

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.05.002

油水相界面张力对乳化炸药性能的影响^{*}

陈 龙 吴 竞 崔珍珍 宋家良

中煤科工集团淮北爆破技术研究院有限公司(安徽淮北,235100)

[摘 要] 采用白金环法测定了乳化炸药复合油相与硝酸铵水溶液的界面张力,并研究了乳化剂质量分数、温度、分子结构和热值对油水相界面张力的影响以及界面张力对乳胶基质微观结构和储存稳定性的影响。结果表明,随着乳化剂质量分数的升高,界面张力先下降后保持恒定;随着温度升高,界面张力呈线性下降趋势;复合蜡组分的异构化烷烃含量越高,环状化合物越少,热值越低,油水相界面张力越低。随着界面张力和临界质量分数的降低,乳胶基质的粒径减小。乳胶基质的储存稳定性随着油相材料界面张力的降低而增强。

[关键词] 复合油相;界面张力;白金环法;临界质量分数;乳化炸药

[分类号] TQ641;TD235.2⁺¹

Effect of Oil-water Interfacial Tension on Properties of Emulsion Explosives

CHEN Long, WU Jing, CUI Zhenzhen, SONG Jialiang

Huaibei Blasting Technology Research Institute Co., Ltd., China Coal Technology Engineering Group
(Anhui Huaibei, 235100)

[ABSTRACT] Platinum loop method was applied to determine the interfacial tension between composite oil phase and ammonium nitrate aqueous solution in emulsion explosives. Influences of emulsifier mass fraction, temperature, molecular structure and calorific value on interfacial tension between oil and water were studied. Impacts of interfacial tension on microstructure and storage stability of emulsion matrix were also researched. The results show that the interfacial tension remains constant after falling with the increase of emulsifier mass fraction, and decreased linearly with the increase of temperature. Besides, interfacial tension between oil and water is lower when the isomerization alkane content of compound wax components is higher, cyclic compound is less and the calorific value is lower. Diameter of emulsion matrix decreases with the decrease of interfacial tension and mass fraction of critical micelle. Storage stability of emulsion matrix increases with the decrease of interfacial tension of oil phase.

[KEYWORDS] composite oil phase; interfacial tension; platinum loop method; mass fraction of critical micelle; emulsion explosive

引言

乳化炸药是一种采用乳化技术制备的油包水乳胶型抗水工业炸药,它的分散相是无机盐氧化剂的过饱和溶液,连续相是碳氢燃料组分。由于两相含量相差悬殊、水溶液的不饱和性以及水相高度分散形成的高比表面能,使得形成的乳状液是一种热力学不稳定体系^[1-3]。

乳化炸药体系的界面性质是乳化炸药稳定性的重要研究内容,直接关系到其生产、储存、运输和使

用过程的安全^[4]。到目前为止,对乳化炸药乳状液的基础理论研究数据的专著很少。这是由于乳化炸药特殊的乳状液体系组成复杂,难以做到系统研究。因此,研究乳化炸药体系中乳状液的界面性质,尤其是油相材料界面张力的性质,分析对界面张力有影响的各方面因素,获得相关的数据和结论,对丰富乳化炸药理论、指导乳化炸药的配方设计、改进生产工艺,具有重要的理论和实际意义^[5]。

本文中,通过测试乳化炸药油、水两相的界面张力和可燃材料的氧弹热值,考察了乳化炸药油水相材料界面张力的影响因素以及油水相材料界面张力

^{*} 收稿日期:2017-04-26

作者简介:陈龙(1988-),男,硕士,从事乳化炸药相关研究。E-mail: 501215152@qq.com

通信作者:宋家良(1962-),男,高级工程师,从事工业炸药相关研究。E-mail :1007648657@qq.com

对乳化炸药微观结构和性能的影响。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:界面张力仪;氧弹热量计;扫描电子显微镜。

试剂:复合蜡 A;Arkomon2020;失水山梨醇单油酸酯 (Span80);N,N'-双油酰基乙二胺二丙烯酸山梨醇酯 (Doeas);大豆磷脂;聚异丁烯丁二酰亚胺 (TI54)。

1.2 界面张力的测定

按比例称取各油相、水相组分,加热熔化保温。使用界面张力仪以白金环法测定油水相在设定温度下的界面张力。本文中涉及的油水相材料的界面张力均指乳化炸药油相材料与氧化剂水溶液之间的界面张力。

