

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.01.005

氟蛋白泡沫液对水胶炸药稳定性的影响研究^{*}

黄孟文^{①②} 黄文尧^{①②} 章万龙^③ 潮捷^{①②} 赵旭东^{①②} 汪美琼^③
①安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)
②安徽省爆破器材与技术工程实验室(安徽淮南,232001)
③淮南舜泰化工有限责任公司(安徽淮南,232001)

[摘 要] 为研究氟蛋白泡沫液对化学敏化水胶炸药稳定性的影响,测试了盐溶液的表面张力,观测了水胶炸药化学敏化气泡的大小与分布,并检测了炸药的密度和爆速。结果表明:随着氟蛋白泡沫液质量分数从0增加到0.25%,盐溶液的表面张力从73.34 mN/m下降到67.85 mN/m,降低了7.5%;当氟蛋白泡沫液加入的质量分数为0.15%时,水胶炸药的储存稳定性较好,储存3个月后,其爆速下降率小于12%。
[关键词] 氟蛋白泡沫液;水胶炸药;化学敏化;储存稳定性
[分类号] TD235.2⁺1

Effect of Fluoroprotein Foam Liquid on Stability of Water-gel Explosives

HUANG Mengwen^{①②}, HUANG Wenyao^{①②}, ZHANG Wanlong^③, CHAO Jie^{①②}, ZHAO Xudong^{①②}, WANG Meiqiong^③
① School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)
② Engineering Laboratory of Explosive Materials and Technology of Anhui Province (Anhui Huainan, 232001)
③ Huainan Shuntai Chemical Industry Co., Ltd. (Anhui Huainan, 232001)

[ABSTRACT] In order to study the effect of fluoroprotein foam liquid on the stability of water-gel explosive sensitized by chemical method, the surface tension of salt solution was tested. The size and distribution of bubbles were observed, and the density and detonation velocity of explosives were examined. The results show that the surface tension of salt solution decreases from 73.34 mN/m to 67.85 mN/m, a decline of 7.5%, when the content of fluoroprotein foam liquid increases from 0 to 0.25%. When the amount of fluoroprotein foam liquid is 0.15%, water-gel explosive has good storage stability, and the descent rate of detonation velocity is less than 12% within three months.
[KEYWORDS] fluoroprotein foam liquid; water-gel explosive; chemical sensitization; storage stability

引言

化学敏化水胶炸药不需要加入珍珠岩粉来提高炸药的起爆感度,不污染环境,生产成本低;但水胶炸药中的微气泡在储存过程中易聚集成大气泡,造成起爆感度显著降低,炸药的储存稳定性差^[1]。至今化学敏化的水胶炸药在国内还没有推广应用。事实上,水胶炸药的稳定性受胶凝剂的种类、含量与水合时间、盐溶液的析晶点和pH值、交联剂浓度等多因素的影响^[2-5]。本文中,选用的氟蛋白泡沫液中含有阴离子氟碳表面活性剂,与其他价廉物美的表面

活性剂相比,具有较低的临界胶团浓度;氟碳表面活性剂有既憎水又憎油的碳氟链,在水中表现出很高的活性^[6]。为此,采用简化环境条件、控制变量的方法,探索氟蛋白泡沫液对化学敏化水胶炸药稳定性的影响,具有重要的参考价值。

1 实验部分

1.1 化学敏化水胶炸药的原料及配方
硝酸铵,工业级,河南永昌硝基肥有限公司;硝酸一甲胺,质量分数为86%,淮南舜泰化工有限责任公司;硝酸钠,工业级,石家庄凤山化工有限公司;

^{*} 收稿日期:2019-07-09
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604010,51674009);安徽省自然科学基金资助项目(1708085QE111)
第一作者:黄孟文(1994-),女,硕士研究生,主要从事工业炸药的研究。E-mail: 2910925046@qq.com
通信作者:黄文尧(1964-),男,教授,主要从事爆破器材与爆破技术研究。E-mail: 2426712933@qq.com

