

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.03.003

现场混装乳化炸药基质的流变性研究^{*}

杨有万^① 赵海荣^① 张凯铭^② 倪欧琪^③
①南京晓庄学院环境科学学院(江苏南京,211171)
②南京工程学院材料工程学院(江苏南京,211167)
③南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 从流动性、黏弹性和触变性3方面研究了现场混装乳化炸药基质的流变性。从流动性曲线可知,在低速剪切区域,乳化基质呈现牛顿流体性质。剪切速率继续升高后,乳化基质呈现剪切变稀型非牛顿流体性质。触变性试验结果说明,乳化基质结构恢复能力和所受外力大小有关,外力越大,乳化基质的结构越难恢复。黏弹性曲线表明,应变升高后,乳化基质逐渐从弹性形变转变成黏性形变。此外,乳化基质流变性受分散相液滴尺寸的影响较大。液滴尺寸减小,黏度和储能模量升高,外力消除后,乳化基质的结构恢复能力提高。

[关键词] 现场混装乳化炸药基质;流变性;流动性;黏弹性;触变性

[分类号] TD235.2⁺¹

Study on Rheology of Bulk Emulsion Explosive Matrix

YANG Youwan^①, ZHAO Hairong^①, ZHANG Kaiming^②, NI Ouqi^③
①School of Enviromental Science, Nanjing Xiaozhuang University (Jiangsu Nanjing, 211171)
②Department of material engineering, Nanjing Institute of Technology (Jiangsu Nanjing, 211167)
③School of Chemical Engineering, Nanjing University of science and technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Rheology of bulk emulsion explosive matrix was studied in the aspects of flowability, visco-elasticity and rheopexy. Flow curves illustrate that the matrix exhibits the feature of Newtonian fluid in the region of low shear rates, and shear-thinning non-Newtonian fluid at continuously increased shear rates. Results of rheopexy show that recovery ability of matrix structure is closely related to the external force. The greater the external force, the harder the recovery of its structure. Visco-elasticity curve shows the gradual transition from elastic deformation to viscous deformation in the matrix with the increased strain. Besides, rheology of matrix is greatly affected by the droplet size in dispersed phase. Viscosity and storage modulus will increase with the decrease of droplet size. Structure recovery ability of matrix will improve upon the elimination of external force.

[KEYWORDS] bulk emulsion explosive matrix; rheology; flow properties; visco-elasticity; rheopexy

引言

现场混装乳化炸药是国家重点推广的乳化炸药品种,由于生产方便、使用灵活而且安全性好,近几年来其年产量稳步上升,在工业炸药中的地位越来越重要^[1]。

现场混装乳化炸药由过饱和的硝酸铵或硝酸铵与硝酸钠、硝酸钾等盐类溶液分散于油相中,形成油

包水型(W/O)高内相乳状液,并经敏化而得到。由于分散相体积分数大于74%,所以分散相液滴的尺寸呈多分散分布,而且分散相液滴往往呈现多边形而不是圆型^[2-3]。

和包装乳化炸药一样,现场混装乳化炸药也是热力学不稳定体系,放置一段时间后,W/O的结构体系会发生破坏^[4]。因此,在这两种乳化炸药的运输、储存和使用过程中,必须考虑乳化炸药的结构稳定性问题。但这两种乳化炸药对稳定性的要求有一

^{*} 收稿日期:2018-01-11
基金项目:国家自然科学基金青年基金(51604155)
作者简介:杨有万(1994-),男,学士,主要从事工业炸药相关研究。E-mail:952559942@qq.com
通信作者:张凯铭(1983-),男,讲师,主要从事工业炸药相关研究。E-mail:cggzkm@163.com

定的区别。包装乳化炸药在使用前,一般会有一段较长时间的静置储存过程,所以比较关注这类乳化炸药在无外力作用下,长期静置储存中的稳定性^[2,5]。通过测试储存一定时间后乳化炸药性能的变化,可以直观地了解乳化炸药储存稳定性的好坏^[2]。现场混装乳化炸药则不同,一般制备出来后立即使用,储存时间较短,所以对长期静置储存稳定性的要求没有包装乳化炸药那么严格。但是,现场混装乳化炸药在使用前,基质需要经历较长的泵送或运输过程,在此过程中乳化基质会经受一定的外力作用,所以,在外力作用下现场混装乳化炸药基质(以下简称为乳化基质)的稳定性显得尤为重要^[6-8]。然而,目前鲜有关于外力作用下乳化基质稳定性的研究报道。

