醇在催化剂存在下脱水醚化,生成失水山梨醇(主要是1,4-失水山梨醇),然后与油酸作用得到Span 80。由于多羟基反应存在选择性和反应随机性,其醚化反应和酯化反应产物都将是一个复杂的混合

物,包括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、失水山梨醇双油酸酯和失水山梨醇多油酸酯。

### 1.2.2 原料配比

二步法原料配比为山梨醇与油酸摩尔比为1:(1.3~1.6)。原料配比不同,尽管产品的酸值、皂化值和羟值3项指标没有太大差别,其组成分布也会不同,性能也会有所差异<sup>[5]</sup>。二步法生产工艺中,随着油酸与山梨醇摩尔比的降低,皂化值下降,羟值上升,当油酸与山梨醇摩尔比从1.75下降到1.00时,皂化值从160.7 mg/g下降到133.0 mg/g,羟值从150.1 mg/g上升到318.8 mg/g。当油酸与山梨醇摩尔比为1.45~1.50时,产物的各项指标达到国家标准<sup>[13]</sup>。

### 1.2.3 山梨醇的失水度

当Span 80产品的山梨醇失水度为1.2~1.5时,也即1 mol山梨醇具有1.2~1.5 mol环时,具有最佳的实用性能。二步法醚化催化剂是酸,随着其酸性强弱的不同,醚化能力也不同,要达到相同的醚化程度,时间应有所不同。研究表明<sup>[13]</sup>,随着醚化失水度的增加,羟值逐渐下降,皂化值比较稳定,当醚化失水度从1.0变化到1.7时,羟值从250.9 mg/g下降到118.7 mg/g,皂化值为150.6~153.9 mg/g,变化不大,这说明失水度决定了产物的羟值。产物的黏度与羟值有很大的关系,当醚化失水度从1.0增加到1.7时,产物的黏度从1.750 Pa·s下降到0.890 Pa·s。这是因为山梨醇失水度大,羟基含量少,油脂基相对含量增多,分子间氢键力减弱,分子疏松程度增大,从而使黏度下降。理想的失水山梨醇羟值应为1 150~1 400 mg/g,脱水时间一般为180 min左右,具体时间根据醚化阶段的羟值测定得到<sup>[14]</sup>。如果醚化阶段失水过度,容易造成酯化程度不足,若酯化完全而失水不足,就会过多地生成山梨醇单酯、双酯、三酯,产品中杂质含量增多,产品易固化出现混浊和分层现象,产品组成分布不合理,产品的三项指标、使用性能和外观、流动性均不符合要求。

### 1.2.4 催化剂和催化剂浓度

二步法工艺的醚化阶段和酯化阶段所用催化剂不同。醚化阶段采用的催化剂在国内外研究最为活跃,有 $H_3PO_4$ 、 $KH_2PO_4$ 、NaOH、对甲苯磺酸、硫酸、氧化锌、固体酸等<sup>[7,11,15]</sup>。强酸性催化剂可使山梨醇失水过度而导致酯化程度不足,而碱性催化剂催化得到的产物中,山梨醇失水度过低,成环的山梨醇酯含量过低。磺酸型催化剂浓度对山梨醇失水反应影

响很大,催化剂的浓度越高,山梨醇失水程度愈大,羟值愈低,其质量分数以 0.9% ~ 1.1% 为宜。严格控制催化剂的使用浓度和醚化时间是合成指定羟值的失水山梨醇的技术关键。王建武等<sup>[10]</sup>在 1991 年申请的国家“八五”计划中对醚化复合催化剂作为重点攻关,筛选出商品名为 JW-6 的复合催化剂。倪永全等<sup>[4]</sup>选择的是商品名为 Kc 的催化剂。朱建民<sup>[11]</sup>选择的醚化催化剂是 ZD-II 型多组分催化剂。张淑芬等<sup>[16]</sup>用的醚化催化剂是固体酸,失水山梨醇的产物主要是 1,4,3,6-二失水山梨醇。而且不同的醚化催化剂对产品的色泽有较大的影响,因此有研究建议醚化催化剂应选用具有抗氧性的酸性物质。酯化阶段的催化剂可以是 NaOH、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、硬脂酸锌、锌粉、氧化锌、脂肪酶等,考虑到成本等原因,工业上一般采用片碱、NaHCO<sub>3</sub> 等,采用 NaHCO<sub>3</sub> 时质量分数一般以 0.9% ~ 1.0% 为佳。