1.3 热值的测定

称取一定质量的样品(精确到 0.000 1 g),放入燃烧皿中,以 Ni-Cr 丝为点火丝,以国标法为操作方法,采用氧弹热量计测定复合蜡组分的热值。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂质量分数对油水相界面张力的影响

分别选取了 3 种乳化剂为研究对象,与复合蜡 A 复配,改变油相中乳化剂的质量分数,通过界面张力仪测定了 85 ℃ 时不同乳化剂质量分数下的油水相界面张力,如图 1 所示。

试验结果表明,随着乳化剂质量分数的增加,3 种油水相的界面张力均逐渐减小,当乳化剂质量分数达到临界胶束浓度^[6-8]后,界面张力趋于恒定。从图 1 中可以看到,3 种乳化剂 Doeas、 $w(\text{Span80}):w(\text{TI54})=7:3$ 、 $w(\text{Span80}):w(\text{TI54})=8:2$ 所对应的临界质量分数分别为 0.7%、0.9%、1.0%,3 种乳化剂所对应的油水相的最低界面张力分别为

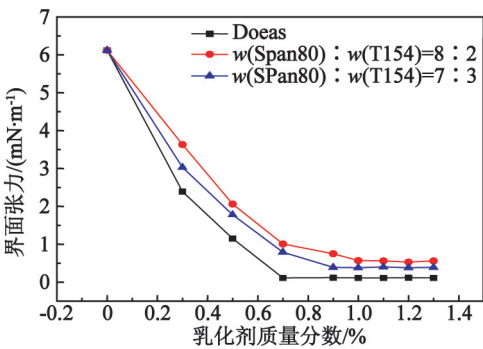


图 1 乳化剂质量分数对油水相界面张力的影响

Fig. 1 Influence of emulsifier mass fraction on interfacial tension between oil and water

0.11、0.38 mN/m 和 0.56 mN/m,其中,Doeas 对应的油水相具有最小的临界质量分数和最低的界面张力。这可能是由于双子表面活性剂中,两个亲水基是靠连接基团通过化学键连接的,由此造成了两个表面活性剂亲水基的紧密连接,致使其碳氢链间更容易产生强相互作用,即加强了碳氢链间的疏水结合力,而且亲水基间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱的缘故^[9-13]。

2.2 复合蜡组分对界面张力的影响

用界面张力仪和氧弹热量计测得几种基础复合蜡组分对油水相界面张力和热值的影响,见表 1。

从表 1 中看出,使用 40# 机油时界面张力最低,使用 58# 石蜡时界面张力最大。因为从 $n(\text{CH}_2)/n(\text{CH}_3)$ 可以看出,58# 石蜡的异构化程度最低,因此对应的界面张力最大;沭阳凡士林 1# 和 85# 微晶蜡含有一定的环状化合物,导致界面张力大幅高于 40# 机油的界面张力。其次,氧弹热值越低,材料的界面张力越小,这可能是由于氧弹热值越低,材料中所含有的 O、N、S 等原子越多,形成的极性化学键越多,材料的亲水性也会随之增强的缘故^[14]。

2.3 温度对油水相界面张力的影响

试验选取了 3 种复合油相,通过界面张力仪分别测定了它们在 82、84、86、88 ℃ 和 90 ℃ 环境温度下的界面张力,如图 2 所示。

表 1 复合蜡组分的性质

Tab. 1 Properties of compound wax components

复合蜡组分	界面张力/(mN·m ⁻¹)	热值/(J·g ⁻¹)	$n(\text{CH}_2)/n(\text{CH}_3)$	分子结构
40# 机油	0.29	4 5634	1.60	直链 + 异构
沭阳凡士林 1#	3.29	4 5711	1.56	直链 + 异构 + 环(少)
85# 微晶蜡	9.08	4 6236	1.26	异构 + 环状(多)
58# 石蜡	13.48	4 7007	1.72	直链

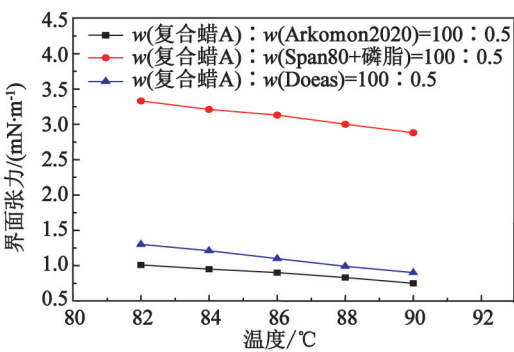


图 2 温度对油相、水相界面张力的影响
Fig.2 Influence of temperature on interfacial tension between oil and water