流变性反应了物质在外力作用下的形变和流动^[9-10]。对于高内相乳状液而言,流变性是联系其微观结构与宏观性质的纽带。现代流变学的发展,特别是高精度的流变仪在高内相乳状液流变性研究中的应用,使得在相当广泛的应力范围内去研究乳状液流变性的变化成为可能^[11-12],这为快速、有效地研究现场混装乳化炸药基质在外力作用下的形变、流动以及结构的稳定性提供了一个有效的方法。

本文中,拟通过研究现场混装乳化炸药基质流动性、黏弹性以及触变性来全面地了解现场混装乳化炸药基质的流变性及其所反映的结构变化信息。

1 试验方法

1.1 乳化基质的配方和制备工艺

典型的乳化基质配方如表 1。

表 1 乳化基质的配方

Tab.1 Formulation of emulsion

explosive matrix				%
物料	硝酸铵	水	表面活性剂	0#柴油
质量分数	77.5	16.0	1.5	5.0

其中,表面活性剂采用路博润-2731 乳化剂,该乳化剂的亲水亲油平衡值(HLB)为 2.8,由质量分数 30% 以上的 Span80 和聚异丁烯系列乳化剂构成^[13]。乳化基质的制备工艺如下:

- 1)水相的准备。将一定量硝酸铵加热溶解,溶解后温度保持为 90 ℃;
- 2)油相的准备。通过加热将表面活性剂和柴油混合均匀,然后将温度保持为 55 ℃;
- 3)乳化。将油相置于乳化器搅拌桨下,开启乳

化器,将水相缓慢倒入油相中,待乳液形成后,缓慢提高乳化器线速度至 0.82 m/s,继续搅拌 1 min,形成乳化基质。

1.2 乳化基质流变性的测试方法

将 3 g 乳化基质置于 MCR101 流变仪的平板传感器上,设定转子和平板传感器之间的间隙为 1 mm,测试温度 25 ℃,等待 10 min 以稳定温度。测定在剪切作用下乳化基质黏度的连续变化,获得乳化基质的流动性曲线。固定振荡频率为 1 Hz,测定应变幅度为 0.1% ~ 200.0% 下乳化基质储能模量(G')和损耗模量(G'')的变化,获得乳化基质黏弹性曲线。

采用三段式测试方式测试乳化基质的触变性。三段式测试方法为:静置阶段,加载一个恒定的、较小的剪切载荷;剪切阶段,加载一个恒定的、较大的剪切载荷;恢复阶段,采用和静置阶段一样的恒定剪切载荷。将剪切阶段结束至恢复阶段稳定时的时间设定为触变时间。

1.3 乳化基质微观结构的测试方法

采用尼康 DS-Fi1 光学显微镜,测试放大倍数为 400 倍时乳化基质分散相液滴的形貌及尺寸。

2 试验结果和讨论

2.1 乳化基质的流动性

通过测试外力作用下(通常是剪切作用,剪切速率为 γ)乳化基质黏度 η 的连续变化,可获得乳化基质的流动性曲线,如图 1。从图 1 可知,在低速剪切区域,黏度不随剪切速率升高而改变,存在零剪切黏度,呈现牛顿流体性质。剪切速率继续升高后,乳化基质黏度快速下降,呈现典型的非牛顿流体性质,表明乳化基质存在剪切变稀现象。流动性曲线中黏度的连续变化和乳化基质在对应的外力作用下结构的变化有一定的相关性。Masalova 等^[7-10]通过研究认为,外力作用下乳化基质结构的改变可能经过两个过程,外力较小时(低速剪切区域),由于乳化基质分散相液滴本身具有的无规布朗运动较强,外力无法完全改变这种运动状态,液滴仍然以自身的布朗运动为主,所以,此时黏度不随剪切速率升高而改变。而当外力提高后(高速剪切区域),外力开始能够克服液滴布朗运动的影响,促使其发生变形,乃至开始沿外力方向运动,此时乳化基质黏度随剪切速率的升高快速下降。

