

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.06.008

树脂微球应用于乳化炸药物理敏化技术的研究^{*}

谢圣艳^{①②} 王科为^② 何俊蓉^① 刘羽飞^② 武彤彤^② 杨 肖^②

①雅化集团三台化工有限公司(四川绵阳,621000)

②山西金恒化工集团股份有限公司(山西晋中,030600)

[摘 要] 对比分析了乳化炸药树脂微球敏化与其他物理敏化方式的优点,提出了树脂微球可作为乳化炸药良好的物理敏化剂。采用树脂微球与一定比例的液体石蜡、二甲基硅油、32#机油混合后发泡,发泡效果良好,并抑制了粉尘,发泡过程及泵送过程对树脂微球破坏较小。试验结果表明:使用最佳发泡温度为 150 ~ 170 ℃ 的树脂微球与 32#机油混合后加热发泡,再与乳化基质进行混合敏化,得到的乳化炸药爆炸性能较好。

[关键词] 乳化炸药;树脂微球;物理敏化;爆炸性能

[分类号] TQ561

Application of Resin Microsphere in Physical Sensitization of Emulsion Explosives

XIE Shengyan^{①②}, WANG Kewei^②, HE Junrong^①, LIU Yufei^②, WU Tongtong^②, YANG Xiao^②

①Santai Chemical Co., Ltd., Yahua Group (Sichuan Mianyang, 621000)

②Shanxi Jinheng Chemical Group Co., Ltd. (Shanxi Jinzhong, 030600)

[ABSTRACT] Advantages of resin microspheres sensitization and other physical sensitization methods of emulsion explosive were compared and analyzed. It was proposed that resin microspheres can be used as a good physical sensitizer of emulsion explosives. The foaming effect of resin microspheres mixed with a certain proportion of liquid paraffin, dimethylsiloxane and 32# engine oil is good, and the dust is restrained. The foaming and pumping process have little damage to the resin microspheres. Experimental results show that the best foaming temperature is 150-170 ℃. Resin microspheres with the best foaming temperature were heated and foamed after mixing with 32# engine oil, and then it was mixed with emulsion matrix for sensitization. The obtained emulsion explosive has good explosion performances.

[KEYWORDS] emulsion explosive; resin microsphere; physical sensitization; explosion performance

引言

一般地说,用机械方法形成的吸留气体、添加化学发泡剂和夹带气体的封闭性的固体微粒是目前国内外乳化炸药生产中比较常用的密度调整方法^[1]。国外大多数公司都采用空心玻璃树脂微球作密度调整剂,少数采用膨胀珍珠岩或吸留气体。国内,则主要采用化学发泡剂和膨胀珍珠岩做密度调整剂^[2]。

1 乳化炸药物理敏化方法对比^[3]

1.1 膨胀珍珠岩敏化

膨胀珍珠岩微粒是一种白色多孔性的松散颗

粒。它是由酸性火山玻璃质熔岩经过破碎、预热、焙烧后体积突然膨胀 7 ~ 30 倍而制成的,是目前国内外乳化炸药中应用较广、价格较低的夹带气体的固体密度调整剂。用膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药密度和药体硬度较大,成型性较好,易装药,药卷变形小,产生的沟槽效应小。但是,用膨胀珍珠岩作敏化剂,乳化炸药的抗压强度低,易在搅拌设备等机械作用下破损;且为粉状,难以实现自动化给料,存在粉尘污染等问题。除此之外,珍珠岩的亲油性强,孔隙是开放型的,表面粗糙。乳化基质中加入珍珠岩后,在储存过程中,其内部会吸入一定量的外部相油,赶跑空气,使内部的气体减少,导致乳化炸药感度降低^[4]。同时,微粒棱角对界面膜也有一定的破坏作用,尤其在机械混药和装药过程中被挤压时,破坏作

^{*} 收稿日期:2021-07-06
第一作者:谢圣艳(1983 -),男,高级工程师,主要从事民爆器材行业技术研发和管理工作。E-mail:xiesy@scyahua.net