氟蛋白泡沫液,工业级,江苏强盾消防设备有限公司;蒸馏水,自制;质量分数为 15% 的亚硝酸钠水溶液(发泡剂),上海试剂一厂综合经营公司;田菁胶,食品级,河南圣斯德有限公司;质量分数为 8% 的焦锑酸钾水溶液(交联剂),pH 值 6.5 ~ 6.8,淮南舜泰化工有限责任公司。

不同氟蛋白泡沫液质量分数的水胶炸药的配方如表 1 所示。

1.2 化学敏化水胶炸药的制备

按表 1 配方,将称取的质量分数为 86% 的硝酸一甲胺溶液加热溶解至 60 ~ 63 ℃;质量分数为 75% 的硝酸铵溶液为硝酸铵颗粒加水配制而成,加热溶解至 70 ~ 73 ℃。将上述两种溶液混合,加入硝酸铵颗粒,搅拌 5 min,搅拌转速为 150 r/min。将硝酸钠和田菁胶预混均匀,缓慢加入,搅拌 10 min,搅拌转速为 100 r/min,调节 pH 为 5.4 ~ 5.6。依次加入氟蛋白泡沫液、发泡剂、交联剂,分别搅拌 2 min,搅拌转速为 50 r/min,制得化学敏化水胶炸药。

1.3 实验仪器及测试

1.3.1 表面张力实验

所用仪器为南京大学应用物理研究所监制的 DMPY-2C 型最大气泡法测定表面张力实验仪器。将盐溶液置于水浴箱中,在 50 ℃ 保温条件下进行测试,对同一配方的盐溶液进行 3 次独立实验,求平均值,作为该配方下盐溶液的压力值。溶液生成气泡所需最大压力与溶液表面张力呈正比关系:

$$p_m = \frac{2\gamma}{R}。$$

(1)

式中: p_m 为最大压力,Pa; γ 为溶液表面张力,mN/m; R 为毛细孔半径,mm。

对于两种不同的溶液,根据式(1)可得

$$\frac{p_{m1}}{p_{m2}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}。$$

(2)

已知50℃下蒸馏水的表面张力为67.799 mN/

m,测试得 50 ℃ 下蒸馏水生成气泡所需的最大压力为 412 Pa。通过已知的 50 ℃ 下的蒸馏水表面张力及生成气泡所需最大压力值,由式(1)和式(2)计算出不同质量分数时氟蛋白泡沫液的盐溶液表面张力。

1.3.2 显微镜观测实验

XSP-86 系列无限远生物显微镜由上海田瞳光学科技有限责任公司生产。目镜,WF10X/22;物镜,PL4X/0.10,显微镜放大倍数 40 倍。

将清洗干净的载物片及盖玻片放入无水乙醇中浸泡,使其彻底脱脂,用酒精灯烘干,备用。取适量试样置于载物片上,盖上盖玻片,放入显微镜下进行观测。

1.3.3 密度实验

选用 $\varnothing 40$ mm \times 25 mm 规格的称量瓶,将已化学敏化的水胶炸药均匀地填充在称量瓶中。采用 JA30003B 电子天平(上海越平科学仪器有限公司生产)称量出填充在称量瓶中的炸药质量,根据炸药质量除以体积即得炸药的密度。

1.3.4 爆速实验

实验设备:BSW-3A 型智能五段爆速仪(湖南湘西州奇搏矿山仪器厂);爆炸容器;细漆包线制成的探针;发爆器;电线以及外径为 32 mm、厚度为 1 mm 的 PVC 管。两个探针间距为 5 cm,第一个探针离 PVC 管首端不得小于 10 cm。其他同国标 GB/T 13228—2015《工业炸药爆速测试方法》。

2 结果与讨论

2.1 盐溶液的表面张力

不同氟蛋白泡沫液质量分数的盐溶液测试的压力以及由式(1)和式(2)计算出的表面张力见表 2。并对不同氟蛋白泡沫液质量分数的盐溶液表面张力作图,见图 1。

表 1 不同氟蛋白泡沫液质量分数的水胶炸药配(质量分数)

