

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.06.002

乳化剂和油相材料对现场混装乳化炸药基质稳定性的影响^{*}

卢文川^① 孟昭禹^① 马 军^① 赵富欣^① 顾 辉^① 张凯铭^②

①本钢矿业公司炸药厂(辽宁本溪,117000)

②南京工程学院材料科学与工程学院(江苏南京,211167)

[摘 要] 为了研究乳化剂和油相材料对现场混装乳化炸药基质稳定性的影响,通过改变反应条件合成了3种疏水链长度相同、亲水基不同的聚异丁烯丁二酸酐-醇胺乳化剂。在这3种乳化剂中,用聚异丁烯丁二酸酐-三乙醇胺(PIBSA-TEA)制备的乳化基质稳定性最好。当在PIBSA-TEA中加入一定量失水山梨糖醇单油酸酯(SMO)后,乳化基质的初始黏度有所上升,但乳化基质的稳定性随SMO含量的升高而下降。此外,油相类型对乳化基质稳定性也有重要影响,当采用生物柴油代替柴油作为油相材料时,乳化基质的稳定性急剧下降。

[关键词] 现场混装乳化炸药基质;稳定性;黏度;聚异丁烯丁二酸酐

[分类号] TD235.2⁺1;TQ56

Effect of Emulsifier and Oil on the Stability of Bulk Emulsion Explosive Matrix

LU Wenchuan^①, MENG Zhaoyu^①, MA Jun^①, ZHAO Fuxin^①, GU Hui^①, ZHANG Kaiming^②

① Explosive Plant of Ben'gang Mining Company (Liaoning Benxi, 117000)

② School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology (Jiangsu Nanjing, 211167)

[ABSTRACT] Effect of emulsifier and oil on the stability of bulk emulsion explosive matrix was studied in this paper. Three kinds of polyisobutene succinic anhydride-alcohol amine emulsifiers in the same hydrophobic chain length, but different hydrophilic groups, were synthesized by changing the reaction conditions. In these three emulsifiers, stability of the emulsion explosive matrix prepared by PIBSA-TEA is best. When SMO was added to PIBSA-TEA, the initial viscosity of emulsion explosive matrix increased, but its stability decreased with the increase of SMO content. In addition, the type of oil also has an important effect on the stability of emulsion explosive matrix, e. g., when biodiesel is used as oil phase material, the stability of emulsion matrix drops sharply.

[KEYWORDS] bulk emulsion explosive matrix; stability; viscosity; polyisobutylene succinic anhydrides

引言

现场混装乳化炸药是目前发展较快的一类乳化炸药,由于其生产和使用安全、便捷,近年来得到国家大力推广,逐渐发展成为一个重要的工业炸药品种^[1]。在现场混装乳化炸药的乳化过程中,分散相液滴以微米级尺寸分布于油相材料中,形成热力学不稳定的油包水(W/O)结构^[2]。这一结构体系在现场混装乳化炸药及其基质的输送和储存过程中可

能发生破坏,导致油、水相分离,引起硝酸铵结晶,并最终促使炸药性能下降,乃至拒爆^[3-5]。

乳化剂和油相材料是稳定现场混装乳化炸药W/O结构的两个必要组分^[6]。乳化剂在整个炸药中所占比例很少,但却起到形成和稳定乳化炸药的关键作用。目前,常用于制备现场混装乳化炸药的乳化剂主要有失水山梨糖醇单油酸酯(SMO)和聚异丁烯丁二酸酐(PIBSA)类乳化剂^[7]。SMO具有较强降低油-水界面张力的能力,成乳能力强,但其分子量小,所制备的乳化炸药储存期不长,因此,很少

^{*} 收稿日期:2019-08-24

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51604155);南京工程学院人才启动基金(YKJ201707)

第一作者:卢文川(1973-),男,高级工程师,主要从事工业炸药生产工艺研究。E-mail:nfm@163.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

