

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.03.005

耐低温乳化炸药的研究进展^{*}

周 立 李 清 杜宜莹 齐秀芳
西南科技大学国防科技学院(四川绵阳,621010)

[摘 要] 传统乳化炸药在低温下由于乳胶基质中氧化物溶解度降低、水相凝固、有机相变硬等原因,存在破乳析晶、结冻等现象,致使其爆炸性能降低,不能完全爆轰,甚至拒爆,影响高纬度地区低温条件下的工程爆破作业效果。综合近年来国内外对耐低温乳化炸药的研究,对乳化剂类型、油相材料、氧化剂水溶液的析晶点、敏化方式等影响乳化炸药耐低温性能的主要因素分别进行了概述及分析,综述了耐低温乳化炸药的研究进展。

[关键词] 乳化炸药;耐低温;乳化剂

[分类号] TD235.2⁺¹

Research Progress of Low Temperature-resistant Emulsion Explosives

ZHOU Li, LI Qing, DU Yiyang, QI Xiufang
School of National Defence Science & Technology, Southwest University
of Science and Technology(Sichuan Mianyang, 621010)

[ABSTRACT] Freezing and crystallization of traditional emulsion explosives can be observed due to the decreased solubility of oxidant in emulsion matrix, water coagulation and organic phase hardenings at low temperature. Those phenomena mentioned above may cause decreased explosive performances, incomplete detonation or even failure, which are in appropriate to the engineering blasting at high latitude areas with low temperature. Comprehensive studies were carried out on the low temperature-resistance emulsion explosives in recent years. The main raw material factors on the storage stability of emulsion explosives at low temperature, such as the type of emulsifier, oil phase materials, crystallization of oxidants solution, sensitization method, were analyzed. The research progress of low temperature-resistant emulsion explosives was also summarized.

[KEYWORDS] emulsion explosives; low temperature stability; emulsifier

引言

乳化炸药是借助乳化剂的作用,使氧化剂盐水溶液的微滴均匀分散在含有分散气泡等多孔物质的油相连续介质中,形成的一种油包水型的乳胶状炸药。在高纬度地区,如哈萨克斯坦以及我国北方大面积冰雪覆盖区域,进行工程爆破作业时,对乳化炸药的耐低温性能有较高的要求。

普通乳化炸药具有爆炸性能优良、抗水性能好等优点;但在爆破工程应用时,在高寒地区,特别是气温低于-20℃的地区,乳化炸药会出现爆轰性能衰减甚至拒爆的情况^[1-5]。因此,需要提高乳化炸药

的耐低温性能,使其在低温环境下能够保持高爆速、高爆压、抗压抗水、安全环保的稳定性能。北京矿冶研究总院在抗冻乳化炸药的研制与应用方面做出了不菲的成绩^[6]。

乳化炸药在低温条件下爆炸性能降低甚至失效,其原因在于,在较低的温度下,乳化炸药中乳胶基质发生破乳,氧化剂(主要是硝酸铵)发生析晶,药体结冻。针对乳化温度、乳化时间、搅拌速度、剪切强度等乳化工艺参数对乳化炸药稳定性的影响,宋锦泉等^[7]进行了比较深入的分析和探讨。

本文中,主要从配方对乳化炸药抗冻性的影响入手,分别从乳化剂的选取、油相材料、氧化剂水溶液的析晶点、敏化方式等方面进行概述。

^{*} 收稿日期:2016-10-19
基金项目:四川省大学生创新创业训练计划资助项目(201610619038);国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201610619009)
作者简介:周立(1994-),男,研究方向为特种能源技术与工程。E-mail: 1754313053@qq.com
通信作者:齐秀芳(1976-),女,讲师,研究方向为含能材料。E-mail: qf412@sina.com

1 乳化剂对乳化炸药耐低温性能的影响

乳化炸药中(无论水相还是油相)除了氧化剂及可燃剂外,还含有添加剂,如氧平衡调节剂、降低冰点剂、敏化剂、乳化促进剂及乳化剂等。乳化剂是乳化炸药的核心,直接影响乳化炸药的性能^[8]。乳化剂的一般用量为乳化炸药质量的 1.5%~2.5%,它的主要作用是降低体系的自由能,提高乳液滴界面膜的致密性及强度^[9-11],对乳化炸药的性能起决定性作用。

1.1 失水山梨糖醇单油酸酯(Span80)

制备乳化炸药 W/O 型乳胶基质通常采用的是 Span80 乳化剂。这是一种典型的小分子非离子表面活性剂,含有羟基和羧酸酯基,亲水性较好,易于乳化;同时,具备材料易得的优点,我国一般采取 Span80 作为乳化炸药的乳化剂。由于油酸基中的双键处有空隙,这样形成的界面膜不可能很密,并且油酸中的双键易氧化;另外,羧酸酯基在一定的酸性条件下可能发生水解而失效,致使以 Span80 为乳化剂制备的乳化炸药储存期不长。