#### 1.2.5 合成温度和反应体系的环境

两步法合成工艺中的温度控制是合成优质 Span 80 的又一个关键,这是因为温度太高,产品焦化积碳现象严重;温度太低,反应不能充分进行,反应时间太长,对生产不利。温度控制包括:山梨醇的物料加热阶段,温度在 80℃ 左右;山梨醇的分子间脱水阶段,温度一般在 100℃ 左右;山梨醇分子内的脱水阶段,温度一般在 120 ~ 175℃,该阶段随着温度的升高,产品羟值逐渐降低,色泽加深,最佳反应温度在 140 ~ 150℃<sup>[13]</sup>。不同的醚化催化剂应选择不同的醚化温度,酸性较强的醚化催化剂应在较低的温度下醚化,酸性较弱的醚化催化剂应在较高的温度下醚化,这样才能保证产品的各项指标合格。酯化反应阶段,反应温度太低或太高会造成产物的酸值偏低或偏高,温度应控制在 180 ~ 210℃。

根据化学反应平衡原理,及时除掉生成的水有利于反应的进行,工艺要求利用抽真空带走反应生成的水。由于反应体系的温度较高,而反应体系的原料又容易被氧化,所以反应过程中应隔离空气而进行,较好的条件是在充氮气的密闭反应釜中进行。一般考虑到成本原因,工业上反应釜是在一定的真空度下进行,真空度越高越有利于水的脱除,但是真空度太高,会使得部分油酸随水流失,因此工业生产时真空度一般为 -0.08 MPa 左右<sup>[17]</sup>。

#### 1.2.6 色泽的处理

Span 80 着色的原因首先是原料山梨醇中的杂质还原糖在酸、碱和高温条件下发生复杂的氧化、缩

合和焦化碳化反应,而且油酸中双键的  $\alpha$  位上的氢在高温下易发生自由基氧化反应;其次是反应体系中的溶解氧是着色的外部原因<sup>[7]</sup>。可采取 2 个措施解决色泽上的问题:①借助二步法工艺的优点降低反应体系温度(相对一步法而言);②通过抽真空和加入具有抗氧化作用的失水剂等,有效减少体系被氧化的程度。反应过程中升温速率不能太快,否则反应物易焦化,积碳严重,影响色泽。

另外研究表明<sup>[18]</sup>,酯化反应后物料的冷却速度会使产物组成发生变化。产物缓慢冷却,单酯含量少,而多酯含量大。产物迅速冷却,可防止产物的歧化,提高产物中的单酯含量。

### 1.3 酶法合成

用于医药、化妆品和食品的 Span 80 乳化剂要求其颜色浅、杂质含量少,用化学方法合成的产品如没有进行后处理很难达到这样的要求。20 世纪 90 年代末,又出现了采用微生物脂肪酶催化剂的酶法催化生产新技术<sup>[19-21]</sup>,例如 Span 80 的优质产品采用高纯油酸在非水相中用脂肪酶与山梨醇反应合成,原料配比为失水山梨醇与高纯油酸(纯度为 98%)摩尔比为(1 ~ 3):1,脂肪酶为丹麦 NovoNordisk 公司生产的 LipozymeIM、Novozym435 和美国 Sigma 公司生产的 PPL(Porcine Pan creasLipase)。此方法具有高效性和特异性,反应条件温和(酯化反应温度在 60℃),节约能源,可致敏、致癌的有害副产物少等优点。其合成的产品经高效液相色谱(HPLC)法分析检验,其单酯含量是工业级产品的 2 倍,在 80% 左右,产品档次明显提高,达到世界先进水平。

### 1.4 3 种方法合成的产品比较

在 Span 80 的合成中,尽管产品的酸值、皂化值、羟值基本上在国家规定的范围内(国家标准:酸值为 5 ~ 8 mg/g,皂化值为 145 ~ 160 mg/g,羟值为 193 ~ 210 mg/g),但是不同的工艺会有不同的产品结构,其组成分布情况也有所不同,使用这 3 种不同的合成方法生产的产品各项指标和组成分布见表 1。