用更为明显, 容易造成乳化炸药破乳失效。

1.2 空心玻璃微球敏化

空心玻璃微球是由钠硼硅酸盐材料经特殊工艺制成的薄壁、封闭的微小球体, 球体内部包裹一定量的气体。添加很少量的空心玻璃微球就能有效改变乳化炸药的整体密度。微球均匀地分布在炸药中, 形成无数个微小的稳定的气泡空间(直径小于 250 μm), 起到良好的敏化作用, 能够明显改善乳化炸药的爆轰性能, 提高其储存稳定性^[5]。但空心玻璃微球无法现场发泡制作, 需采购发泡后的空心玻璃微球, 价格昂贵, 来源受到限制, 成本较高; 且空心玻璃微球易碎, 加入过程中存在无效空心玻璃微球。

1.3 树脂微球敏化

树脂微球是一种热膨胀性微胶囊, 其外壳(壁材)具有热塑性, 内包低沸点有机溶剂(芯材)^[6]。根据不同的用途, 其直径一般为 5 ~ 500 μm 不等。受热时, 芯材迅速汽化, 产生内压力; 同时, 壁材受热软化, 在内压力的作用下, 壁材膨胀, 使树脂微球体积增大、发泡, 气体仍在球内; 冷却后, 壳体变硬, 树脂微球强度增大。若壁材热塑性与芯材汽化所产生的内压力匹配适当, 树脂微球则表现出良好的膨胀性能。一般来说, 膨胀后, 树脂微球直径增大到原来的数倍, 体积则增大到原来的 20 ~ 100 倍。膨胀后的树脂微球具有相对的形态稳定性, 冷却后不回缩。树脂微球膨胀导致密度降低, 密度由 1.00 g/cm^3 变为 0.02 g/cm^3 。树脂微球受热膨胀原理见图 1。

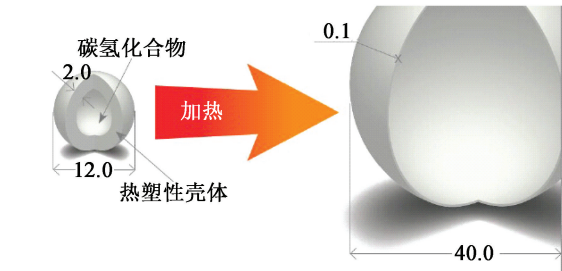


图 1 树脂微球受热膨胀原理(单位: μm)
Fig. 1 Principle of thermal expansion of resin microspheres (unit: μm)

膨胀树脂微球主要成分为碳氢化合物, 用于乳化炸药的敏化时具有以下特点^[7-8]:

- 1) 树脂微球作为还原剂可参与乳化炸药爆炸时的氧化还原反应;
- 2) 用树脂微球生产的乳化炸药具有良好的储存稳定性, 一般可稳定储存 10 个月以上, 且可在不同气候条件下储存;
- 3) 树脂微球优良的弹性和抗压性使得乳化炸药具有良好的抗压强度;

4) 根据乳化炸药爆速和密度的需求, 可选择不同直径的树脂微球产品。

用于乳化炸药敏化的树脂微球性能指标如表 1 所示。

表 1 树脂微球性能指标

Tab. 1 Performance indexes of resin microspheres

性能	指标
外观	白色粉末, 在显微镜下观察无破损
发泡前粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	8 ~ 15
发泡体积倍数	20 ~ 100
发泡后密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	≤ 0.02
起发温度/ $^{\circ}\text{C}$	70 ~ 150
发泡峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	100 ~ 200

由以上分析可知, 树脂微球可作为乳化炸药良好的物理敏化剂。

2 试验部分

2.1 树脂微球与不同包覆剂混合试验

2.1.1 发泡和敏化试验

试验材料: 树脂微球、液体石蜡、二甲基硅油、32#机油。

试验设备: 烘箱、发泡机、电子显微镜、搅拌机。

试验条件: 烘箱加热发泡、发泡机加热发泡、搅拌机敏化。

发泡前的树脂微球直径较小, 呈粉末状, 需受热发泡膨化后用于乳化炸药生产。由于树脂微球的密度低, 在使用环节易漂浮, 操作不当会造成生产环境的粉尘污染, 故采取包覆剂对未发泡的树脂微球进行预处理, 然后进行加热发泡膨化, 可以完美地解决此问题, 且选择的包覆剂可以参与炸药爆炸过程中的化学反应^[9]。