1.2 高分子乳化剂

目前,国外已经开始采用第二类乳化剂,即高分子聚丁二酸酐衍生物类(T 类乳化剂)。高分子乳化剂含有羧基、羟基和酯基等极性基团。与 Span80 相比,高分子乳化剂一方面有较强的活性基团,可以与硝酸铵水溶液形成强大的相互作用;另一方面,大分子的亲油基团增强了乳液滴之间的排斥力,并且增强了乳胶基质的黏度,因此,提高了乳状液的稳定性。Zhang 等^[12]所作的聚异丁烯丁二酸酐衍生物(PIBSA)类表面活性剂对高浓 W/O 乳液的界面相互作用、流变学性质及稳定性的影响研究即证明了这一点。

叶志文等^[13]选择高稳定的聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂的亲油基(高活性的聚异丁烯基)和高极性的 Span80 的亲水基(羟基),两个基团之间通过内酯醇胺有机结合,合成了一类新型乳化剂(NH 乳化剂)。在保证易乳化性的同时,与 Span80 相比,用 NH 乳化剂制备的产品高低温储存期长,32 次高低温循环仍无变化,乳化效果较好。赵华平等^[14]制备了一种新型乳化炸药用高分子乳化剂,由聚烯烃、二羧酸或酸酐、多元醇、肼和稀释油制得,所述聚烯烃、二羧酸或酸酐、多元醇、肼的摩尔比为 1.0

: (1.0~2.0): (1.0~1.5): (0.4~0.6), 稀释油的质量为聚烯烃质量的 0.5~1.5 倍,并公开了制备方法。此高分子乳化剂尤其适用于低剪切乳化或混合乳化工艺制备乳胶基质。将制备的乳胶基质进行高低温循环试验(45℃ 储存 8 h、-30℃ 储存 16 h 为一个循环),经过 7 个循环,基质完好,无析晶破乳现象,有良好的耐低温性能。

但并不是所有高分子乳化剂比 Span80 的耐低温性能都好。申夏夏等^[15]分别以 Span80、T152(聚异丁烯丁二酰亚胺)为乳化剂制备乳胶基质和乳化炸药,在 -30℃ 条件下冷冻 10 d 后测定它们的析晶率,结果表明,用 T152 制备的乳化炸药冷冻后的析晶率是用 Span80 制备乳化炸药的 3.57 倍,前者的破乳程度高于后者。采用 Chem3D 软件的 MM2 分子动力学模块对 Span80 和 T152 分子进行 Molecular Dynamic 计算,结果显示: -30℃ 时, T152 分子失去立体结构,这可能是用 T152 制备的乳化炸药低温稳定性较差的主要原因。

另外,同 Span80、T152 乳化剂相比,应用聚异丁烯丁二酸醇胺^[16-17]、聚异丁烯丁二酸山梨醇酯^[18]为乳化剂,制备的乳化炸药具有更优异的爆炸性能及储存稳定性。

张志银等^[19]发明公布的一种耐低温乳化炸药是利用不含丁二酰亚胺基团、热稳定性好的酯类高分子乳化剂降低乳化基质感度,提高安全生产系数。该类乳化剂由 80%~90% (质量分数)的聚异丁烯基马来酸酐与 10%~20% (质量分数)的多羟基类化合物,在一定条件下反应制得^[20]。

1.3 复合乳化剂

以前述两类乳化剂为主发展起来的一些复合乳化剂,改善了单一乳化剂的一些缺陷。采用复合乳化剂,在混合膜和长碳氢链的作用下,乳化剂分子之间排列很紧密,并且油分子和长碳氢链的作用比较牢固,界面膜的厚度也较大,所以界面膜不易破裂,这对于提高油包水型乳化液的低温稳定性具有很大的影响。

张长奎等^[21]本着降低油水界面张力大小、提高界面膜强度以及介质黏度影响的原则,设计和制备了 KYS-1 乳化剂,并将生产的乳化炸药在 -22℃ 条件下冷冻 48 h 后进行试验,结果表明,炸药能稳定爆轰,其爆速为 4 524 m/s,明显高于乳化炸药企业质量标准规定的乳化炸药爆速大于 3 500 m/s 的指标。

殷雅婷等^[22]将 Span80 与高分子乳化剂按一定比例配制成复合乳化剂,制得的复合油相用于生产

乳化炸药。结果表明,该厂自制的 M 型复合乳化剂可制备出储存稳定性良好的乳化炸药。因此,复合乳化剂对于提高乳化炸药的稳定性作用明显优于单一乳化剂。

单艳玲^[23]研究了在复合油相材料中以高分子乳化剂与 Span80 为复合乳化剂,适量的卵磷脂为助乳剂,发现可以增强乳胶液膜的强度;高分子乳化剂质量分数为 12%、Span80 质量分数为 23%、卵磷脂质量分数为 3% 时制得的乳化炸药在高低温循环试验时电导率最低,稳定性最优。