表 1 3 种不同方法合成产品指标的比较

| 产品及指标                  | 化学合成 <sup>[22]</sup> |        | 酶法合成 <sup>[19]</sup> |
|------------------------|----------------------|--------|----------------------|
|                        | 一步法                  | 二步法    |                      |
| 酸值/mg·g <sup>-1</sup>  | 3.20                 | 5.90   | 9.88                 |
| 皂化值/mg·g <sup>-1</sup> | 160.70               | 151.60 | 155.14               |
| 羟值/mg·g <sup>-1</sup>  | 191.10               | 218.80 | 202.20               |
| 酸转化率/%                 |                      |        | 94.00                |
| 色度/(Gardner 值)         | 13.00                | 6.00   | 7.00                 |
| 单酯质量分数/%               | 21.20                | 35.80  | 70.44                |

从表 1 数据可以看出,不同的工艺生产出的 Span 80 产品酸值、皂化值和羟值 3 项指标没有太大的差别,但是产品的颜色有很大的差别,而且组成分布也不同,其中单酯质量分数的差别很大。因此,Span 80 产品质量的关键不仅是传统的酸值、皂化值和羟值 3 项指标,而且主要看其组成分布情况和使用性能。

另外,为了赋予 Span 80 新的功能,陈正国等<sup>[23]</sup>探索了 Span 与丙烯酸酯的酯化,合成出了丙烯酰化的 Span 60 和 Span 80,这些合成产物不仅具有原来的优良性能,而且由于丙烯基的引入使其具有可聚性。笔者<sup>[24]</sup>以乙酸为溶剂,用柠檬酸对 Span 80 进行了改性,使得 Span 80 不仅具有乳化性能,同时具有抗氧化性能,并且其抗氧化效果超过了国外同类产品,这些探索对改良乳化剂材料是非常有益的。

## 2 Span 80 在乳化炸药中的应用

Span 80 是目前乳化炸药生产厂家普遍采用的乳化剂,是一种低分子质量的非离子型表面活性剂,其亲油基油溶性较好,较易乳化(对温度和剪切力的要求不高)。为了更好地将其用于炸药行业中,研究人员对其生产工艺进行了大量的改进研究<sup>[25-28]</sup>,但是,该表面活性剂分子定向排列于乳胶粒子的界面上,乳化剂的消耗量相对较高,特别是单酯含量较低时,完全乳化消耗的乳化剂的剂量更大。另外该乳化剂储存时间较短,稳定性不好,而且爆炸性能不理想,这主要是因为油相材料中的杂质(游离酸、不饱和烯酸等)和水相中的一些物质会加速 Span 80 分子中的双键氧化,导致乳化炸药完全失效<sup>[29]</sup>。聚异丁烯丁二酰亚胺是一种高分子乳化剂,具有高黏度特性<sup>[30]</sup>,同时该乳化剂具有框架结构和微乳化结构<sup>[31]</sup>,并且粒径间能形成立体阻隔膜<sup>[32]</sup>,保证了乳化液的稳定性。大量的研究表明<sup>[33-34]</sup>,将 Span 80 和聚异丁烯丁二酰亚胺配合使用在改善乳化及储存稳定性方面有重要的作用,在乳化炸药时 2 种乳化剂互为促进,改善乳化性能,同时复合乳化剂在截面膜上有“复合物”生成,膜的强度增加,紧密堆积容易实现,因而液珠就不会凝结,乳状液就更稳定,因此将 Span 80 和聚异丁烯丁二酰亚胺配合使用时,所需的乳化强度与 Span 80 大致相当,可满足低剪切强度乳化炸药合成工艺的要求,远远低于聚异丁烯丁二酰亚胺的剪切强度,保证乳化炸药安全生产,同时又具有聚异丁烯丁二酰亚胺合成的乳化炸药储存稳定性好的特点。

## 3 结语

Span 80 是一种很重要的乳化剂,关于它们的应用和开发国外研究十分活跃。我国对这种乳化剂的管理以及应用和开发显得不够重视,主要表现在产品质量控制不严,应用受到限制,生产工艺、质量标准及产品的表征与国外有一定的差距。笔者认为,在消化国外的成功经验和先进工艺的基础上,我国应该不断完善 Span 80 的生产工艺,提高表征手段,从而缩短与国外产品的差距。