采用国内某公司提供的未发泡树脂微球。在实验室将未发泡的树脂微球分别加入一定比例的液体石蜡、二甲基硅油或 32#机油等混合后, 置于烧杯中在烘箱中发泡, 发泡后用电子显微镜观察发泡情况; 并将发泡后的树脂微球加入到乳化基质中进行敏化, 检测敏化后的乳化炸药性能。在前期烘箱试验的基础上, 又采用树脂微球发泡机^[10]对树脂微球进行加热膨胀发泡, 发泡后检测粒径情况, 并进行乳化基质敏化, 检测炸药性能。

将最佳发泡温度分别为 90(A)、120(B)、150 ~ 170(C)、170 ~ 200(D) $^{\circ}\text{C}$ 的树脂微球直接在烘箱加热一定时间后发泡膨胀; 然后, 将上述 4 种树脂微球

分别与液体石蜡、二甲基硅油或 32#机油混合后,在烘箱内加热一定时间后发泡膨胀。发泡膨胀前、后的相关参数见表 2。

从表 2 的数据可以看出,液体石蜡、二甲基硅油、32#机油均可作为树脂微球的包覆剂,不影响树脂微球的发泡效果。作为树脂微球的包覆剂,在同等加热发泡条件下,液体石蜡可以用很短的加热时间获得较好的发泡效果,在发泡时间上优于其他的包覆剂,但发泡后树脂微球体积变化比其他包覆剂略差;32#机油与二甲基硅油作为包覆剂与树脂微球混合发泡后,树脂微球的体积变化优于液体石蜡作为包覆剂的树脂微球;最佳发泡温度较高的树脂微球发泡后的体积变化较大,更有利于乳化炸药的敏化。所选择使用的 3 种包覆剂的黏度,液体石蜡最大,二甲基硅油、32#机油相对较小。黏度较小的包覆剂与树脂微球混合后的均匀性更好,在充分发泡时间内,有利于树脂微球的均匀发泡。

2.1.2 漂浮和挥发性试验

用液体石蜡、二甲基硅油、32#机油作为包覆剂,分别按照树脂微球(最佳发泡温度120℃)质量的 20%、30%、40%、50%与树脂微球混合后进行加热发泡,观察发泡后树脂微球粉尘的飞扬程度。通过观察,加热发泡后3种发泡的树脂微球都未观察到明显的粉尘飞扬。所选择的3种包覆剂均可以有效地抑制发泡后树脂微球的粉尘。

挥发性是指液态物质在低于沸点的温度条件下转变成气态的能力,以及一些气体溶质从溶液中逸出的能力。具有较强挥发性的物质大多是一些低沸点的液体物质。液体石蜡、二甲基硅油、32#机油均为液体燃料,其不同的挥发性对用于敏化乳化炸药的树脂微球的发泡影响是不同的。用液体石蜡、二甲基硅油、32#机油作为包覆剂与树脂微球混合后进行加热发泡,通过对加热发泡前、后的质量检测分析,可以得出不同包覆剂受热后的挥发情况。在同等发泡条件下,挥发性由大到小为二甲基硅油、32#机油、液体石蜡。

2.1.3 流动性试验

将树脂微球分别与二甲基硅油、32#机油、液体石蜡按照 1:1(质量比)进行混合,观察树脂微球与包覆剂混合后的流动性,见图 2。

分别将 100 g 的树脂微球与 100 g 3 种不同类型的包覆剂在体积为 500 mL 的量筒中混合均匀,倾斜 45°倒入烧杯中。从流入烧杯到无法流动所需要的时间越短,量筒中所剩余的微球混合物质量越少,树脂微球与包覆剂混合后的流动性越好。多次测量所得数据见表 3。

从表3数据可以看出,树脂微球与32#机油混合后的流动性最好,其次是液体石蜡,最差的为二甲基硅油。后期对不同混合物的批量测试验证了这一现象。良好的流动性有利于树脂微球混合物在管道中