Tab.1 Formulation of water-gel explosives with different fluoroprotein foam liquid content %

试样	86%(质量分数) 的硝酸一甲胺	75%(质量分数) 的硝酸铵溶液	硝酸铵 颗粒	硝酸钠	发泡剂	田菁胶	交联剂	氟蛋白泡 沫液(外加)
1 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0
2 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0.05
3 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0.10
4 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0.15
5 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0.20
6 [#]	38.2	31	18	11	0.4	1.2	0.2	0.25

表 2 不同氟蛋白泡沫液质量分数的
盐溶液测试压力值及表面张力

Tab.2 Salt solution test pressure and surface tension
of different fluoroprotein foam liquid contents

试样	压力/Pa				表面张力/ (mN·m ⁻¹)
	1	2	3	平均值	
1 [#]	444	446	447	445.7	73.34
2 [#]	438	442	437	439.0	72.24
3 [#]	433	432	435	433.3	71.30
4 [#]	426	429	427	427.3	70.32
5 [#]	421	420	418	419.7	69.07
6 [#]	413	411	413	412.3	67.85

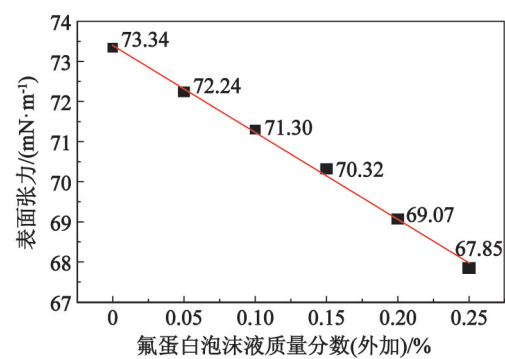


图 1 不同氟蛋白泡沫液质量分数的
盐溶液表面张力

Fig.1 Surface tension of salt solution with
different fluoroprotein foam liquid content

将图 1 中各点进行线性拟合,得

$$y_1 = -21.68x + 73.397. \tag{3}$$

式中: y_1 为盐溶液表面张力,mN/m; x 为氟蛋白泡沫液的质量分数(外加),%。

由图 1 可以看出,随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,盐溶液的表面张力呈线性下降,但降幅不大。本文中选用的氟蛋白泡沫液含有阴离子氟碳表面活性剂,其化学式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOK}$,在水中的溶解示意图如图 2 所示。其中的氟碳表面活性剂有既憎水又憎油的碳氟链,在水中表现出很高的活性^[6],故随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,盐溶

液的表面张力下降。
氟蛋白泡沫液由水、酸性盐、碱性盐、氟碳表面活性剂等构成,其中,水质量分数为 94%,其他成分仅占 6%。而氟蛋白泡沫液在水胶炸药中的添加量较少,故盐溶液的表面张力降幅不大。

2.2 水胶炸药化学敏化气泡

分别对水胶炸药交联前、后的微观结构进行观测,结果见图 3、图 4。

由图 3 可以看出,随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,炸药的气泡数量增多,其中 90% 以上的气泡直径小于 100 μm 。这是由于水胶炸药体系中,发泡剂中亚硝酸盐与硝酸铵在酸性条件下发生化学反应,生成亚硝酸铵,由于亚硝酸铵在热作用下不稳定分解,生成氮气,形成了大量的微气泡,气泡产生的机理与乳化炸药的化学发泡没有本质的区别。乳化炸药中的乳胶基质是 W/O 结构,且随着温度的降低,黏度增大,所产生的氮气不易聚集。但水胶炸药的黏度低,产生的氮气气泡容易聚集;随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,体系的表面张力降低,进而降低了气泡的表面张力,对气泡的生成和稳定起到促进作用,不易聚集成大气泡。而氟蛋白泡沫液本身并不产生气泡,仅是降低体系的表面张力,并不与发泡剂发生化学反应。故炸药中的气泡数量随着氟蛋白泡沫液含量的增加而增多。