1.3 乳化基质黏度的测试方法

采用上海地学仪器研究所 NDJ-8S 旋转黏度计测试乳化基质的黏度。

1.4 乳化基质微观结构的测试方法

采用上海巴托仪器有限公司 XSP-13C 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。

1.5 乳化基质动态稳定性的测试方法

将 100 g 乳化基质装入体积为 100 mL 的塑料注射器中,快速将乳化基质从注射器头部挤出。通过测试挤压前后乳化基质黏度的变化来评估乳化基质动态稳定性。

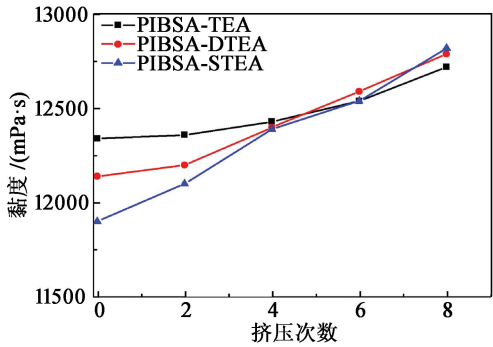
2 试验结果和讨论

2.1 乳化剂类型对乳化基质稳定性的影响

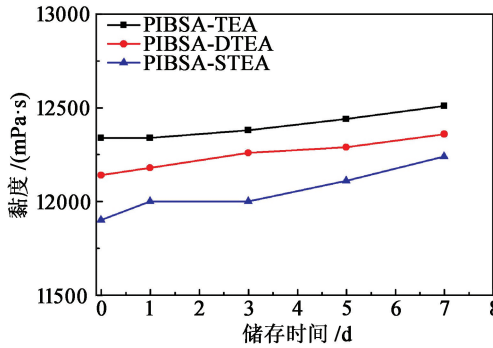
采用合成的 3 种聚异丁烯丁二酸酐-醇胺乳化剂制备乳化基质,通过测试乳化基质挤压前后以及静置储存过程中黏度的变化来考察乳化剂亲水基结构对乳化基质稳定性的影响,试验结果如图 2。

黏度是乳化基质微观结构性质在宏观上的反映。当原材料和工艺条件确定时,乳化基质黏度和分散相液滴尺寸有关;一般尺寸越小,乳化基质黏度越高,乳化效果越好^[14]。此外,黏度的变化也是分析乳化基质稳定性的有效方法。在储存中,由于乳化基质为热力学不稳定体系,W/O 结构发生破坏,分散相中硝酸铵析晶导致乳化基质黏度不断升高,析晶越多,乳化基质黏度越大。因此,可以通过判断乳化基质黏度升高的幅度来分析乳化基质的稳定性;黏度上升幅度越大,乳化基质稳定性越弱。

从图 2 可知,在 3 种乳化基质中,采用 PIBSA-TEA 制备的乳化基质,其黏度无论在挤压还是静置储存过程中均变化最小,体现了较好的稳定性;PIBSA-DTEA 制备的乳化基质稳定性次之;PIBSA-STEa 制备的乳化基质稳定性最差。比较 3 种乳化剂亲水基结构的差别可知,提高亲水基团中羟基含量(PIBSA-DTEA 亲水基团中羟基含量高于 PIBSA-STEa)能有效地提升乳化剂亲水性,增强和硝酸铵之间的氢键作用,从而提高乳化基质的稳定性。而对于 PIBSA-TEA 而言,虽然亲水基团中羟基含量少于 PIBSA-DTEA,但其中未反应的羧基带有一定的电荷;因此,PIBSA-TEA 和硝酸铵之间可能存在氢键和静电两种作用方式,这加强了两者之间的相互作用^[15],能进一步提高乳化基质的稳定性。



(a) 挤压过程



(b) 静置储存过程

图 2 乳化基质挤压和静置储存过程中黏度的变化

Fig. 2 Changes of viscosity in extrusion and static storage of emulsion explosive matrix

从图 2 也可获知,乳化基质黏度在挤压过程和静置储存过程的上升幅度有所区别。随着挤压次数增加,乳化基质黏度的上升幅度要大于静止储存过程,表明在挤压过程中乳化基质的稳定性比较差。

图 3 为乳化基质挤压前、后的微观结构。从挤压前、后乳化基质微观结构变化可知,挤压作用对乳化基质结构的破坏比较大,经 8 次挤压后,PIBSA-STEa 制备的乳化基质中可以明显地观察到硝酸铵晶体,如图 3(b)中红色方框标识处所示。而静置储存 7 d 后,乳化基质中未观察到硝酸铵结晶现象,如图 3(c)。

进一步分析挤压后乳化基质在静置储存中黏度的变化(图 4),经挤压后,乳化基质黏度大幅上升,上升幅度远高于不经挤压的乳化基质。并且挤压次数越多,乳化基质黏度上升幅度越大,说明挤压过程严重破坏了乳化基质的结构。从 PIBSA-STEa 制备的乳化基质外观图片(图 5)可清晰地看到,挤压后储存 7 d 的乳化基质外观已经完全发白,说明其中有大量硝酸铵发生了析晶。