表 2 树脂微球发泡试验相关参数

Tab. 2 Related parameters of resin microspheres foaming experiment

包覆剂	微球种类	烘箱温度/℃	加热时间/min	发泡前直径/μm	发泡后直径/μm
无	A	83 ~ 95	24.0	12.75	29.87
	B	105 ~ 122	29.0	24.73	70.68
	C	146 ~ 162	6.0	11.45	46.04
	D	184 ~ 190	10.0	9.37	42.96
二甲基硅油	A	85 ~ 95	36.0	12.75	31.56
	B	110 ~ 119	16.0	24.73	78.17
	C	146 ~ 158	7.0	11.45	48.42
	D	186 ~ 196	8.0	9.37	29.96
32#机油	A	85 ~ 95	36.0	12.75	33.92
	B	110 ~ 119	20.0	24.73	72.64
	C	146 ~ 158	7.0	11.45	43.10
	D	186 ~ 196	7.0	9.37	31.22
液体石蜡	A	85 ~ 95	32.0	12.75	29.98
	B	111 ~ 118	15.0	24.73	71.29
	C	152 ~ 167	5.7	11.45	43.07
	D	182 ~ 194	7.0	9.37	28.61

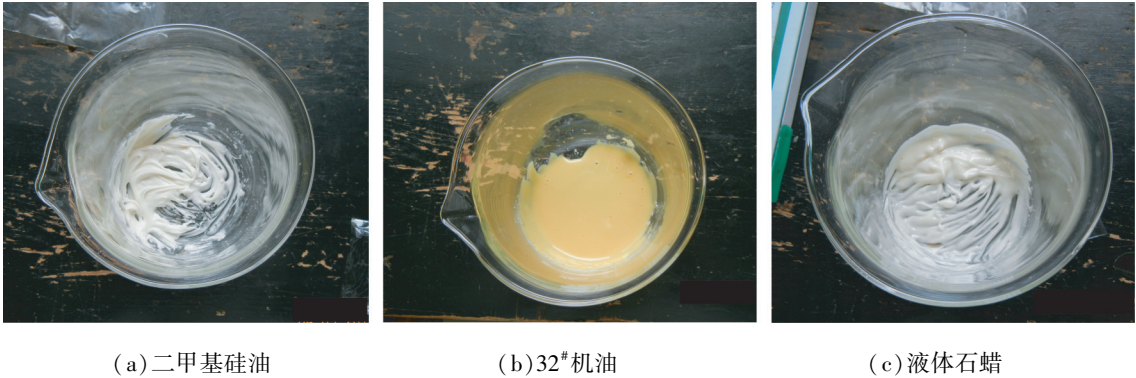


图 2 树脂微球与不同包覆剂混合后的流动性

Fig.2 Fluidity of resin microspheres mixed with different encapsulating agents

表 3 树脂微球混合物的流动性参数

Tab.3 Liquidity parameters of resin microsphere mixture		
包覆剂	时间/s	剩余质量/g
二甲甲基硅油	83 ~ 94	26 ~ 40
32# 机油	62 ~ 72	15 ~ 20
液体石蜡	73 ~ 84	18 ~ 27

进行输送。

综合树脂微球发泡后体积变化、抑制粉尘情况、与包覆剂混合后的流动性、成本等因素，32# 机油作为树脂微球的包覆剂更有利于规模化生产。

2.2 树脂微球敏化的乳化炸药的物化性能

2.2.1 爆炸性能

分别将最佳发泡温度为 120、150 ~ 170、170 ~ 200 ℃ 的树脂微球与 32# 机油按质量比为 1.0 : 0.3 进行混合后加热发泡。取高温敏化生产线生产的乳化基质 5.0 kg(温度 85 ~ 90 ℃)，分别加入发泡后的最佳发泡温度为 120(加入质量分数为 1.11%)、150 ~ 170(加入质量分数为 0.93%)、170 ~ 200 ℃ (加入质量分数为 0.67%) 的树脂微球进行混合敏化，得到乳化炸药。检测乳化炸药的爆炸性能，结果见表 4。