Sanatkaran 等^[24]研究了聚异丁烯丁二酸酐衍生物类(PIBSA)表面活性剂分别与亲油性的 Span 类表面活性剂和亲水性的 Tween 类表面活性剂构成的二元表面活性剂对高浓乳液稳定性的影响,发现二元表面活性剂的协同作用是影响高浓乳液稳定性的关键因素,并且取决于助表面活性剂的结构。PIBSA 与 Tween 构成的协同体系可形成更稳定的微细液滴高浓乳液。

乳化剂的分子结构(即它的亲水、亲油基的结构)和性质决定着其乳化能力和所形成乳化液的稳定性。就高分子乳化剂而言,它的分子中,高分子量的长链烃基是维持 W/O 乳液稳定的关键因素。高分子乳化剂(如 PIBSA)分子中的长链烃基,在油相中自由舒展并与油相小分子紧密吸附,形成连续的坚韧的油膜,包裹在分散相(氧化剂水溶液)微粒的外表,这种大分子链段贯穿于数个乳胶微粒之间,互相交叉形成立体网状结构,对乳胶微粒形成立体保护作用,使其不易破乳,从而提高乳化炸药储存稳定性。但是链段过长的高分子乳化剂形成的乳化液立体构象坚固,柔性和变形性不足,在受到较强的剪切外力作用时易出现破乳。因此,需要选择链长适当并有一定立体结构的高分子乳化剂,才能得到高稳定性的乳化液。

研究表明,Span80 中酯化物含量越高,乳化炸药的储存稳定性越好。这是因为,乳化剂在界面上吸附时,定向排列成一种弯曲的界面膜,亲油基朝外,亲水基和亲油基分别与水相和油相的亲和能力越强,乳胶基质的稳定性越好。同时,由于乳化剂整个空间结构基本上是线性的,胶粒表面弯曲的结果导致油膜的外表面出现空隙,使其容易破裂,而亲油基的空间体积可弥补这一缺陷。另外,由于乳化炸药是一种高内相比的乳胶体系,油膜的厚度仅为其内径的几十分之一,乳化剂亲油基伸入油相的尺寸有限,因而酯化物含量增加(亲油基的数量增加),可提高乳化剂的亲油能力。因此,选用酯化物含量

较高的 Span80 乳化剂可增大乳化炸药稳定性。另外,在 Span80 分子中引入有一定立体结构的长链烷基,增加其与油相分子的作用,可进一步增强乳胶基质的稳定性。

不同类型乳化剂复配构成复合乳化剂,能够弥补单一乳化剂的不足,提高乳化性能。采用复合乳化剂可使单一乳化剂分子间排斥作用降低,使分子排列更紧密,形成定向排列的强度较大的复合界面膜,使乳化炸药储存稳定性成倍提高^[25]。

2 油相对炸药耐低温性能的影响

由于氧平衡的限制和保证一定的爆炸能力的要求,乳化炸药中的油相不足整个体系的 8%,在 W/O 型乳液中,油相材料作为连续相,参与构成具有一定强度、厚度和韧性的乳胶粒子界面膜,其性能对乳化炸药的抗冻性有重要影响。

2.1 单一油相的选取

缪志军等^[26]探讨了不同油相乳胶基质中硝酸铵的析晶情况,以石蜡、3#蜡、内蒙蜡、地蜡、华粤蜡为 5 种不同油相,使用 T152 和 Span80 2 种不同乳化剂,采用水溶法测量经高低温循环后的乳胶基质中硝酸铵的析晶量。结果表明,3#蜡制成的乳胶基质硝酸铵析晶量最小,石蜡次之,地蜡最大。各油相的黏度由大到小依次为 3#蜡、石蜡、地蜡。因此得出,在一定范围内,油相材料黏度越大,乳胶基质稳定性也越好,低温稳定性也越好,这对选择合适油相材料来生产乳化炸药有一定的参考价值^[27]。

2.2 复合油相的选取

复合油相材料的物化性质对乳化炸药的性能有着较大的影响。

刘玲秀等^[28]采用 $L_9(3^4)$ 正交试验法来验证 4 个因素(复合油相材料的黏度、酸值、针入度、熔点)在低、中、高 3 个水平上的不同搭配对乳化炸药性能的影响,试验证明,酸值低、黏度较高、针入度大的复合油相材料生产的乳化炸药的稳定性较好。因为乳化剂在一定的 pH 值条件下才能发挥作用,因此,酸值间接影响到乳化效果,进而影响到界面膜强度;油相黏度也影响界面膜强度;针入度高的油相材料,硬度低、韧性高,抗形变能力较强,有利于防止乳胶膜的破损^[29]。