## 参考文献

- [1] 张万福. 食品乳化剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1993.
- [2] 彭顺金,张贵军,陈正国,等. Span 及 Tween 的组成、性能、表征与应用[J]. 表面活性剂工业,1998(3):12-16.
- [3] 陈又平. 用传统催化剂提高失水山梨醇单油酸酯的质量[J]. 表面活性剂工业,2000(1):17-25.
- [4] 倪永全,喻敏. 失水山梨醇单油酸酯质量改进的研究[J]. 日用化学工业,1996(2):1-8.
- [5] 谢银保,杨锦宗,张竹霞. 合成方法对 Span 产品的结构和组成的影响[J]. 精细化工,1996,13(2):1-4.
- [6] Stanislaw R, Szczesna E. The effect of catalysts on the synthesis of fatty acid esters of anhydrosorbitols (Spans)[J]. Tenside Detergents, 1985, 22(4):190-192.
- [7] 喻敏. 优质失水山梨醇单油酸酯的合成[D]. 无锡:无锡轻工大学,1995.
- [8] ICI Americas Inc(Wilmington, DE). Investigations on the new preparation possibilities of Span 80 and Tween 80[M]//Proc Conf Appl Chem, Unit Oper Processes. 3rd. 1977:487-491.
- [9] Stockburger, George J. Process for preparing sorbitan esters: US, 4297290[P]. 1981-10-27.
- [10] 王建武. 山梨醇酐脂肪酸酯的合成及其反应机理研究[J]. 表面活性剂工业,1992(2):20-24.
- [11] 朱建民. ZD-II 催化合成 Span-80 反应的研究[J]. 精细化工,1990,7(4/5):39-42.
- [12] 魏运祥. 失水木糖醇单油酸酯的制备[J]. 南京理工大学学报,1994,74(2):94-96.
- [13] 毛连山,王加国,向昭旺,等. 优质失水山梨醇单油酸酯的合成[J]. 化工时刊,2005,19(5):10-13.
- [14] 朱建民. 山梨醇失水反应及 Span 合成的研究[J]. 精细化工,1992,9(5/6):43-46.
- [15] 陆明. 制备失水山梨醇单油酸酯的选择性酯化反应[J]. 化学通报,2002,65(3):1-3.
- [16] 张淑芬,杨锦宗. 有机中间体合成中的新试剂、新方法、新技术和新工艺卤素化合物[J]. 精细与专用化学品,1999,7(14):15-18.
- [17] 崔秀琴,魏秀珍. Span-80 合成方法的改进[J]. 天津化工,1997(2):22-23.
- [18] 倪永全,喻敏. 失水山梨醇单(叁)油酸酯的结构分析[J]. 无锡轻工大学学报,1997,16(2):63-66.

(下转第 99 页)