从图 2 可以看出,升高温度有利于界面张力的降低,对于同一复合油相,界面张力随着温度升高呈线性下降趋势。说明适当升高温度可以增加乳化效率,降低机械功率或乳化时间。因此,有利于乳化炸药生产。同一温度下界面张力由高到低乳化剂的顺序为:Span80 + 磷脂、Doeas、Arkomon2020。

2.4 油水相界面性质与乳胶基质粒径大小的关系

试验选取了 4 种复合乳化剂,将它们与复合蜡 A 复合,制备了 6 种复合油相,通过界面张力仪测定了使用这 6 种复合油相时的界面张力和临界质量分数,如表 2 所示。试验结果表明,相同乳化剂含量时,Arkomon2020 制备的复合油相对应的界面张力最低,为 0.09 mN/m,Span80 与磷脂制备的复合油相对应的界面张力最大,为 0.90 mN/m。4[#]、5[#]、6[#]复合油相中的 Span80 与 T154 的质量比均为 30 : 12。

保持水相配方和乳化工艺不变,以上述复合油相为原料制备乳胶基质,通过扫描电子显微镜观察乳胶基质乳胶颗粒的大小,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,乳胶基质粒径由小到大乳化剂的顺序为: Doeas、(Span80 + T154) (质量分数 2.5%)、Arkomon2020、(Span80 + T154) (质量分数

1.8%)、Span80 + 磷脂、(Span80 + T154) (质量分数 1.2%)。

由上述结果可以看出,对不同乳化剂而言,界面张力与乳胶基质粒径没有对应关系,只有界面张力和临界质量分数同时小的情况下乳胶基质的粒径才会变小。说明界面张力只是粒径变小的必要条件,不是充分条件。

首先,当两种乳化剂的临界质量分数相同时,界面张力越低,越有利于乳化的进行,制备出的乳胶基质粒径较小;其次,当临界质量分数不同时,随着乳化的进行,体系油水相的接触面积逐渐增大,油膜逐渐变薄,油膜中的乳化剂含量逐渐降低,临界质量分数大的乳化剂的含量率先降低到临界质量分数以下,此时界面张力迅速上升,如图 1 所示,再进行乳化就比较困难,乳胶颗粒粒径较难进一步减小。而临界质量分数小的乳化剂的含量此时还在临界质量分数以上,此时的界面张力保持不变。乳化可继续进行,油水相的接触面积继续增加,乳胶颗粒粒径继续减小。

2.5 油水相界面张力对乳化炸药稳定性的影响

保持水相配方和乳化工艺不变,以 2.4 中 6 种复合油相为原料制备乳胶基质,通过常温储存试验表征乳胶基质的储存稳定性,试验结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,基质储存稳定性由好到坏的顺序为: Arkomon2020、Doeas、(Span80 + T154) (质量分数 2.5%)、Span80 + 磷脂、(Span80 + T154) (质量分数 1.8%)、(Span80 + T154) (质量分数 1.2%)。

由上述结果可以看出,对不同乳化剂而言,界面张力与乳胶基质储存稳定性有明显的对应关系,随着界面张力的降低,乳胶基质的储存稳定性增强。这可能是由于在形成乳胶基质后,界面张力低的油相可以与水相有较好相容性的缘故。这也可以从 4[#]、5[#]、6[#]复合油相中看出,随着乳化剂含量的降低,

表 2 不同复合油相时油水相界面张力
Tab.2 Interfacial tension between oil and water with different composite oil phase

复合油相	组分	界面张力/(mN · m ⁻¹)	临界质量分数/%
1 [#]	w(复合蜡 A) = 4.0% , w(Arkomon2020) = 2.5%	0.09	1.2
2 [#]	w(复合蜡 A) = 4.0% , w(Doeas) = 2.5%	0.11	0.7
3 [#]	w(复合蜡 A) = 4.0% , w(Span80 + 磷脂) = 2.5%	0.90	1.1
4 [#]	w(复合蜡 A) = 4.0% , w(Span80 + T154) = 2.5%	0.40	0.9
5 [#]	w(复合蜡 A) = 4.7% , w(Span80 + T154) = 1.8%	0.39	0.9
6 [#]	w(复合蜡 A) = 5.3% , w(Span80 + T154) = 1.2%	0.40	0.9