从图 4 可以看出,炸药交联后,所有试样气泡直径均增大;氟蛋白泡沫液质量分数小于 0.10% 的试样的气泡聚集现象明显,有直径超过 200 μm 的大气泡。根据热力学状态的基本原理,在常温下体系倾向于自发地向减小自由能的方向改变^[7]。

$$\Delta G = \gamma_{\text{SL}} \cdot \Delta A. \tag{4}$$

式中: ΔG 为自由能增量,J; γ_{SL} 为单位液体表面的自由能,J/m²; ΔA 为界面面积的增量,m²。

对于任何一个要达到稳定状态的体系来说,体系的表面自由能总是向减小的方向改变。水胶炸药的气泡之间通过聚集来缩小界面面积以减小体系自由能。故炸药交联后气泡聚集,气泡的直径变大,如

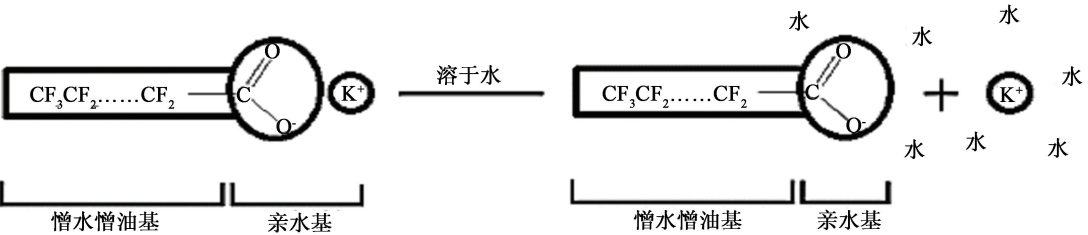


图 2 阴离子氟碳表面活性剂基团示意图

Fig.2 Schematic diagram of the group of an anionic fluorocarbon surfactant

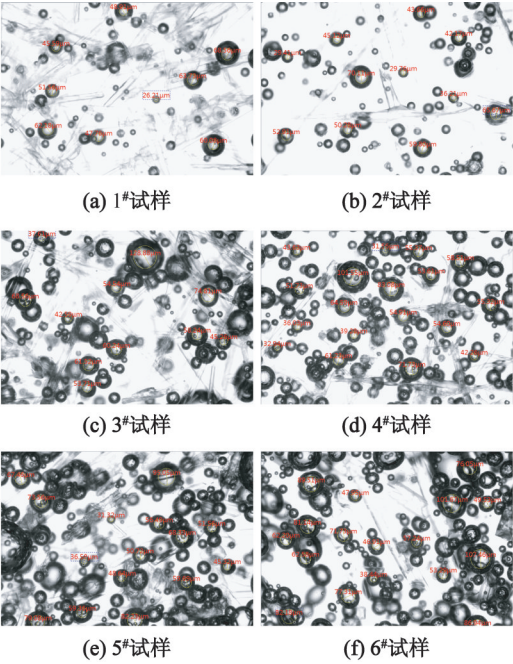


图3 交联前水胶炸药气泡的微观结构

Fig.3 Microstructure diagram of water-gel explosives before cross-linking

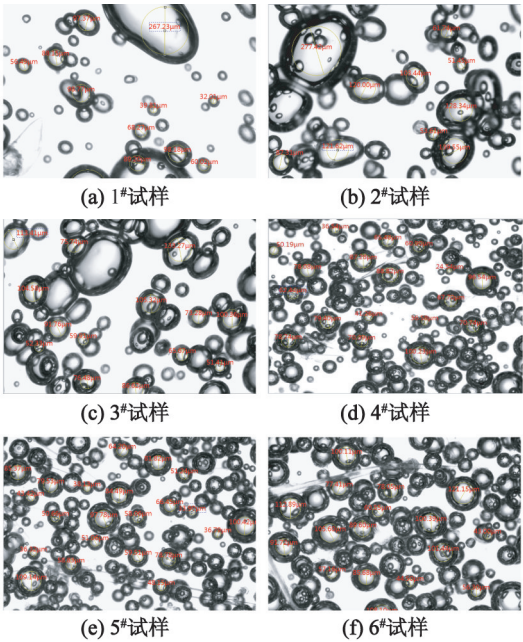


图4 交联后水胶炸药气泡的微观结构

Fig.4 Microstructure diagram of water-gel explosives after cross-linking

图5所示。

由于表面活性剂在气泡的液膜处有序地排列,形成一层致密的分子膜,阻碍气泡膜上液体的流动,气泡膜黏度增大,增强了气泡稳定性^[8]。同时,阴离子氟碳表面活性剂使气泡膜带有负电荷,相邻气泡膜带有的同种电荷互相排斥,增强了气泡膜的强

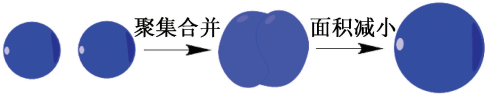


图5 气泡缩小界面面积以减小自由能

Fig.5 Bubbles reduce the interface area to reduce free energy
度和弹性^[9]。故当氟蛋白泡沫液质量分数大于0.15%时,气泡更加稳定。

2.3 水胶炸药的密度

