

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.02.008

乳胶基质微乳液低温快速发泡技术的研究^{*}

开俊俊 申卫峰 雷鹏灿 周军成
广东宏大爆破股份有限公司(广东广州,510623)

[摘 要] 通过制备以亚硝酸钠为内相,油相及表面活性剂为外相的微乳液,在低温和高温环境下对乳胶基质进行敏化。试验结果表明,在低温 25℃ 时,采用微乳液发泡技术在 12 min 内可以完成敏化,敏化后的基质密度为 1.09 g/cm³,并具备良好的爆轰性能,采用常规发泡技术在低温情况下 30 min 内无法完成敏化要求。在高温情况下,微乳液发泡技术在不需要酸催化的作用下,可以在 3 min 内达到理想的敏化效果,而常规发泡技术则需要在酸催化作用下,经过 15 min 才可以达到理想的敏化效果。

[关键词] 乳胶基质 化学敏化 微乳液 微反应器 低温 现场混装

[分类号] TD235.2⁺¹

从国内外应用情况看来,现场混装乳胶基质生产技术达到了联合国《关于危险货物运输的建议书——试验和标准手册》第五修订版试验系列 8 要求,可以按照氧化剂进行罐体运输^[1],解决了乳胶基质远程安全输送的问题,现场混装制药时大多采用化学敏化的方式,化学敏化时间与敏化时的温度有关,敏化的温度一般为 40~60℃,10~20min 内可以发泡,但如果在高寒地区或者乳胶基质经过长途运输后,基质温度在 40℃ 以下,则很难发泡。本文提出一种微乳液低温快速发泡技术来解决该问题。

1 微乳液低温快速发泡技术

1.1 微乳液低温快速发泡剂技术特点

微乳液是一种透明的分散体系,与一般乳化液不同,能自发形成连续介质中的非连续相的“假溶解”^[2-5],因此当形成微乳液时,水溶液形成了油相中的水合区域或小尺寸液滴,微乳液的液滴一般在 5~100nm 之间,比一般的乳液包含的液滴多 1000 倍^[6]。微乳液低温快速发泡剂的技术则是利用表面活性剂的活性,将亚硝酸钠水溶液分散到油相中,通过搅拌分散形成油包水型的微乳液,微乳液在乳胶基质中以超细物理形态分散,提供了更多的反应中心,故而在乳化炸药化学敏化时提供了大量的场所供亚硝酸盐与水相中的硝酸铵微反应,增大了反应效率^[7-10],即使在低于 40℃ 温度下,也能在 10~20 min 内完成敏化。其中,微乳液的油相含有饱和烃、不饱和烃、环烃或脂环烃、芳烃、矿物油等组分,或由这些物质的混合物组成,表面活性剂采用十六

烷基三甲胺、丁醇、表面活性改进剂混合而成。微乳液低温快速发泡剂制备过程在常温下完成,其组分配比如表 1 所示。

表 1 微乳液低温快速发泡剂配方

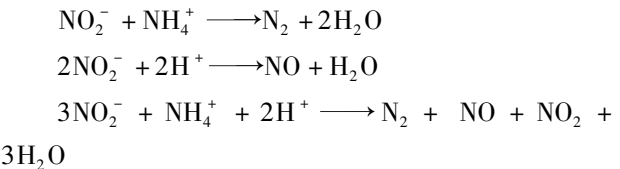
Tab. 1 The ingredients of microemulsion fast foaming agent at low temperature

					%
组成	油	表面活性剂	亚硝酸钠	水	
质量分数	30~40	10~14	6~10	40~50	

将油与表面活性剂混合形成油相,往油相中缓慢加入亚硝酸钠的水溶液,搅拌均匀,混合物由乳白色转变为透明的淡黄色微乳液。

1.2 微乳液发泡剂发泡机理

在微乳液敏化中,每个微乳液滴都可以看成一个“微反应器”,乳化基质中的游离的硝酸铵被微乳液分散到各个“微反应器”中,与微乳液中的 NaNO₂ 发生化学反应,完成敏化功能。其敏化机理如下:



1.3 与现有的化学敏化比较

目前,现场混装方式通常采用的化学敏化方式是亚硝酸盐加酸助剂,与乳胶基质混合。经过考察,发现目前这种敏化方式存在如下缺点:对敏化温度

^{*} 收稿日期: 2013-01-08
基金项目: 广州市科技计划项目(11G0067)
作者简介: 开俊俊(1981~),男,本科,工程师,主要从事民爆一体化技术研究。E-mail:kaijunjun@yahoo.com.cn

敏感,反应温度一般在 55°C 左右,发泡时间在 $10 \sim 20 \text{ min}$ 之间,但是在低于 40°C 时敏化较难进行;敏化剂在乳胶基质中混合均匀性较差,影响了乳化炸药中气泡的形成和分布,敏化剂多的地方易形成大气泡,或者在敏化剂集中的区域易聚集成大气泡,成为无效气泡。