2.2 复配乳化剂对乳化基质稳定性的影响

相比于 PIBSA 系列乳化剂,SMO 具有显著的价

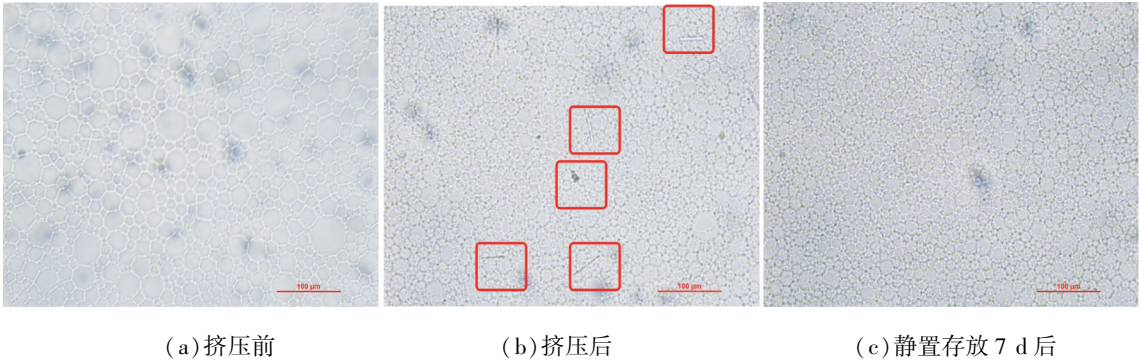


图 3 PIBSA-STEА 乳化剂制备的乳化基质微观结构

Fig. 3 Microstructure of emulsion explosive matrix formed by PIBSA-STEА

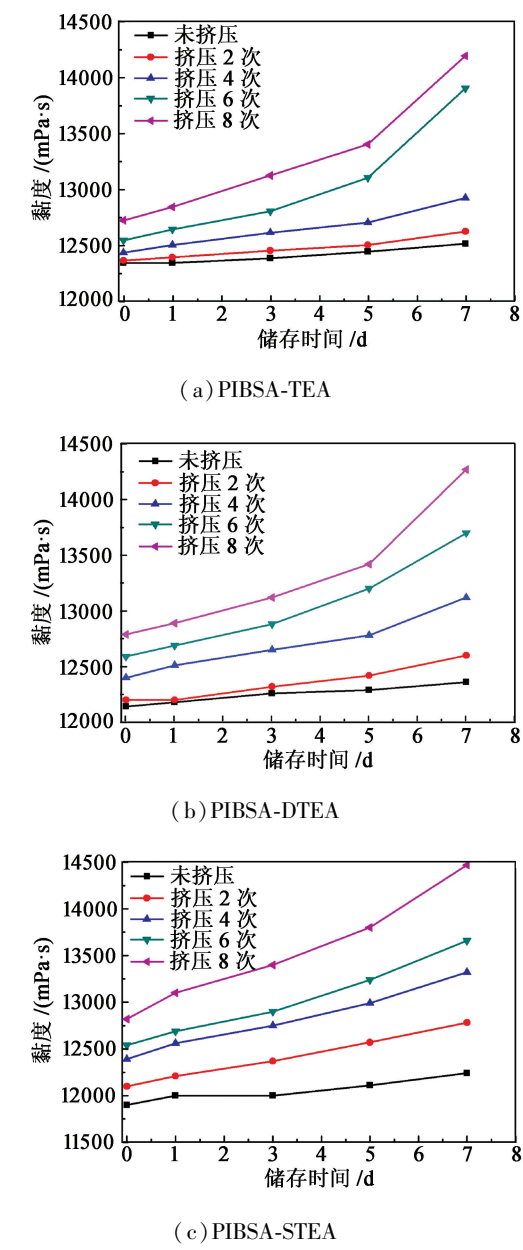
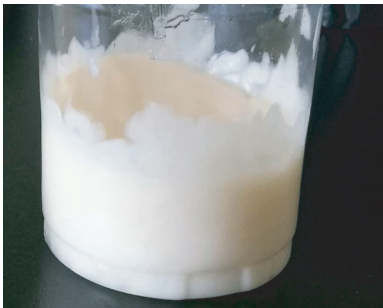


图 4 经挤压后乳化基质在静置储存过程中黏度的变化

Fig. 4 Changes of viscosity in static storage of emulsion explosive matrix after the extrusion process