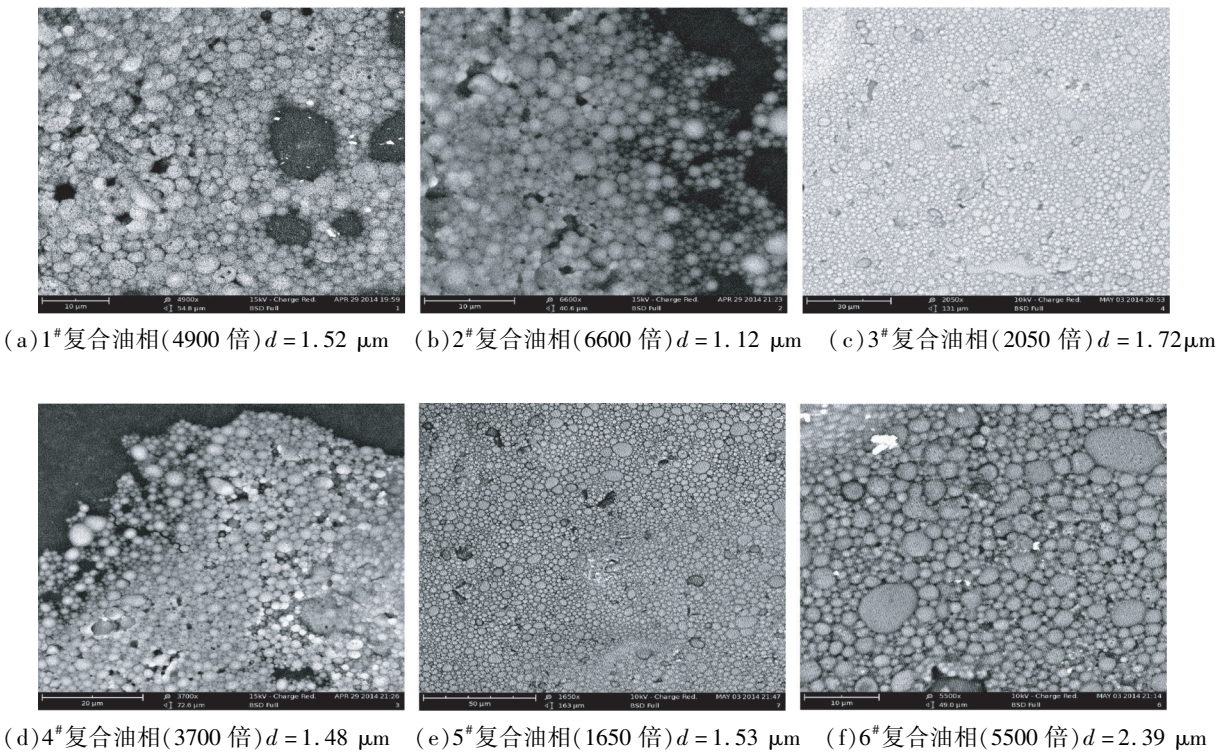


图3 乳胶基质扫描电子显微镜图

Fig.3 SEM of emulsion matrix

表3 界面张力对乳胶基质储存稳定性的影响

Tab.3 Influence of interfacial tension on storage stability of emulsion matrix

复合油相	界面张力/ (mN · m ⁻¹)	时间/d					
		90	120	150	180	210	240
1 [#]	0.09	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
2 [#]	0.11	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	表面稍发白
3 [#]	0.90	无变化	无变化	无变化	表面稍发白	表面析晶	破乳
4 [#]	0.40	无变化	无变化	无变化	无变化	表面稍发白	表面析晶
5 [#]	0.39	无变化	无变化	表面稍发白	表面析晶	破乳	
6 [#]	0.40	无变化	表面稍发白	表面析晶	破乳		

油膜中乳化剂含量明显低于临界质量分数,界面张力随之快速增大,稳定性降低。

3 结论

1)随着乳化剂浓度的增加,油水相界面张力均逐渐减小,随着乳化剂浓度的继续增加,界面张力值维持不变。3 种乳化剂 Doeas、 $w(\text{Span80}) : w(\text{T154}) = 7 : 3$ 、 $w(\text{Span80}) : w(\text{T154}) = 8 : 2$ 所对应的临界质量分数分别为 0.7%、0.9%、1.0%,3 种乳化剂制备的油相与水相的界面张力分别为 0.11、0.38 mN/m 和 0.56 mN/m,Doeas 具有最小的临界质量分数和界面张力。