从表 4 的数据可以看出，使用最佳发泡温度为

表 4 树脂微球敏化后乳化炸药的爆炸性能

Tab.4 Explosion performance of emulsion explosive sensitized by resin microspheres				
最佳发泡温度/℃	爆速/ (m · s ⁻¹)	殉爆距离/cm	猛度/ mm	密度/ (g · cm ⁻³)
120	5 050 ~ 5 200	6	15.4	1.11
150 ~ 170	5 300 ~ 5 450	7	18.4	1.12
170 ~ 200	5 100 ~ 5 250	7	18.2	1.11

150 ~ 170 ℃ 的树脂微球与 32# 机油混合后加热发泡，与乳化基质进行混合敏化，得到的乳化炸药爆炸性能较好。多次试验验证了这一现象。乳化炸药中包含的敏化气泡应当尽可能的细小，而且必须分布均匀，以便在绝热压缩时于炸药内部均匀分布许多急剧升温形成的灼热点。通常气泡直径在 1 ~ 100 μm 之间，最好是在 50 μm 以下^[2]。最佳发泡温度为 150 ~ 170 ℃ 的树脂微球发泡后直径略小于 50 μm，与乳化基质混合敏化后爆炸性能较好。最佳发泡温度为 120 ℃ 的树脂微球发泡后直径(70 ~ 80 μm)较大，与乳化基质混合敏化后爆炸性能较差。

2.2.2 乳化炸药黏度^[7]

采用 Brookfield DV-I 型黏度仪(5 轴, 10 r/min)测定了不同敏化方式的乳化炸药的黏度，分别是高温化学敏化乳化炸药(敏化温度 80 ~ 90 ℃，质量分数 0.33%)、珍珠岩敏化乳化炸药(敏化温度 45 ~ 55 ℃，质量分数 4.00%)、树脂微球敏化乳化炸药(敏化温度 80 ~ 90 ℃，质量分数 0.40%)，黏度随温度的变化趋势见表 5。

表 5 3 种乳化炸药在不同温度下的黏度

Tab.5 Viscosity of three kinds of emulsion explosives at different temperatures

敏化剂	温度/℃					
	30	40	50	60	70	80
珍珠岩	44 570	43 530	42 080	40 850	39 400	38 900
树脂微球	43 650	40 390	38 800	36 890	33 680	29 960
化学敏化	38 790	37 550	35 120	34 360	32 150	29 510

从表 5 的数据可以看出，温度在 80 ℃ 时，树脂微球敏化乳化炸药的黏度略高于化学敏化乳化炸药，却远小于珍珠岩敏化乳化炸药；随着温度的不断降低，3 种乳化炸药的黏度均有不同程度的增高，当

温度降低到 30 ℃ 时,树脂微球敏化乳化炸药黏度略小于珍珠岩敏化乳化炸药,但高于化学敏化乳化炸药。由此说明:树脂微球乳化炸药在高温时同化学敏化乳化炸药一样具有良好的流动性,有利于生产线输送及装药效率的提高;在常温时,同珍珠岩敏化乳化炸药一样具备黏稠、较硬的物理性能,有利于提升药卷成品良好的外观形态。

2.2.3 抗破坏性

采用日本精工电子 SPI3800N 型扫描电子显微镜对树脂微球进行电镜扫描,观察树脂微球发泡过程及泵送各过程对树脂微球的破坏性。

分别采用烘箱和发泡机对树脂微球进行发泡,并在扫描电镜下观察发泡机的螺杆是否对树脂微球造成破损。通过对比树脂微球发泡前、烘箱发泡、发泡机发泡的电镜照片(图 3)发现,树脂微球发泡前、后基本无因受热发泡所产生的破坏,能满足乳化炸药敏化的质量要求。

将发泡好的树脂微球分别通过螺杆泵 10 次和 20 次,与未通过螺杆泵的树脂微球进行对比,用扫描电镜观察发泡时树脂微球通过螺杆泵的次数对树脂微球的破坏情况。结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,螺杆泵对树脂微球基本没有造成破坏。据报道,树脂微球敏化的乳化炸药具有