但是,如果改变剪切速率变化的方式,采用剪切速率降低方式测试乳化基质黏度的变化,并和剪切

速率升高时所得曲线对比(图 1)发现,在此测试条件下,零剪切黏度消失,低速剪切区域黏度高于剪切速率上升方式下测试的数值。Masalova 等^[14]认为,这种现象发生的原因可能是剪切过程存在剪切细化作用,使得分散相液滴形成更细小的小液滴,从而促使乳化基质黏度的提高。

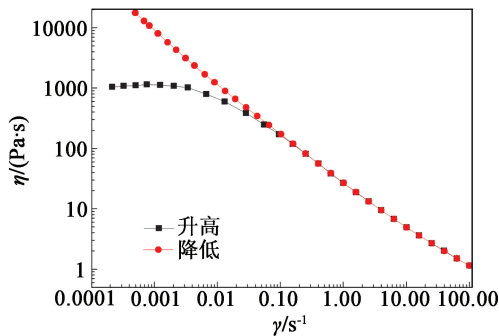


图 1 乳化基质的流动性曲线

Fig. 1 Flow curves of emulsion explosive matrix

2.2 乳化基质的触变性

对流动性曲线进行分析,可以了解外力作用下乳化基质结构可能发生的变化。相对于这种变化,更为重要的是当外力消除后,所产生的变化能否恢复到初始状态。通过测试乳化基质的触变性可了解其结构恢复能力。测试结果如图 2,结果分析如表 2。试验结果表明,经剪切阶段外力作用,乳化基质黏度下降;在恢复阶段,黏度又恢复至和初始阶段相似的高黏度。从表 2 数据获知,乳化基质的结构恢复能力和所受的外力大小有关,当外力较小(剪切速率为 10 s^{-1} 和 10^2 s^{-1})时,乳化基质较快恢复到初始状态。当外力较大(剪切速率为 10^3 s^{-1})时,乳化基质结构恢复时间延长,同时恢复阶段黏度远高于静置阶段的黏度,说明外力对乳化基质结构的改变较大,乳化基质结构较难恢复到初始状态。

2.3 乳化基质的黏弹性

除了流动性和触变性,对于乳化基质这类特殊的高内相乳状液而言,黏弹性质也十分重要。黏弹性曲线可展现外力形成的形变大小对乳化基质结构恢复能力的影响。测试结果如图 3。在低应变区域(图 3 中区域 A), $G' > G''$, G' 随应变升高基本不变,乳化基质在此区域发生线性弹性形变。当外力消除后,该弹性形变可完全恢复。当应变升高(图 3 区域 B), G' 开始下降,同时 G'' 上升,但 G' 依然大于 G'' , 乳化基质在此区域发生非线性弹性形变,当外力消除后,一部分形变可恢复。应变进一步升高(图 3 区域 C), $G'' > G'$, 此时弹性形变转变为黏性形变,所发生的形变将不能恢复。

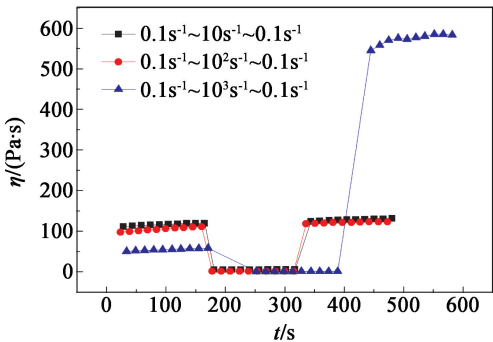


图 2 乳化基质的触变性曲线

Fig. 2 Rheopexy curves of emulsion explosive matrix

表 2 乳化基质的触变性分析

Tab. 2 Rheopexy analysis of emulsion explosive matrix

剪切速率范围 γ/s^{-1}	触变时间 t/s	第三阶段与第一阶段的 黏度比 $\alpha/\%$
$0.1 \sim 10 \sim 0.1$	27	9.24
$0.1 \sim 10^2 \sim 0.1$	21	10.81
$0.1 \sim 10^3 \sim 0.1$	56	985.00