2)复合蜡组分的异构化烷烃含量越高,环状化合物越少,热值越低,油水相界面张力越低。

3)升高温度有利于界面张力的降低,同一复合油相所对应的界面张力随着温度升高呈线性下降趋势。同一温度下,界面张力由高到低的顺序为:Span80 + 磷脂、Doeas、Arkomon2020。适当升高温度可以增加乳化效率,降低机械功率或者乳化时间;因此,有利于乳化炸药生产。

4)界面张力与乳胶基质粒径没有明显的对应关系,只有界面张力和临界质量分数同时小的情况下乳胶基质的粒径才会变小。说明界面张力小只是粒径变小的必要条件,不是充分条件。

5)乳胶基质的储存稳定性随着油相材料界面张力的降低而增强。

参 考 文 献

- [1] 郑恒威. 乳化炸药油水两相界面张力的实验研究[J]. 广州化工, 2013, 41(13): 134-135, 138.
ZHENG H W. Experimental measurement of the oil-water two phase interfacial tension of the emulsion explosive [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(13): 134-135, 138.
- [2] 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.
- [3] 陈银良. 影响乳化炸药稳定性的因素分析[J]. 爆破器材, 2011, 40(2): 17-19.
CHEN Y L. Analysis on the factors affecting the atability of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2011, 40(2): 17-19.
- [4] 张福扬. 乳化炸药体系界面化学特性的研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009.
ZHANG F Y. Study on interfacial properties of emulsion explosive system [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2009.
- [5] 程晶晶, 郭子如, 王浩宇. 乳化炸药组分对体系界面张力的影响[J]. 工程爆破, 2013, 19(1/2): 112-115.
CHENG J J, GUO Z R, WANG H Y. Influence of the components of emulsion explosive on system interfacial tension [J]. Engineering Blasting, 2013, 19(1/2): 112-115.
- [6] 谢亚杰, 王伟, 刘深. 表面活性剂制备技术与分析测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] 蒋庆哲, 宋昭峥, 赵密福, 等. 表面活性剂科学与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
JIANG Q Z, SONG Z Z, ZHAO M F, et al. Surfactant science and application [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.
- [8] 吕春绪. 膨化硝酸炸药自敏化理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2008.
- [9] 水玲玲, 郑利强, 赵剑曦, 等. 双子表面活性剂体系的界面活性研究[J]. 精细化工, 2001, 18(2): 67-69, 82.
SHUI L L, ZHENG L Q, ZHAO J X, et al. The surface tension study of gemini surfactant systems [J]. Fine Chemical, 2001, 18(2): 67-69, 82.
- [10] 姚艳, 翟哲, 孔祥军, 等. 双子咪唑啉季铵盐的合成及其乳化性能[J]. 精细化工, 2016, 33(1): 14-19.
YAO Y, ZHAI Z, KONG X J, et al. Synthesis and emulsifying properties of gemini imidazoline quaternary ammonium [J]. Fine Chemical, 2016, 33(1): 14-19.
- [11] 葛君, 樊国栋, 柴玲玲. 咪唑啉基季铵盐型双子表面活性剂的合成与性能[J]. 精细化工, 2011, 28(5): 447-450.
GE J, FAN G D, CHAI L L. Synthesis and properties of quaternary ammonium imidazoline surfactants [J]. Fine Chemical, 2011, 28(5): 447-450.
- [12] 张咪咪, 卫延安. 糠蜡型复合油相专用乳化剂的研制和应用[J]. 爆破器材, 2015, 44(3): 39-42.
ZHANG M M, WEI Y A. Preparation and application of special emulsifier for composite oil phase containing bran wax [J]. Explosive Materials, 2015, 44(3): 39-42.
- [13] 张金枝, 贾钊, 柴仕淦, 等. Gemini 乳化剂对 St/MMA 纳米阳离子乳液的影响[J]. 胶体与聚合物, 2010, 28(3): 106-108.
ZHANG J Z, JIA C, CHAI S G, et al. Effect of Gemini surfactant on St/MMA nano cationic emulsion [J]. Fine Chemical, 2010, 28(3): 106-108.
- [14] 王磊, 魏俊富, 赵孔银, 等. 紫外辐射改性聚乙烯膜的亲水性研究[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(2): 23-26.
WANG L, WEI J F, ZHAO K Y, et al. Investigation of hydrophilic modified polyethylene membrane induced by UV-irradiation grafting [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2011, 30(2): 23-26.

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