实测水胶炸药的密度见图6。随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,炸药的密度下降。由图6可知,氟蛋白泡沫液质量分数超过0.15%时,密度变化缓慢,最终趋于稳定。

将图6各点进行三次多项式拟合,得

$$y_2 = -6.59x^3 + 4.39x^2 - 1.05x + 1.1。$$
 (5)

式中: y_2 为水胶炸药密度,g/cm³;x 为氟蛋白泡沫液质量分数(外加),%。

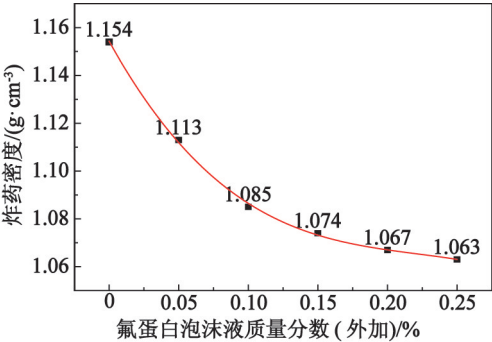


图6 水胶炸药密度与氟蛋白泡沫液质量分数的关系

Fig.6 Curve between fluoroprotein foam liquid content and water-gel explosive density

通过对气泡微观结构分析可知,当氟蛋白泡沫液质量分数小于0.15%时,随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,气泡的数量增加,故炸药的密度依次变小;当氟蛋白泡沫液质量分数大于0.15%时,气泡趋于稳定,故炸药密度变化较小。

2.4 水胶炸药的爆速

实测刚制备的炸药及储存30 d、90 d后炸药爆速的变化情况,如表3所示。

由表3可知,刚制备好的炸药爆速均大于4 400 m/s;在储存90 d内,炸药的爆速均随着储存时间的增加而下降。随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,炸药爆速随时间增长的降幅减小。一方面,水胶炸药经化学发泡产生大量的微气泡,在冲击波绝热压缩时形成热点,有利于提高化学反应速度;另一方面,炸药中硝酸一甲胺和硝酸铵本身是爆炸物,在热

表 3 不同氟蛋白泡沫液质量分数的
水胶炸药爆速

Tab.3 Detonation velocity of water-gel explosives
with different fluoroprotein foam liquid content

试样	装药密度/ (g · cm ⁻³)	爆速/(m · s ⁻¹)		
		储存 1 d	储存 30 d	储存 90 d
1 [#]	1.15	4 426	3 757	3 556
2 [#]	1.11	4 489	3 886	3 666
3 [#]	1.09	4 598	4 120	3 904
4 [#]	1.07	4 642	4 240	4 099
5 [#]	1.07	4 664	4 223	4 125
6 [#]	1.06	4 680	4 299	4 150