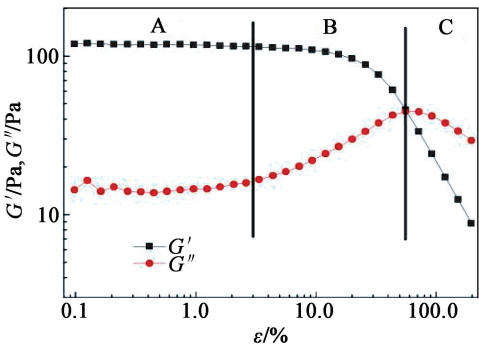


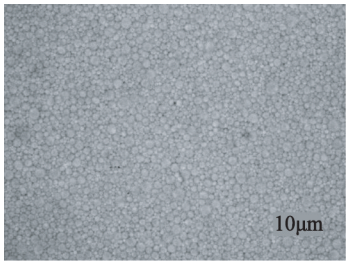
图 3 乳化基质的黏弹性曲线

Fig. 3 Visco-elasticity curves of emulsion explosive matrix

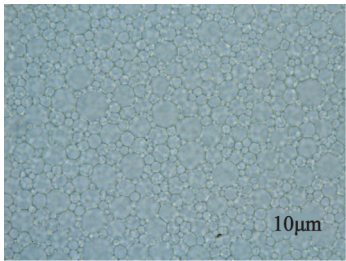
2.4 分散相液滴尺寸对乳化基质流变性的影响

一般而言,分散相液滴越小,乳化效果越好。所以分散相液滴大小对乳化基质流变性的影响,一定程度上反映了乳化效果对乳化基质流变性的影响。通过调整乳化器的线速度,可获得不同乳化效果的乳化基质。所制备的乳化基质分散相液滴的形貌及尺寸如图 4。线速度提高,加强了乳化效果,使得分散相液滴尺寸减小,分布更均匀。

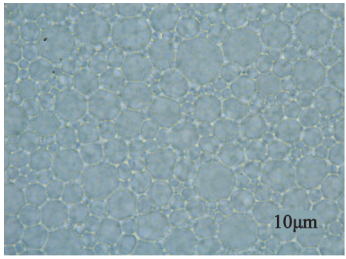
图 5、图 6 和表 3 分别是分散相液滴尺寸对黏度和 G' 的影响。从结果可知,分散相液滴大小对黏度和 G' 的影响类似。液滴尺寸减小,乳化效果提高,乳化基质的黏度和 G' 上升。



(a) 线速度 2.73m/s



(b) 线速度 1.91m/s



(c) 线速度 1.37m/s

图 4 乳化器线速度对乳化基质分散相液滴尺寸的影响(400 倍)

Fig.4 Effect of linear velocity of emulsifier on droplet size in dispersed phase of emulsion explosive matrix

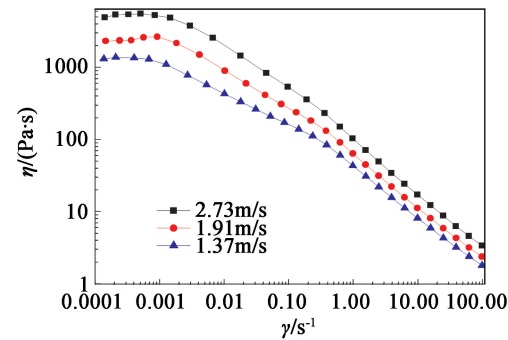


图 5 不同线速度下乳化基质黏度随剪切速率变化的曲线

Fig.5 Viscosity-shear rate curve of emulsion explosive matrix formed at various linear velocity of emulsifier

分散相液滴尺寸对乳化基质触变性的影响如图 7 和表 4。触变性受分散相液滴尺寸影响较大。当液滴比较大时,恢复阶段乳化基质黏度相比初始阶段上升较多。而随着分散相液滴的减小,恢复阶段黏度和静置阶段基本相等。这说明乳化效果的提

高,增强了乳化基质抵抗外力作用的能力,经外力作用后乳化基质结构较易恢复到初始状态。

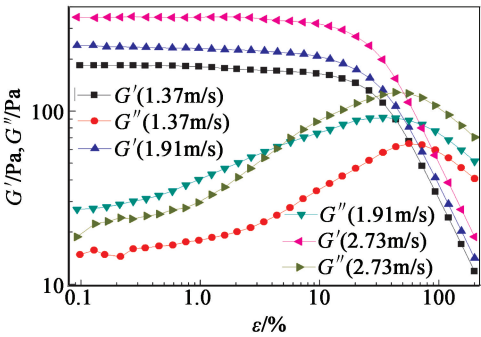


图 6 乳化器线速度不同时所形成乳化基质的黏弹性曲线

Fig.6 Effect of linear velocity of emulsifier on visco-elasticity of emulsion explosive matrix