使用微乳液敏化技术后使得敏化剂在乳胶基质中达到超细物理形态分散,所形成的小液滴平均尺寸在 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 之间,产生大量的纳米级的微反应区域,反应后形成的符合要求的敏化气泡,这些敏化气泡在微乳液中被连续相所间隔,不易产生积聚,从而改善了因为分散不均匀而产生的大气泡。

2 试验部分

按表 1 的配方配制微乳液发泡剂,油相选用柴油,加入到乳胶基质中的常规敏化剂与微乳液发泡剂所含的亚硝酸钠的质量相等。分别对低温及高温乳胶基质进行敏化,并与常规亚硝酸钠溶液的敏化剂敏化效果进行比较。经过检测炸药密度来判断敏化程度。

试验 1:取地面站现场生产的乳胶基质,室温下储存 2d 后,测得密度为 1.34 g/cm^3 ,基质温度为 25°C 。取乳化基质质量的 1.15% 微乳液与 25°C 乳胶基质相混合敏化(标记为 I);按照亚硝酸钠:水 = 11% : 89% 混合组成常规敏化剂,取乳化基质质量的 0.87% 的常规敏化剂与 25°C 乳化基质相混合敏化(标记为 II)。

试验 2:取地面站现场生产的乳胶基质,冷却至 55°C ,取乳胶基质质量的 1.15% 的微乳液与高温 55°C 乳胶基质混合敏化,微乳液中不加柠檬酸(标记为 III);在常规敏化剂中另外加入质量分数为 0.2% 柠檬酸催化,取乳胶基质质量的 0.88% 的常规敏化剂与 55°C 乳化基质混合敏化(标记为 IV)。

每隔一定的时间检测基质密度一次,按照密度随时间的变化关系绘制曲线图。如图 1、图 2 所示。

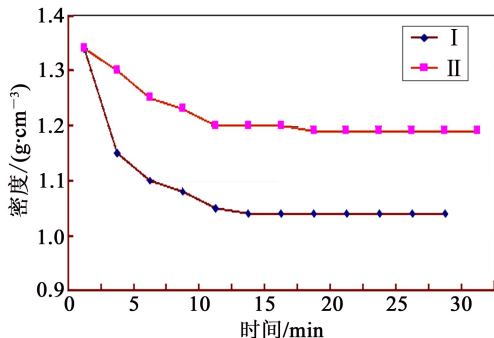


图 1 敏化温度 25°C 时密度随时间变化曲线

Fig. 1 The density and time curve of emulsion explosive sensitized at 25°C

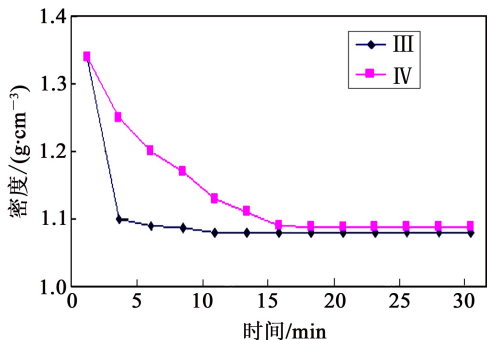


图 2 敏化温度 55°C 时密度随时间变化曲线

Fig. 2 The density and time curve of emulsion explosive sensitized at 55°C

3 结果与讨论

3.1 微乳液发泡技术对密度的影响

乳化炸药密度范围一般为 $1.00 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$,最佳性能范围为 $1.05 \sim 1.09 \text{ g/cm}^3$ 。低温 25°C 时,如图 1 所示,使用微乳液敏化(曲线 I),在 5min 后乳胶基质的密度达到了 1.13 g/cm^3 ,12min 后乳胶基质达到 1.09 g/cm^3 ,随着时间的增加,密度几乎不发生变化,说明微乳液敏化已经完成。而常规敏化(曲线 II)在 20min 后只达到 1.20 g/cm^3 ,随着时间的推移,乳胶基质的密度几乎不发生变化,无法达到要求的密度大小。说明在低温下,常规敏化方式受到温度的限制,在 30 min 内无法完成敏化要求。

由图 1 曲线的斜率,即敏化速率 $dv = \frac{dp}{dt}$,可以看出微乳液敏化曲线的斜率较大,说明敏化反应速度快,而采用常规敏化方式,曲线较为平坦,曲线斜率小,敏化速率小。

图 2 为高温 55°C 时,常规敏化剂中另外加入质量分数为 0.2% 柠檬酸催化(曲线 IV),改变体系的 pH 值,目的是为了增大常规敏化剂的反应速率,在 55°C 时,仍然需要 15 min,基质的密度才能够达到 1.10 g/cm^3 。使用微乳液发泡剂(曲线 III),不需要柠檬酸催化,在 3 min 内,乳胶基质的密度可达到 1.10 g/cm^3 。