(a) 未挤压储存 7 d



(b) 挤压 8 次后储存 7 d

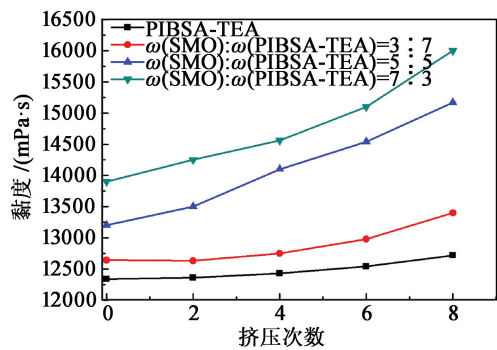
图 5 PIBSA-STEА 制备的乳化基质储存中外观的变化

Fig. 5 Changes in appearance of emulsion explosive matrix formed by PIBSA-STEА

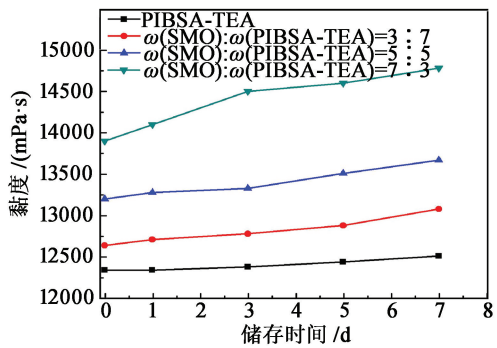
格优势。因此,在制备现场混装乳化炸药时,常会添加一定量的 SMO 来降低成本。研究了添加一定量 SMO 于 PIBSA-TEA 乳化剂后,乳化基质稳定性发生的变化,试验结果如图 6。

加入 SMO 后,乳化基质的黏度在挤压和静置储存过程中均发生了显著的上升,上升幅度高于单独由 PIBSA-TEA 制备的乳化基质;SMO 含量越高,黏度上升幅度越大。

从微观结构图片也可知,挤压 8 次后,SMO 质量分数为 70% 时,乳化基质中硝酸铵结晶颗粒较多(图 7)。说明加入 SMO 后,乳化基质的稳定性有了



(a) 挤压过程



(b) 静置储存

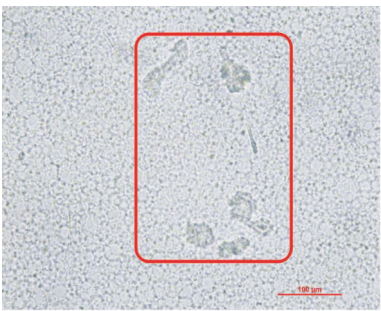
图 6 复合乳化剂制备的乳化基质挤压和静置储存中黏度的变化

Fig. 6 Changes of viscosity in extrusion and static storage of emulsion explosive matrix formed by compound emulsifier

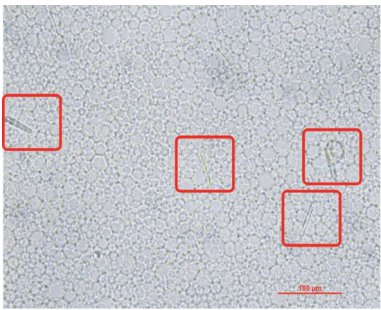
一定程度的降低。这可能归因于 SMO 分子量较小,难以形成强有力的油膜来稳定 W/O 结构。但是,在试验中也发现,SMO 加入后,刚制备出来的乳化基质黏度高于仅使用 PIBSA-TEA 制备的乳化基质。这可能是由于 SMO 具有更好的乳化效率,在相同的乳化条件下,能更进一步地降低乳化基质分散相液滴的尺寸,形成较好的乳化效果,达到细化分散相液滴尺寸的效果^[16]。

2.3 油相类型对乳化基质稳定性的影响

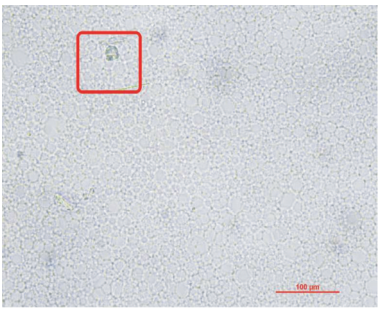
采用生物柴油(在 50 ℃时的运动黏度为 4.24 mm²/s,油-水界面张力为 10.8 mN/m)代替柴油制备现场混装乳化炸药基质,研究油相材料类型改变后,乳化基质稳定性的变化。将生物柴油和同样黏度的矿物油制备的乳化基质进行对比,所得结果如图 8。矿物油由质量分数 72% 的 0[#]柴油和 28% 的 32[#]机械油组成,运动黏度为 4.24 mm²/s,油-水界面张力为 14.47 mN/m。生物柴油由植物或动物油脂与甲醇、乙醇等经酯交换反应得到,其主要成分一般为脂肪酸甲酯或乙酯,是一种可代替石化柴油的再生性燃料。生物柴油和矿物油两者的主要区别在于生物柴油中具有极性较强的酯基,而矿物油一般为