表 3 乳化基质黏弹性的分析

Tab.3 Visco-elasticity analysis of emulsion explosive matrixes

乳化器线速度 $v/(m \cdot s^{-1})$	线性黏弹区 G'/Pa
1.37	186
1.91	238
2.73	353

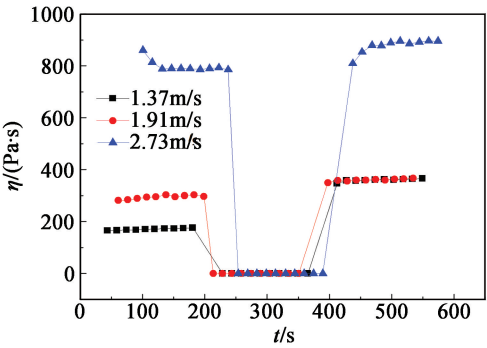


图 7 分散相液滴尺寸对乳化基质触变性的影响

Fig.7 Effect of droplet size in dispersed phase on rheopexy of emulsion explosive matrix

表 4 分散相粒径对乳化基质触变性的影响

Tab.4 Effect of particle size in dispersed phase on rheopexy of emulsion explosive matrix

乳化器线速度 $v/(m \cdot s^{-1})$	触变时间 t/s	第三阶段与第一阶段的黏度变化比 $\alpha/\%$
1.37	47	111.0
1.91	47	24.1
2.73	48	12.7

3 结 论

从流动性、黏弹性和触变性 3 方面系统地研究了现场混装乳化炸药基质的流变性和流变性反映的结构变化信息。作用于乳化基质的外力连续提高,促使乳化基质分散相液滴发生变形,乃至开始沿外力方向运动,使得乳化基质存在明显的剪切变稀现象。外力消除后,乳化基质结构能否恢复到最初的状态和外力大小有关,外力越大,恢复难度随之上升。外力形成的形变大小对乳化基质结构恢复能力也有一定的影响。随形变的增大,乳化基质由线性弹性形变转变为黏性形变,与之相对应的结构变化由可完全恢复转变为不可恢复。在此基础上,还研究了分散相液滴尺寸对乳化基质流变性的影响。液滴越小,黏度和储能模量越高;并且,液滴越小,外力消除后,乳化基质的结构恢复能力越强。

参 考 文 献

- [1] 高海松. 散装乳化炸药现场混装工艺与装置实验研究 [D]. 长沙:长沙矿山研究院,2012.
GAO H S. Study on the site mixing process and device of bulk emulsion explosive [D]. Changsha: Changsha Institute of Mining Research, 2012.
- [2] 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.
- [3] SANATKARAN N, MASALOVA I. Interfacial behavior of oil/oil and oil/water soluble binary surfactants and their effect on stability of highly concentrated W/O emulsions [J]. Colloid Journal, 2015, 77(1): 77-81.
- [4] WHITE W J, HENDERSON J M, PERRIMAN A. The crystallization of supersaturated emulsions; 14591 [R]. Isis Experimental Report, 2004.
- [5] WHITE W J, HENDERSON J M, REYNOLDS P A, et al. Interfacial structure of block copolymers at the oil/water interface; 15255 [R]. Isis Experimental Report, 2004.
- [6] REYNOLDS P A, GIBERT P E, WHITE W J. High internal phase water-in-oil emulsions studied by small-angle neutron scattering [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(30): 7012-7022.
- [7] 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.
- [8] MASALOVA I, MALKIN A Y. Peculiarities of rheological properties and flow of highly concentrated emulsions; the role of concentration and droplet size [J]. Colloid Journal, 2007, 69(2): 185-197.
- [9] MASALOVA I, MALKIN A Y. Master curves for elastic and plastic properties of highly concentrated emulsions [J]. Colloid Journal, 2008, 70(3): 327-336.
- [10] 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.
- [11] DONGOWSKI G, DRZIKOVA B, SENGE B, et al. Rheological behaviour of β -glucan preparations from oat products [J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 279-291.
- [12] CROD A, FURTADO G, PICONE C, et al. Physical chemistry of highly concentrated emulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 49(1): 78-91.
- [13] WANG L Q, FANG J. Rheological properties and water-in-oil structural stability of emulsion matrixes [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2013, 10(1): 87-102.
- [14] MASALOVA I, MALKIN A Y, SLATTER P, et al. The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water-in-oil emulsions [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2003, 112(2/3): 101-114.