由图 1 和图 2 可以看出,不论低温还是高温,微乳液的敏化速率总大于常规敏化剂,且微乳液发泡不需要酸催化。

3.2 微乳液发泡技术对炸药爆轰性能的影响

将试验 1、试验 2 敏化后的乳化基质,制成 $\varnothing 32 \text{ mm}$ 的药卷,测其爆炸性能,结果见表 2。可以看出,使用微乳液发泡技术不论是在低温还是高温的情况下,敏化后的乳化炸药符合国家标准。常规发泡技术在低温下敏化,较难获得理想的爆炸性能。而在高温情况下,常规发泡技术是可以达到理想效

表 2 爆炸性能
Tab. 2 The explosion properties

类别	项目	药体密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	爆速 / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距离/ cm	猛度/ mm
微乳液 发泡剂	试验 1 (25℃)	1. 09	4545	5	15. 0
	试验 2 (55℃)	1. 09	4464	5	14. 7
常规 发泡剂	试验 1 (25℃)	1. 20	3378	3	12. 3
	试验 2 (55℃)	1. 09	4348	5	14. 4

果的。

4 结论

微乳液所形成的小尺寸液滴可以看做是一个“微反应器”,为敏化反应提供了更多的反应中心,所形成的有效气泡分布均匀、稳定。微乳液发泡技术,具有低温下快速发泡功能,与整个乳化炸药体系充分相容。试验结果表明:在低温 25℃ 时,采用微乳液发泡技术在 12 min 内可以完成敏化,敏化后的基质密度为 1. 09 g/cm³,并具备良好的爆轰性能。采用常规发泡技术在低温情况下 30 min 内无法完成敏化要求。在高温情况下,微乳液发泡技术在不需 要酸催化的作用下,可以在 3 min 内达到理想的敏化效果,而常规发泡技术则需要在酸催化作用下,经过 15 min 才可以达到理想的敏化效果。

参 考 文 献

[1] 联合国. 关于危险货物运输的建议书——试验和标准手册[S]. 5 版. 纽约和日内瓦,2009.
United nations. Recommendations on the transport of dangerous goods manual of tests and criteria[S]. 5rd ed. New York and Geneva,2009.

[2] Shinoda K, Friberg S. Microemulsions : colloidal aspects [J]. Adv Colloid Interface Sci ,1975,4(4) :281-300.
[3] Stofer J O, Bone T. Polymerization in water-in-oil micro emulsion systems[J]. Polym Sci Polym Chem . 1980;18(8) :2641-2648.
[4] Danielsson L, Lindman B. The definition of microemulsion[J]. Colloids and Surfaces ,1981,3(4) :391-392.
[5] 沈钟,赵振国,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 3 版. 北京:化学工业出版社,2004 :419-518.
[6] 董松祥. 微乳化清洁柴油的配制及其性能研究[D]. 北京:中国石油大学,2010.
Dong Songxiang. Study on the preparation and performance of energy-saving and clean micro-emulsified diesel oil[D]. Beijing:China University of Petroleum,2010.
[7] 袁凯. 微乳化油的配制与性能研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
Yuan Kai. Studies on preparation and performance of micro emulsified oil [D]. Wuxi:Jiangnan University,2008.
[8] 陈文君,李干佐. 周国伟,等. 作为微反应器的微乳液体系研究进展[J]. 日用化学工业,2002,32(2) :57-60.
Chen Wenjun, Li Ganzuo, Zhou Guowei, et al. Progress of microemulsion system as microreactor[J]. Daily chemical industry,2002,32(2) :57-60.
[9] 秦承宽,柴金岭,陈景飞. 微乳液的研究及应用进展[J]. 山西化工. 2006,26(6) :21-25.
Qin Chengkuan, Chai Jinling, Chen Jingfei. Progress of the research and application of microemulsion [J]. Shanxi Chemical Industry. 2006,26(6) :21-25.
[10] 王笃政,王鹏,刘晓逾,等. 微乳化技术及应用进展[J]. 化工中间体,2011(9) :6-8.
Wang Duzheng, Wang Peng, Liu Xiaoyu, et al. Micro-emulsification technology and it's application development[J]. Chemical Intermediate,2011(9) . :6-8.

Research on the Low Temperature Rapid Foaming Technology of
Microemulsion for Emulsion Matrix

KAI Junjun, SHEN Weifeng, LEI Pengcan, ZHOU Juncheng
Guangdong Hongda Blasting Co. , Ltd. (Guangdong Guangzhou, 510623)

[ABSTRACT] Microemulsion was prepared by sodium nitrite as inner phase and the oil phase and the surfactant as outer phase, and was applied for emulsion matrix sensitization at low and high temperatures. The test results show that at the temperature of 25℃ , sensitization can be completed within 12 min by using the microemulsion foaming technology and a matrix density of 1. 09 g/cm³ can be reached with good detonation performance, but is incomplete by the employment of conventional foaming technology at a prolonged time of 30 min. At high temperature, the ideal sensitization can be accomplished within 3 min by using the microemulsion foaming technology without acid catalysis, but it takes more than 15 min when the conventional foaming technology is used with the acid catalyst.
[KEY WORDS] emulsion matrix, chemical sensitization, microemulsion, micro reactors, low temperature, site mixing