杨杰等^[30]首先选用由蜡、油类和凡士林构成的复合油相,通过试验确定使用环烷基基础油调配的 13#机械油,以此作为解决抗冻的突破口,在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不凝固,黏度适中,它的加入增加了油膜的韧性和

强度,并且提高了基质黏度,有利于对敏化气泡的吸留和保持,提高敏化效果,从而提高乳化炸药低温条件下的稳定性。

张志银等^[19]发明的一种耐低温乳化炸药,其原料组成(质量分数):硝酸铵 60% ~ 75%、硝酸钠 10% ~ 15%、尿素 1% ~ 5%、油相材料 1% ~ 7%、乳化剂 0.7% ~ 1.3%、水 8% ~ 15%。其中,油相材料以减压蜡膏、石油蜡、蜡下油、聚合物等作为基础原料,辅以磷脂为添加剂,在氧化催化剂的条件下,通入空气反应得到含有羧基、酯基等极性基团的新油相。改性后的油相材料使乳化后膜的连续致密性得到加强,提高了低温储存稳定性,产品在 -40 ℃ 温度下,油膜不破裂,结构完整且不拒爆;同时减少了乳化剂的用量,节约成本。

侯传议等^[31]以 5# 蜡、58# 半精炼石蜡和三线油混熔配制的专用复合蜡,生产工艺简单,成本低,在低温下成膜性好,所制得的乳化炸药在低温下爆速稳定,是抗冻乳化炸药理想的油相材料。

2.3 在复合油相中添加抗冻剂

在保证乳化炸药爆炸性能前提下,在复合油相中适当加入抗冻剂可降低油相的凝固点。闫泉刚等^[32]选择了防冻机油、聚醚、聚己二酸乙二醇作为抗冻剂,按质量分数 5% 分别加入复合油相,制作的乳化炸药在 -25 ℃ 下存放 5 d,分别测试爆速、殉爆距离。试验结果表明:未添加抗冻剂的乳化炸药,其爆炸性能衰减较为厉害,以聚醚为抗冻剂的抗冻效果最好。

油相材料的组成对乳化液的稳定性有很大影响,因为界面膜的厚度和乳胶粒子的大小与乳化剂和油相材料的性质密切相关^[33]。选择适当的油相使炸药的黏度增加,能够阻止分散相的聚集和敏化气泡的散逸,有利于炸药的稳定^[34]。另外,在油相中适当加入抗冻剂可降低油相的凝固点,防止油相在低温条件下硬化,导致破乳析晶。在油相材料的选择过程中,必须注意油相材料之间的匹配及其与乳化剂的匹配,如果油相结构与乳化剂主链结构相近或相似,则两者就有较大的亲和力,所形成的界面膜的强度和致密程度必然增大,使乳化炸药稳定性增强。

这可从下列两个方面来考虑:

- 1) 油相材料含有某些极性有机物,能在界面上与溶于水的表面活性剂形成界面复合物或配合物,因而对乳化液的稳定性有利;
- 2) 受链长与黏度的影响,短链脂肪烃形成的乳化液总不如长链脂肪烃的乳化液稳定^[25]。

3 氧化剂水溶液析晶对乳化炸药耐低温性能的影响

氧化剂是炸药中的主要成分,是发生爆炸反应的主要含能物质。由于硝酸铵气态产物丰富、含氧量多、制造的乳化炸药威力大、感度适中,材料易得且较便宜,所以选取硝酸铵为主氧化剂。但在低温的条件下,硝酸铵的溶解度随温度的降低而降低,导致氧化剂在水相溶液中析晶,这是导致乳化炸药破乳失去爆炸性能的主要因素之一。

3.1 添加复合物

在硝酸铵水溶液中添加硝酸钠等其他氧化剂,形成复合氧化剂,能够降低水溶液析晶点,可使乳化炸药的低温储存稳定性提高。通过改变水相组成和含量来制备乳化炸药,并测定高低温循环后乳化炸药中硝酸铵的析出量,发现乳化炸药水相过饱和和无机盐溶液中,硝酸钠、尿素、氯化钾的加入降低了水相析晶点,使油包水结构更稳定,从而使乳化炸药破乳程度减小,低温稳定性更好^[35-38]。

尿素不仅可以降低硝酸铵水溶液的析晶点,同时也具有防冻剂功效。刘杰等^[39]分析了尿素对乳胶基质储存稳定性的影响,用电子显微镜照相取得油包水结构图像以及硝酸铵破乳后油包水结构破坏图像,选择高含水的现场混装乳胶基质作为研究对象。乳化炸药的配方为(质量分数):硝酸铵 74%,尿素 2%,水 17%,油相 5%,乳化剂 2%。在相同乳化条件下,尿素的存在抑制了硝酸铵的结晶,显著提高了乳胶基质的储存稳定性,从而提高了炸药的低温稳定性。