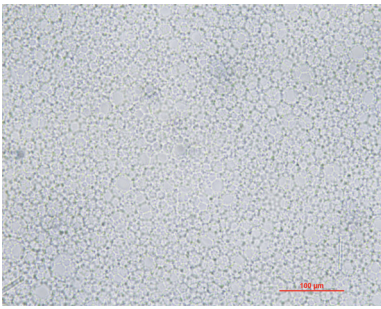
(a) $w(\text{SMO}) : w(\text{PIBSA-TEA}) = 7 : 3$



(b) $w(\text{SMO}) : w(\text{PIBSA-TEA}) = 5 : 5$



(c) $w(\text{SMO}) : w(\text{PIBSA-TEA}) = 3 : 3$



(d) PIBSA-TEA

图 7 不同乳化基质挤压 8 次后的微观结构

Fig. 7 Microstructure of different emulsion explosive matrix extruded for eight times

非极性或极性较弱的烷烃结构。采用生物柴油作为油相材料,乳化基质在挤压过程中黏度上升幅度(16.5%)高于矿物油制备的乳化基质上升幅度(1.4%),表明此情况下乳化基质的稳定性大幅下降。其原因可能在于,油相材料极性增加后(生物

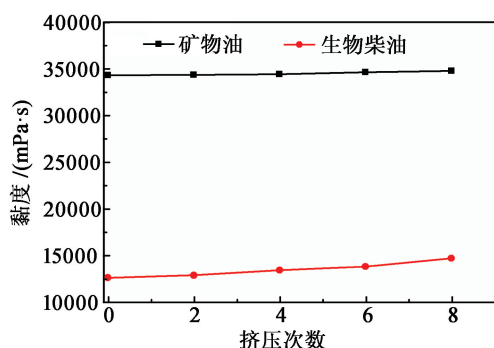


图 8 乳化基质在挤压过程中黏度的变化

Fig. 8 Changes of viscosity of emulsion explosive matrix in extrusion

柴油极性高于矿物油),分散相液滴在相同乳化条件下达到同样尺寸的时间增加,降低了乳化效果,由此降低了乳化基质的稳定性^[17]。从图 9 也可知,乳化基质经挤压和静置储存后,硝酸铵快速地出现结晶现象。