作用下易发生爆炸^[10]。因此,化学敏化水胶炸药的爆轰反应是由表面反应和混合反应共同作用的结果。对于刚制备的水胶炸药,凝胶体较稳定,微气泡数量多且分布均匀,热点多,故爆速高。

随着储存时间的增加,由于化学发泡的水胶炸药 pH 值小于 6,呈酸性,对凝胶体的稳定性影响较大;还受到环境温度的影响,不含有氟蛋白泡沫液的微气泡易聚集成大气泡,不利于热点的形成,化学反应速度降低,故爆速下降更为显著。随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,有利于降低气泡的表面张力,提高气泡膜的稳定性,故炸药的爆速降幅较小。分析数据可得,氟蛋白泡沫液质量分数大于 0.15% 时,炸药储存相同时间后爆速变化不大,考虑到成本及效益问题,添加氟蛋白泡沫液的最佳质量分数为 0.15%。

3 结论

- 1)在盐溶液中加入氟蛋白泡沫液,盐溶液的表面张力 γ_1 与氟蛋白泡沫液质量分数 x 呈线性关系,并满足 $\gamma_1 = -21.68x + 73.397$ 。
- 2)氟蛋白泡沫液促进化学敏化水胶炸药微气泡的生成,随着氟蛋白泡沫液质量分数的增加,炸药的密度下降。但添加质量分数超过 0.15% 时,炸药的密度降幅较小。
- 3)化学敏化水胶炸药中加入氟蛋白泡沫液有利于提高炸药的储存稳定性,但炸药在储存过程中爆速下降,无法从根本上解决稳定性问题,还需要进一步的研究。

参 考 文 献

[1]冯昶,张书华,车美玲.提高化学发泡型水胶炸药贮存稳定性的研究[J].煤矿爆破,2011(4):23-25.
FENG C,ZHANG S H,CHE M L. Study on improving the storage stability of chemical foaming type water-gel explosive[J]. Coal Mine Blasting,2011(4):23-25.

[2]黄寅生.pH 值对水胶炸药的交联时间及热稳定性影响研究[J].淮南矿业学院学报,1997,17(1):21-25.
HUANG Y S. Research on the influence of pH value on cross-linking time and thermal stability of water gel explosive[J]. Journal of Huainan Mining Institute, 1997, 17(1):21-25.

[3]刘洪新.影响水胶炸药凝胶体系稳定性的探讨[J].煤矿爆破,2006(4):12-14.
LIU H X. Discussion on the influencing factors of gel-system's stability of water-gel explosive [J]. Coal Mine Blasting,2006(4):12-14.

[4]焦永斌.具有稳定凝胶体系防 AN 析晶型水胶炸药的研制[D].太原:中北大学,2015.
JIAO Y B. Preparation of water gel explosives with a stable and an anti-crystallization gel system [D]. Taiyuan: North University of China,2015.

[5]王成炎,冯昶,刘亚松,等.化学发泡型水胶炸药的研究[J].爆破器材,2001,30(2):10-12.
WANG C Y, FENG C,LIU Y S, et al. An investigation into the chemical foaming type water-gel explosive[J]. Explosive Materials,2001,30(2):10-12.

[6]朱顺根.含氟表面活性剂[J].化工生产与技术,1997(3):1-9,26.
ZHU S G. Fluorochemical surface active agents [J]. Chemical Production and Technology,1997(3):1-9,26.

[7]赵春霞,徐卡秋,唐聪明.氟碳表面活性剂研究[J].四川化工,2004,7(3):13-16.

[8]于萌,涂乙,张青茹,等.表面活性剂化学结构与性质的研究[J].科技风,2010(5):227.

[9]赵国玺.表面活性剂的结构和性能[J].日用化学工业,1987(1):21-26.

[10]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. Explosives chemistry and production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.