吴春来^[40]发现尿素的添加虽然会降低析晶点,但水相 pH 值也会随之增加,导致乳化炸药爆速急剧下降。含有尿素的水相储存超过 24 h, pH 值达到 6 以上,所制乳化炸药出现拒爆现象。他们结合试验与生产工艺改进,缩短尿素在水相中的存在时间,在装车前 30 min 调试析晶点及 pH 值并于 5 h 内用完该水相,消除了尿素对现场混装乳化炸药的负面影响,同时使之具有较高的爆炸性能。

3.2 添加表面活性剂

一般采取的是阴离子表面活性剂。表面活性剂的吸附作用可以抑制晶胚的形成,由于成核主要涉及晶胚的生长^[41],从而影响结晶行为;另一方面,这类表面活性剂能够与乳化剂形成混合物胶团,降低表面张力,增强乳化炸药的低温稳定性。

程秀莲等^[42]研究了表面活性剂对乳化炸药水相析晶点的影响。结果表明,阴离子表面活性剂可使乳化炸药水相(硝酸铵质量分数 85%、水质量分数 15%)的析晶点降低 9 ~ 10 ℃,壬基酚聚氧乙烯醚(NP10)可使其析晶点降低 7 ℃,十二烷基硫酸钠(K12)和 NP10 复配可使其析晶点降低 13 ℃。陆丽园等^[43]研究了表面活性剂和醇对乳化炸药水相析晶点的影响,结果表明,阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠和十二烷基硫酸钠对降低水相的析晶点有一定的作用,单独的醇对降低析晶点没有影响;乙二醇与阴离子表面活性剂协同作用可以有效降低析晶点。并初步探讨了表面活性剂降低析晶点的作用机理,认为是表面活性剂的吸附作用影响了结晶行为,从而降低了析晶点。王树涛^[44]研究了阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂对硝酸铵析晶点的影响。将阴离子表面活性剂按照不同基团分类,研究不同基团对硝酸铵析晶点的影响。研究表明,阴离子表面活性降低硝酸铵析晶点主要是亲水基的吸附作用,亲油基对硝酸铵析晶点也有一定的影响;K12 较佳用量(质量分数)为 0.08% ~ 0.10%;丙三醇与 K12 复配可以使硝酸铵的析晶点降低 8℃;阳离子表面活性剂中 NP10 可使硝酸铵的析晶点降低 7 ℃。

适量的十二烷基硫酸钠等表面活性剂和多元醇等极性有机物,在乳化液界面层中与乳化剂相互作用,形成复合物,可增加界面膜强度。这些极性添加物既含有亲水基,与硝酸铵溶液有强的吸附作用;又含有亲油基,与乳化剂的亲油基和油相紧密吸附、排列于界面相,进一步提高了界面膜的强度,使分散相液珠聚结时所受到的阻力增大,防止了油膜破裂,抑制了无机氧化剂盐的析晶,从而提高了乳化炸药的稳定性。

4 敏化方式对炸药耐低温性能的影响

敏化工艺的目的是引进微小气泡到乳化炸药的基质里,并使气泡按一定的大小和数量均匀分布,在一定的时间内维持稳定,防止气泡的聚集和逃逸^[45]。

敏化是乳化炸药生产过程中的重要环节之一,直接影响炸药的爆炸性能和储存稳定性。

吴红波等^[46]研究了物理敏化和化学敏化对乳化炸药耐低温性能的影响,用电测法测量两种乳化炸药在常温及低温下各自的爆速,用显微镜观察了两种乳化炸药的微观结构,并分别测量其析晶率。

结果表明,两种敏化方式在低温环境下都会降低乳化炸药的爆速。化学敏化气泡因表面自由能减小而自发聚集,使气泡尺寸太大而失效,且气泡内外压力差增大,大量有效气泡破碎、逃逸,使炸药最终拒爆。虽然物理敏化的乳化炸药析晶率更高,但珍珠岩强度大,不会因为挤压而破碎,也不会游离聚集,比较均匀地分布在乳化炸药中,从而确保低温下乳化炸药物理敏化的可靠性。虽然珍珠岩多孔性固体颗粒可增加分散相介质的表面黏度、提高其表面膜强度^[47],但因珍珠岩用量较大,影响其爆炸性能。王天明^[48]采用物理化学复合敏化的方式,将复合敏化炸药与化学敏化炸药的爆炸性能作比较,经过 8 个高低温循环试验出现破乳,试验结果得出:复合敏化的炸药比化学敏化的炸药猛度、爆速性能稳定,各项指标衰减速度较慢^[49]。