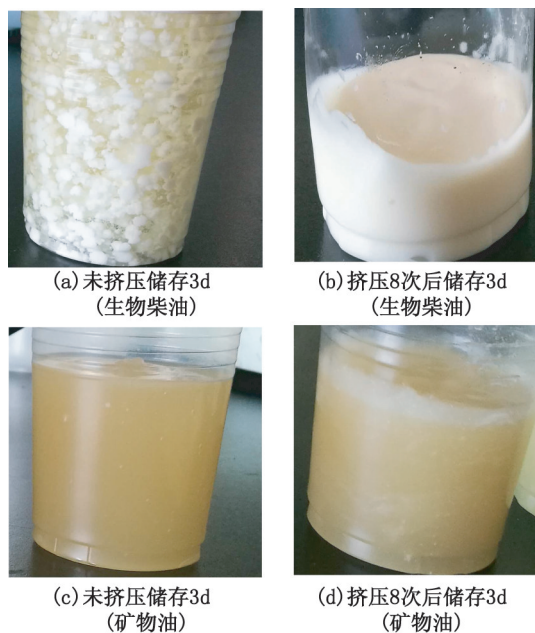


图 9 不同乳化基质的外观变化

Fig. 9 Changes in appearance of different emulsion explosive matrix

3 结论

研究了乳化剂和油相类型对现场混装乳化炸药基质稳定性的影响。获得了乳化剂亲水基结构、复配乳化剂以及油相类型对乳化基质稳定性的影响。

在所列的 3 种 PIBSA 系列乳化剂中,PIBSA-TEA 制备的乳化基质稳定性最高;当在其中加入一定量 SMO 后,由于 SMO 的细化作用,乳化基质的初

始黏度会上升,但鉴于 SMO 难于形成强有力的油膜,乳化基质的稳定性随 SMO 含量的升高而下降。

当采用生物柴油代替柴油作为现场混装乳化炸药油相材料时,乳化基质的稳定性急剧下降。

参 考 文 献

- [1] 高海松. 散装乳化炸药现场混装工艺与装置试验研究[D]. 长沙:长沙矿山研究院,2012.
- [2] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [3] WANG X G. Emulsion explosive[M]. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [4] ZHAO H R, ZHANG K M. The structure recovery capacity of highly concentrated emulsions under shear flow via studying their rheopexy[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(7): 970-976.
- [5] 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: 185-197.
- [6] TSHILUMBU N N, MASALOVA I. Stabilization of highly concentrated emulsions with oversaturated dispersed phase: effect of surfactant/particle ratio[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 120: 216-233.
- [7] ZHANG K M, XU M X, HAO X, et al. Peculiarities of rheological behavior of highly concentrated water-in-oil emulsion; the role of droplet size, surfactant, oil and ammonium nitrate content[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 539-547.
- [8] 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.
- [9] MASALOVA I, FOUDAZI R, MALKIN A Y. The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 375(1/2/3): 76-86.
- [10] 吕兆坤. 高分子醇胺乳化剂的合成及其对乳化炸药贮存稳定性的影响[D]. 南京:南京理工大学,2014.
- [11] LÜ Z K. The synthesis of polymeric alcohol-amine emulsifier and its effect on the storage stability of emulsion explosive[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [12] 尹国靖. 新型乳化剂的合成及其在工业炸药中的应用

用[D]. 南京:南京理工大学, 2012.

YIN G J. Research on the synthesis of a new type emulsifier and its application on industry explosive [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

[11] 谢丽,郭晓晶,李斌栋,等. 聚异丁烯丁二酸三乙醇胺酯的合成及应用研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 1-4.

XIE L, GUO X J, LI B D, et al. Synthesis and application of the polyisobutylene succinic esters based on triethanolamine[J]. Explosive Materials, 2012, 41(2): 1-4.

[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] 张凯铭. 乳化炸药基质的流变性研究[D]. 南京:南京理工大学, 2015.

ZHANG K M. Study of the rheology of emulsion explosive matrix[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.

[14] ZHANG K M, NI O Q. Rheological properties and stability of highly concentrated water-in-oil emulsions with different emulsifiers[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014, 36(4):549-555.

[15] FOUDAZI R, MASALOVA I, MALKIN A Y. The role of interdroplet interaction in the physics of highly concentrated emulsions [J]. Colloid Journal, 2010, 72(1): 74-92.

[16] MASALOVA I, KHARATYAN E. Effect of silica particles on stability of highly concentrated water-in-oil emulsions with non-ionic surfactant [J]. Colloid Journal, 2013, 75(1): 95-102.

[17] MASALOVA I, KHARATYAN E, TSHILUMBU N N. Effect of the type of the oil phase on stability of highly concentrated water-in-oil emulsions [J]. Colloid Journal, 2013, 75(5): 579-585.



(上接第 6 页)

nese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(8): 1318-1324.

[11] 李维光,张继春. 爆破振动作用下顺层岩质边坡稳定性分析[J]. 爆炸与冲击, 2007, 27(5): 426-430.

LI W G, ZHANG J C. Study on rock mass bedding slope stability under blast seism [J]. Explosion and Shock Waves, 2007, 27(5): 426-430.

[12] 陈明,卢文波,周创兵,等. 基于等效加速度的岩质边坡爆破动力稳定性[J]. 爆炸与冲击, 2011, 31(5): 475-480.

CHEN M, LU W B, ZHOU C B, et al. Rock slop stability under blasting vibration based on equivalent acceleration[J]. Explosion and Shock Waves, 2011, 31(5): 475-480.

[13] 李洪涛,卢文波,舒大强. 小波分析在爆破振动加速度推求中的应用[J]. 爆破器材, 2006, 35(5): 4-7.

LI H T, LU W B, SHU D Q. Application of wavelet analysis in calculating blasting vibration acceleration [J]. Explosive Materials, 2006, 35(5): 4-7.

[14] 郑颖人,叶海林,黄润秋,等. 边坡地震稳定性分析探讨[J]. 地震工程与工程震动, 2010, 30(2): 173-180.

ZHENG Y R, YE H L, HUANG R Q, et al. Study on the seismic stability analysis of a slope [J]. Journal of Earthquake Engineering and Engineering Vibration, 2010, 30(2): 173-180.