- fiber diffraction[J]. *Am Chem Soc*, 2003, 125 (47): 14300 - 14306.
- [11] Matthews J F, Skopec C E, Mason P E, *et al.* Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I  $\beta$ [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(1): 138 - 152.
- [12] Grzegorz G, Oliwia Z-S, Wiesław P, *et al.* X-ray and  $^{13}\text{C}$  CP MAS investigations of structure of two genistein derivate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 694(1/2/3): 121 - 129.
- [13] Wolfgang G, Jozef K. Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(15): 2407 - 2413.
- [14] Grigoriev H, Chmielewski A G. Capabilities of X-ray methods in studies of processes of permeation through dense membranes[J]. *Membr Sci*, 1998, 142 (1): 87 - 95.
- [15] Muller M, Czihak C, Vogl G, *et al.* Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fiber by microbeam small-angle X-ray scattering[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(12): 3953 - 3957.
- [16] Muller M, Czihak C, Schober H, *et al.* All disordered regions of native cellulose show common low-frequency dynamics[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1834 - 1840.
- [17] Mazeau K, Heux L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures cellulose[J]. *Phys Chem B*, 2003, 107 (10): 2394 - 2404.
- [18] 李小芳, 丁恩勇, 黎国康, 等. 一种棒状纳米微晶纤维素的物性研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2001, 9(2): 29 - 36.
- [19] 黎国康, 丁恩勇, 李小芳, 等. 纳米晶体纤维素 II 的制备与表征研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2002, 10(2): 12 - 19.
- [20] Terech P, Chazeau L, Cavaille' J-Y. A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (6): 1872 - 1875.
- [21] Dong X M, Revol J F, Gray D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose[J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19 - 32.
- [22] Gousse C, Chanzy H, Exoffier G, *et al.* Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents[J]. *Polymer*, 2002, 43 (9): 2645 - 2651.
- [23] Araki J, Wada M, Kuga S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting[J]. *Langmuir*, 2001, 17 (1): 21 - 27.
- [24] Azizi S M A S, Alloin F, Sanchez J-Y, *et al.* Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (4): 1386 - 1393.
- [25] Favier V, Canova G R, Cavaille' J-Y, *et al.* Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers[J]. *Polym Adv Technol*, 1995, 6: 351 - 355.
- [26] Anglès M N, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: I. Structural analysis[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (22): 8344 - 8353.
- [27] Noshiki Y, Nishiyama Y, Wada M, *et al.* Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films[J]. *Appl Polym Sci*, 2002, 86(13): 3425 - 3429.
- [28] Helbert W, Cavaille' J-Y, Dufresne A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers Part I: Processing and mechanical behavior[J]. *Polym Compos*, 1996, 17(4): 604 - 611.
- [29] Chazeau L, Cavaille' J Y, Canova G, *et al.* Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers[J]. *Appl Polym Sci*, 1999, 71(11): 1797 - 1808.
- [30] Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, *et al.* New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in stactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(5): 2732 - 2739.
- [31] Azizi Samir M A S, Fannie A, Sanchez J-Y, *et al.* Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 4149 - 4157.
- [32] 丁恩勇, 王能. 表面改性的超细或纳米微晶纤维素及其制法: 中国, 03126825.0[P]. 2005 - 07 - 06.
- [33] 丁恩勇, 曾梅珍. 一种表面改性的纳米纤维素晶体及其制法: 中国, 02115281.0[P]. 2002 - 12 - 26.
- [34] Gopalan N K, Dufresne A, Gandini A, *et al.* Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites: 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1835 - 1842. ■
- (上接第 95 页)
- [19] 王栋, 徐岩, 章克昌, 等. 脂肪酶非水相转化失水山梨醇油酸酯[J]. *无锡轻工大学学报*, 1999, 18(2): 50 - 54.
- [20] 徐岩, 王栋. 非水相中脂肪酶转化失水山梨醇单油酸酯应用的研究[J]. *日用化学工业*, 2001(3): 50 - 52.
- [21] Sarney D B, Barnard M J. Enzymatic synthesis of sorbitan esters using a lowboiling-point azeotrope as a reaction solvent[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 54: 351 - 356.
- [22] 李永平. Span-80 合成工艺的改进[J]. *爆破器材*, 2002, 31(2): 29 - 32.
- [23] 陈正国, 彭顺金, 张贵军. 丙烯酸酯 Span 60 合成及性能的研究[J]. *日用化学工业*, 1998(5): 5 - 7.
- [24] 毛连山, 朱凯, 马丽. 失水山梨醇单油酸酯的柠檬酸改性研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2006, 27(1): 23 - 27.
- [25] 刘军, 简新春. 用于车制乳化炸药的 Span-80 合成工艺的改进及其应用[J]. *世界采矿快报*, 2000, 16(10/11): 358 - 359.
- [26] 李志文, 陈放, 盛明德, 等. 乳化炸药中斯盘-80 的研究[J]. *爆破器材*, 1997, 26(6): 6 - 8.
- [27] 李华龙. 提高 Span-80 乳化剂透光率的实践[J]. *爆破器材*, 2000, 29(2): 35 - 37.
- [28] 张才福, 刘军. Span-80 示性值对乳化炸药质量的影响[J]. *世界采矿快报*, 2000, 16(10/11): 360 - 361.
- [29] 徐国财, 郑正春. 高水相 W/O 型乳化膏体油膜稳定性的研究[J]. *应用化学*, 1998, 15(6): 83 - 86.
- [30] 舒清. 乳化剂结构与性能研究及其质量模型的建立[J]. *爆破器材*, 2002, 31(6): 5 - 6.
- [31] 吴龙祥. 丁二酰亚胺的乳化作用及应用[J]. *爆破器材*, 1990, 19 (5): 11 - 14.
- [32] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 435.
- [33] 迟波, 叶志文, 吕春绪. 乳化炸药中乳化剂发展的状况及趋势[J]. *有色金属*, 2003, 55(4): 32 - 34.
- [34] 张新海, 杨福春. 国外乳化炸药的发展状况及趋势[J]. *爆破器材*, 1994, 23(6): 12 - 16. ■