物理敏化一般是加入中空的玻璃微球或膨胀珍珠岩颗粒于乳胶基质中以实现敏化。玻璃微球敏化效果好,但价格昂贵。而采用膨胀珍珠岩为敏化剂,成本相对较低,但珍珠岩的微小碎屑为晶体的形成提供了晶核,致使析晶率增加^[50];并且膨胀珍珠岩具有亲油性,能吸附油相,孔隙较大且为开放型,影响乳化炸药的低温性能;同时膨胀珍珠岩存在一些缺点,导致乳化炸药的作功能力有所降低。因此,研究新型的物理敏化剂来改善这些不足很有必要。叶志文等^[51]研究了新型的 NL 有机微球,它具有平均粒径较小、微孔封闭、塑膜壳强度高等特点。通过研究有机微球的用量、敏化温度、混合方式对乳化炸药的密度调节能力和爆炸性能的影响规律可知,当 NL 添加量为乳胶基质质量的 0.35% 时,并以 1 : 2 质量比同水混合形成浆液,于 90 ~ 95 ℃ 敏化乳胶基质,具有优良的敏化效果,炸药储存期可达 1 年。

5 结论

1) 采用含有羧基、羟基和酯基等极性基团的高分子乳化剂或复合高分子乳化剂提高乳化界面膜的致密性及强度,可提高乳化炸药的耐低温性能;

2) 通过加入助表面活性剂和多元醇等极性有机物构建复合乳化膜,可增强界面膜的强度,提高乳化炸药的稳定性;

3) 采用复合油相或改性复合油相可增强油相材料与乳化剂的结合强度,从而增强乳化界面膜的致密性、强度、厚度和韧性,提高乳化炸药的低温稳定性;

4) 通过加入抗冻剂、采用复合氧化剂等方式可

抑制氧化剂的析晶,提高乳化炸药的抗冻性能;

5)采用耐压强度高的有机空心微球的物理敏化方式,可提高乳化炸药的耐低温性能。

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 X G. Emulsion explosives [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [2] 杨年华, 张志毅, 傅洪贤, 等. 青藏铁路冻土爆破开挖技术[J]. 中国铁道科学, 2005, 26(3): 11-15.
YANG N H, ZHANG Z Y, FU H X, et al. Blasting technique of exploiting frozen earth in Qinghai-Tibet Railway project[J]. China Railway Science, 2005, 26(3): 11-15.
- [3] 高嵩. 多年冻土爆破施工技术应用研究[D]. 成都:西南交通大学, 2006.
GAO S. Application research on construction technique in permafrost blasting [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2006.
- [4] 韩小平, 张泰华. 含能材料在低温条件下冲击压缩力学性能的实验研究[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(4): 343-349.
HAN X P, ZHANG T H. Experimental study of impact compressive properties of energetic materials[J]. Explosion and Shock Waves, 1995, 15(4): 343-349.
- [5] 顾毅成, 冯叔瑜. 高原冻土地区路堑爆破开挖施工的基本原则[J]. 中国铁道科学, 2001, 22(6): 95-99.
GU Y C, FENG S Y. Basic principles of railway-trench excavation by blasting in plateau frost soil zone[J]. China Railway Science, 2001, 22(6): 95-99.
- [6] 崔安娜, 任晓民, 康廷璋, 等. KDW 型抗严寒乳化炸药的研制与生产应用[J]. 有色金属(矿山部分), 1996(4): 37-42, 14.
CUI A N, REN X M, KANG T Z, et al. Development, production and application of KDW type anti freezing emulsion explosives [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 1996(4): 37-42, 14.
- [7] 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨[J]. 火炸药学报, 2002, 25(1): 36-40.
SONG J Q, WANG X G. Discussion on stability of emulsion explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, 25(1): 36-40.
- [8] 吕春绪. 乳化剂理论及其选择研究[J]. 爆破器材, 1995, 24(1): 1-6.
LÜ C X. A study of the theory and selection of emulsifying agent[J]. Explosive Materials, 1995, 24(1): 1-6.
- [9] MASALOVA I, FOUDAZI R, MALKIN A Y. The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 375(1): 76-86.
- [10] TSHILUMBU N N, FERG E E, MASALOVA I. Instability of highly concentrated emulsions with oversaturated dispersed phase. Role of a surfactant [J]. Colloid Journal, 2010, 72(4): 569-573.
- [11] 刁先鹏, 胡坤伦, 吴红波. 乳化剂含量对乳化炸药爆速的影响[J]. 淮南职业技术学院学报, 2011, 11(4): 24-26.
DIAO X P, HU K L, WU H B. Influences of emulsifier content on the detonation velocity of emulsion explosives [J]. Journal of Huainan Vocational & Technical College, 2011, 11(4): 24-26.
- [12] ZHANG K M, NI O Q. Effect of PIBSA-based surfactants on the interfacial interaction, rheology, and stability of highly concentrated water-in-oil emulsion [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015, 36(4): 556-562.
- [13] 叶志文, 吕春绪, 刘大斌. 新型高能乳化炸药的制备及性能[J]. 火炸药学报, 2011, 34(6): 41-44.
YE Z W, LÜ C X, LIU D B. Preparation and properties of new high strength emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(6): 41-44.
- [14] 赵华平, 董云, 贾紫永, 等. 新型乳化炸药用高分子乳化剂及其制备方法: CN10534846A [P]. 2016-02-24.
- [15] 申夏夏, 吴红波, 黄文尧, 等. Span-80 和 T-152 对乳化炸药低温稳定性的影响[J]. 工程爆破, 2015, 21(4): 20-23.
SHEN X X, WU H B, HUANG W Y, et al. The effects of Span-80 and T-152 on the stability of emulsion explosive at low temperatures [J]. Engineering Blasting, 2015, 21(4): 20-23.
- [16] 谢丽. 聚异丁烯丁二酸醇胺乳化剂的合成、性能及应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
XIE L. Study on the synthesis, performance and application of polyisobutylene succinic acid alkylol amine emulsifier [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [17] 程刘锁. 聚异丁烯丁二酸醇胺绿色合成及应用研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2014.
CHENG L S. Study on green synthesis and application of polyisobutylene succinic acid alkylol amine emulsifier [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [18] 颜小东. 聚异丁烯丁二酸山梨醇酯的合成及应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2015.