泵送稳定性^[11]。由此可以说明:树脂微球耐剪切、耐压性较强,生产线的螺杆泵、叶片泵等输送装置不易破坏其稳定结构。

2.2.4 储存稳定性^[7]

将珍珠岩敏化、化学敏化、树脂微球敏化的乳化炸药各 50 g 置于表面皿中,在不同温度(−12 ~ 38 ℃)与不同湿度(35% ~ 90%)条件下自然储存。将 3 个试样用电导率仪每月测量 1 次电阻,并观察乳化炸药外观变化,试验结果见表 6。

从表 6 的数据可以看出:3 种敏化方式的乳化炸药在自然条件下储存后,采用树脂微球敏化的乳化炸药储存期最长,可达 360 d,物理状态无明显变化;而采用珍珠岩敏化或化学敏化的乳化炸药储存期适当降低,分别为 180 d 及 240 d。

3 结 论

1)树脂微球可作为乳化炸药良好的物理敏化剂;将树脂微球与一定比例的液体石蜡、二甲基硅油、32#机油混合后发泡,发泡效果良好,并抑制了粉尘;发泡过程及泵送过程对树脂微球破坏较小;所生产的乳化炸药储存期较长,可达 360 d。

2)通过试验数据分析,32#机油与树脂微球混合

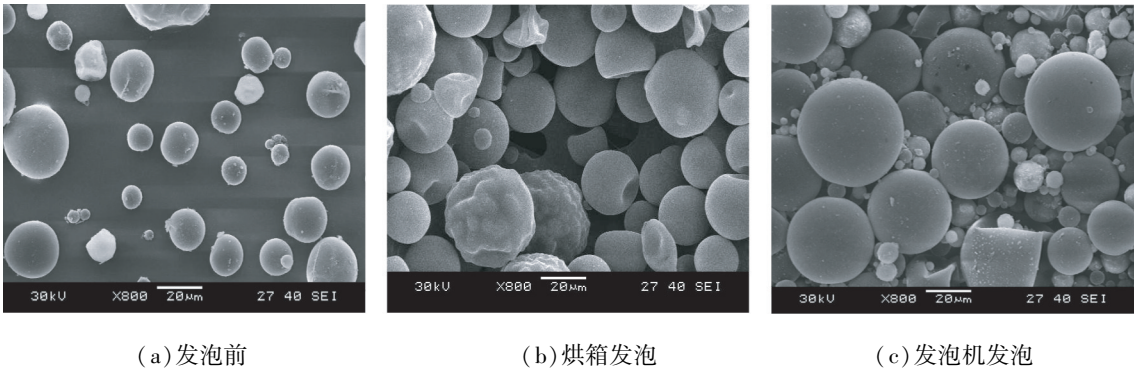


图 3 树脂微球发泡前、后的电镜照片

Fig. 3 SEM photos of resin microspheres before and after sensitizing

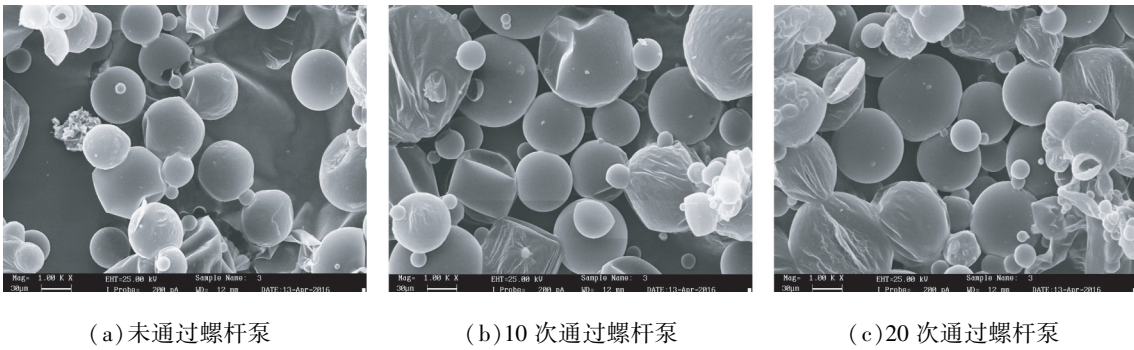


图 4 树脂微球通过螺杆泵对比电镜照片

Fig. 4 Comparative SEM photos of resin microspheres passing through screw pump

表 6 3 种乳化炸药自然储存后的稳定性
Tab.6 Stability of three kinds of emulsion explosives in natural storage