- YAN X D. Study on the synthesis and application of polyisobutylene succinic sorbitol ester [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [19] 张志银, 全辉, 姚春雷, 等. 一种耐低温乳化炸药: CN102464518A[P]. 2012-05-23.
- [20] 王鼎聪, 王德军, 唐林, 等. 一种用于乳化炸药的乳化剂及其制备方法: CN1158833[P]. 1997-09-10.
- [21] 张长奎, 全名巍, 陈巍, 等. KYS-1 乳化剂的研制[J]. 现代矿业, 2012, 28(2): 128-129.
- [22] 殷雅婷, 刘勇, 葛茜云. 复合乳化剂对乳化炸药稳定性的影响研究[J]. 广州化工, 2014(13): 32-34.
- YIN Y T, LIU Y, GE Q Y. Effect of emulsifier on the stability of emulsion explosives[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014(13): 32-34.
- [23] 单艳玲. 复合油相材料对乳化炸药稳定性的影响[J]. 云南化工, 2015(3): 21-23.
- SHAN Y L. Influence of composite oil phase material on the stability of emulsion explosives[J]. Yunnan Chemical Technology, 2015(3): 21-23.
- [24] SANATKARAN N, MASALOVA I, MALKIN A Y. Effect of surfactant on interfacial film and stability of highly concentrated emulsions stabilized by various binary surfactant mixtures[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2014, 461: 85-91.
- [25] 黄文尧, 颜事龙. 炸药化学与制造[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- HUANG W Y, YAN S L. Explosion chemistry and production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [26] 缪志军, 吴红波, 申夏夏, 等. 不同油相乳胶基质硝酸铵析晶量的实验研究[J]. 淮南职业技术学院学报, 2015, 15(6): 12-14.
- [27] 缪志军, 吴红波, 颜事龙, 等. 粘度对乳胶基质稳定性影响的实验研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2015, 35(4): 28-30.
- LIAO Z J, WU H B, YAN S L, et al. Experimental study on the effect of viscosity on emulsion matrix stability[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science), 2015, 35(4): 28-30.
- [28] 刘玲秀, 徐奔. 试析复合油相材料对乳化炸药性能的影响[J]. 化工设计通讯, 2016, 42(1): 51, 55.
- LIU L X, XU B. Analysis of the impact of the oil phase composite material properties of emulsion explosives[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2016, 42(1): 51, 55.
- [29] 褚万伟, 李志武, 张茂煜. 复合油相材料的物化性质对乳化炸药性能的影响[J]. 爆破器材, 2003, 32(2): 9-12.
- CHU W W, LI Z W, ZHANG M Y. The influence of physical chemistry characters of complex oil phase material on the performances of emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2003, 32(2): 9-12.
- [30] 杨杰, 祈茂富, 朱全环. 浅谈提高乳化炸药的抗冻性[J]. 煤矿爆破, 2011(3): 12-15.
- YANG J, QI M F, ZHU Q H. Discussion on improving the freezing resistance of emulsion explosives[J]. Coal Mine Blasting, 2011(3): 12-15.
- [31] 侯传议, 申夏夏, 王道阳, 等. 抗冻乳化炸药专用复合蜡的实验研究[J]. 煤矿爆破, 2013(3): 24-27.
- HOU C Y, SHEN X X, WANG D Y, et al. Experimental study on special compound wax for antifreezing emulsion explosive[J]. Coal Mine Blasting, 2013(3): 24-27.
- [32] 闫泉刚, 高春梅, 丁小峰, 等. 抗冻乳化炸药的研制[C]// 中国民用爆破器材学会年会. 2004.
- YAN Q G, GAO C M, DING X F, et al. Development of freeze-proof emulsion explosive[C]// Annual Conference of China Civil Explosive Materials Association. 2004.
- [33] 王进. 乳胶体系的稳定性及破乳方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [34] 梁复兴, 张玉宾. 井下爆破作业后有毒气体浓度超标的分析及对策[J]. 煤矿爆破, 2012(4): 20-25.
- LIANG F X, ZHANG Y B. Analysis on problem of toxic gas concentration exceeding the standard after underground blasting and the countermeasure[J]. Coal Mine Blasting, 2012(4): 20-25.
- [35] 徐尊, 吴红波, 缪志军, 等. 析晶点对乳化炸药稳定性的影响研究[J]. 广东化工, 2015, 42(8): 66, 60.
- XU Z, WU H B, LIAO Z J, et al. Effect of crystallization point on the stability of emulsion explosives[J]. Guangdong Chemical Engineering, 2015, 42(8): 66, 60.
- [36] 黄文忠, 陈江涛. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响[J]. 江西煤炭科技, 2010(3): 81-82.
- HUANG W Z, CHEN J T. Influence of crystallization point of water phase on stability of emulsion explosives[J]. Jiangxi Coal Science & Technology, 2010(3): 81-82.
- [37] 李冰. 乳化炸药的稳定性及其表征方法的研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2008.
- [38] 罗伟. 铁离子对乳化炸药热安全性的影响研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009.
- [39] 刘杰, 徐志祥, 孔煜. 乳化炸药稳定性及其破乳机理研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(6): 38-42.
- LIU J, XU Z X, KONG Y. Storage stability and demulsion mechanism of emulsion explosives[J]. Explosive