时间/d	珍珠岩敏化	化学敏化	树脂微球敏化
0	软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$,透亮
30	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
90	稠软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
120	较软,部分导电	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
180	药卷两端稀,表皮析晶, $\Omega = 0$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
240	药卷表皮发软,内硬, $\Omega = 0$	稠软,胶体微导电	柔软, $\Omega = \infty$
300	药卷结硬, $\Omega = 0$	稠软,胶体部分导电	柔软, $\Omega = \infty$
360	药卷结硬, $\Omega = 0$	略硬,胶体部分导电	柔软, $\Omega = \infty$

物的流动性最好。使用最佳发泡温度为 150 ~ 170℃树脂微球与 32#机油混合后加热发泡,再与乳化基质进行混合敏化,得到的乳化炸药爆炸性能较好。

参 考 文 献

[1] 谢圣艳,高欣,张洪文. 浅谈木粉在膨化硝酸铵炸药中的物理敏化作用[J]. 爆破器材,2010,39(5):15-17,19.
XIE S Y,GAO X,ZHANG H W. Discussion on physical sensitization of wood powder in expanded ammonium nitrate explosive [J]. Explosive Materials, 2010, 39 (5):15-17,19.

[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] 谢圣艳,何俊蓉,李斌,等. 树脂微球敏化乳化炸药的安全性研究[J]. 爆破器材,2018, 47(3):46-50.
XIE S Y,HE J R,LI B,et al. Safety of emulsion explosives sensitized by resin microspheres[J]. Explosive Materials, 2018 , 47(3):46-50.

[4] 汪书生,陈建国,蒋文奇. 乳化炸药珍珠岩物理敏化技术探讨[J]. 科技创新与应用,2014(21):59.

[5] 彭渊. 胶状乳化炸药质量影响因素研究[D]. 南京:南京理工大学,2018:47-49.
PENG Y. Study on quality influencing factors of colloidal emulsion explosive [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018:47-49.

[6] 何思阳,齐会民,刘峰,等. 丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚低温热膨胀微胶囊的制备与性能[J]. 塑料工业,2013, 41(5):96-100.

HE S Y, QI H M, LIU F, et al. Preparation and property of low temperature expandable microspheres with acrylonitrile and acrylates[J]. China Plastics Industry, 2013,41 (5): 96-100.

[7] 谢圣艳,何俊蓉,肖景龙,等. 树脂微球敏化乳化炸药技术研究[J]. 爆破器材,2018, 47(1):26-31.
XIE S Y,HE J R,XIAO J L, et al. Study on sensitizing technology of emulsion explosive sensitized by resin microsphere[J]. Explosive Materials, 2018, 47(1):26-31.

[8] 王琦. 膨胀树脂微球敏化乳化炸药爆炸特性及安定性研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2020:117-120.
WANG Q. Explosion characteristics and stability of emulsion explosive sensitized by expanded resin microsphere [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2020:117-120.

[9] 陈江涛,吴红波,朱可可,等. 树脂微球对乳化炸药爆炸性能影响的实验研究[J]. 安徽化工,2019,45(1): 52-54,59.
CHEN J T, WU H B, ZHU K K, et al. Experimental study on the effect of sensitization method on detonation performance of emulsion explosive [J]. Anhui Chemical Industry, 2019,45(1): 52-54,59.

[10] 谢圣艳,何俊蓉,李杨,等. 一种制备乳化炸药物理敏化用发泡树脂微球的装置及其方法: CN201410574149.0[P]. 2015-02-04.

[11] 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):23-25,29.
YE Z W,SU M Y. Study on sensitization of NL organic microspheres to emulsion explosive[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2012,32(2):23-25,29.