Materials, 2015, 44(6): 38-42.

[40] 吴春来. 尿素对乳化炸药水相的负面影响[J]. 采矿技术, 2016, 16(2): 94-96.
WU C L. The negative effect of urea on the aqueous phase of emulsion explosives [J]. Mining Technology, 2016, 16(2): 94-96.

[41] LIU X Y. Interfacial effect of molecules on nucleation kinetics [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(47):11550-11558.

[42] 程秀莲,王树涛,霸书红,等. 添加剂对乳化炸药水相析晶点影响的研究[J]. 粘接, 2014(6): 58-61.
CHENG X L, WANG S T, BA S H, et al. Influences of additives on crystallizing point of water-phase in emulsion explosive[J]. Adhesion, 2014(6): 58-61.

[43] 陆丽园, 钱月亮, 张东杰, 等. 表面活性剂降低水相析晶点的研究[J]. 煤矿爆破, 2011(4): 4-7.
LU L Y, QIAN Y L, ZHANG D J, et al. Study on reducing the crystallizing point of water-phase in emulsion explosive using surfactant [J]. Coal Mine Blasting, 2011(4): 4-7.

[44] 王树涛. 添加剂对乳化炸药稳定性的影响[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2015.
WANG S T. The effect of additives on the stability of emulsion explosive [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2015.

[45] 何楠. 一种新型乳化炸药物理敏化材料的研究[J]. 现代矿业, 2011(8): 26-28.
HE N. Research on physical sensitization materials of a new type of emulsion explosive [J]. Modern Mining, 2011(8): 26-28.

[46] 吴红波, 申夏夏, 王道阳, 等. 敏化方式对乳化炸药耐低温性能的影响[J]. 火炸药学报, 2014, 37(6): 58-61.
WU H B, SHEN X X, WANG D Y, et al. Effects of sensitizing methods on low temperature resistance of emulsion explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(6): 58-61.

[47] 王晓苏. 乳化炸药中敏化气泡定性的影响因素及提高稳定性的途径[J]. 世界采矿快报, 1996(16): 13-14.

[48] 王天明. 一种新型敏化方式在乳化炸药生产中的应用[J]. 军民两用技术与产品, 2015(8): 117.

[49] 王永,张结传. 乳化炸药新型高温物理敏化技术初步研究[J]. 现代矿业, 2011(8): 142-143.

[50] 叶志文. 光面爆破用低爆速膨化硝酸铵炸药的研制[J]. 矿冶工程, 2007, 27(5): 5-8.
YE Z W. Development of expanded ammonium nitrate explosives with low explosion velocity for smooth blasting [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(5): 5-8.

[51] 叶志文, 苏明阳. NL 有机微球对乳化炸药的敏化研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 23-25.
YE Z W, SU M Y. Study on sensitization of NL organic microspheres to emulsion explosive [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2): 23-25.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部