

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0092-05

含双子表面活性剂的新型油相材料制备与性能研究

陈丽^{1,2}, 解战峰¹, 雷智军³, 王海燕³, 姚如意³, 张凡¹

(1. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061; 2. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094; 3. 陕西北方民爆集团有限公司, 陕西 西安, 710061)

摘要: 为了增强乳化炸药的稳定性和爆炸性能, 在传统基于失水山梨醇单油酸酯 (Span80) 和聚异丁烯丁二酰亚胺 (T154) 的复合油相材料中加入阳离子双子表面活性剂 18-2-18, 设计了一种新型复合油相材料, 并以此制备了乳化炸药, 测试了复合油相材料主要性能参数, 考察了 18-2-18 含量对乳化炸药的乳胶基质粘度、内相粒径及爆炸性能的影响。结果表明: 加入 18-2-18 的新型复合油相材料的酸值、水分、粘度、滴熔点等指标均达到工业生产标准; 与传统复合油相材料相比, 新型复合油相材料中的 18-2-18 含量为 0.7% 时, 其乳化剂含量从 38.0% 降低至 23.7%, 降低了复合油相材料的生产成本; 乳胶基质内相粒径由 4.00 μm 减小到 1.22 μm , 提高了乳胶炸药的稳定性; 乳化炸药爆速达到 5 042 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 且 20 次高低温循环后仍然能够稳定爆轰, 爆速为 4 512 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

关键词: 复合油相材料; 双子表面活性剂; 乳化剂; 乳化炸药; 爆炸性能

中图分类号: TJ55; TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.013

Preparation and Property Study of Novel Oil Phase Materials Containing Gemini Surfactant

CHEN Li^{1,2}, XIE Zhan-feng¹, LEI Zhi-jun³, WANG Hai-yan³, YAO Ru-yi³, ZHANG Fan¹

(1. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 3. Shaanxi North Industrial Explosive Group Co. Ltd., Xi'an, 710061)

Abstract: In order to enhance the stability and explosion property of emulsion explosives, a novel composite oil phase material was designed by adding cationic Gemini surfactant 18-2-18 to the traditional composite oil phase material based on sorbitol monooleate (Span80) and polyisobutylene succinimide (T154), and emulsion explosives were prepared based on this. The main property parameters of the composite oil phase material were tested, and the influence of 18-2-18 content on the emulsion matrix viscosity, inner phase particle size, and explosion property of emulsion explosives was investigated. The results show that the acid value, moisture content, viscosity, and drop melting point of the new composite oil phase material added with 18-2-18 all meet the industrial production standards; Compared with traditional composite oil phase materials, when the content of 18-2-18 in the new composite oil phase materials is 0.7%, the emulsifier content decreases from 38.0% to 23.7%, which reduces the production cost of composite oil phase materials; The inner phase particle size of the emulsion matrix decreases from 4.00 μm to 1.22 μm , which improves the stability of emulsion explosives; The detonation velocity of emulsion explosives reaches 5 042 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, and after 20 cycles of high and low temperatures, it can still detonate stably, with a detonation velocity of 4 512 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Key words: Composite oil phase material; Gemini surfactant; Emulsifier; Emulsion explosive; Explosion property

乳化炸药是一种 W/O 型乳状液, 因其原料来源广泛、生产工艺简单, 具有防水、安全、环保和稳定

性好等优点, 在国内外工程爆破中得到广泛应用。但其存在贮存期短的缺点, 因此, 提高乳化炸药的爆轰

收稿日期: 2024-03-13

作者简介: 陈丽 (1993-), 女, 工程师, 主要从事乳化炸药性能研究。

基金项目: 应用物理化学重点实验室开放课题基金 (No.WDYX22614260205); 陕西省自然科学基金项目 (No.2023-JC-QN-0119)。

引用本文: 陈丽, 解战峰, 雷智军, 等. 含双子表面活性剂的新型油相材料制备与性能研究[J]. 火工品, 2024(4): 92-96.

性能和稳定性是其研究的重点之一^[1-5]。已有研究表明,油相材料是影响乳化炸药性能的主要因素^[6-7]。油相材料是由油相和乳化剂按一定比例复配而成,其中,乳化剂的种类选择及配比对乳化炸药性能起着关键作用。传统油相材料常用的乳化剂主要由失水山梨醇单油酸酯(Span80)与丁二酰亚胺类高分子组成。其中,Span80用来降低油水界面张力,具有抗剪切能力强、易成乳等优点,但由于其分子结构不规整,亲水亲油基团在油水界面成膜致密性较差,形成的乳化炸药储存期较短、稳定性差^[8]。聚异丁烯丁二酰亚胺(T154)用来增强界面膜的强度,其特殊的立体网络结构大大提高了乳化炸药的稳定性,但由于其分子中存在长链结构聚异丁烯,因此成乳性能较差^[9]。为改善传统油相材料的上述缺点,研究人员通常在其中添加双子表面活性剂。双子表面活性剂是由联接基团通过共价键紧密联接2个两亲分子的离子头基形成的一种新型乳化剂,具有较低的界面张力和临界胶束浓度,与传统表面活性剂具有良好的协同作用,能够提高传统表面活性剂的分散乳化等作用^[10-11]。宋力骞等^[12]研究了以马来酸酐为联接基团的MAH-Arlacel C双子乳化剂的合成工艺及其在乳化炸药中的应用。王开贵等^[13]合成了失水山梨醇硬脂酸酯双子乳化剂(DSP60),并考察了DSP60在乳化炸药中的应用情况,试验表明以该乳化剂制备的乳胶基质储存稳定性更好,炸药爆炸性能优异。王彪等^[14]合成了大豆磷脂-失水山梨醇单油酸酯双子乳化剂(PC-SP),通过乳化力考察了PC-SP的动力学稳定性,结果表明PC-SP的动力学稳定性优于失水山梨醇单油酸酯。

本文在基于Span80和T154的油相材料中加入阳离子双子表面活性剂18-2-18,设计了一种新型复合油相材料,并以此制备了乳化炸药,测试了复合油相材料主要性能参数,考察了18-2-18含量对乳化炸药的乳胶基质粘度、内相粒径及爆炸性能的影响。

1 试验方案

1.1 试剂与仪器

试验试剂:硝酸铵,安徽淮化集团有限公司,工

业级;硝酸钠,安徽淮化集团有限公司,工业级;18-2-18,依据文献[15]自制,其结构式见图1;敏化剂(A剂)、敏化剂(B剂),工业级。

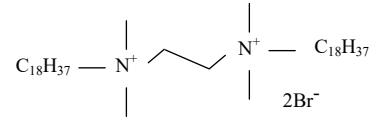


图1 双子表面活性剂18-2-18结构式

Fig.1 The structure of Gemini surfactant 18-2-18

试剂仪器:纳米激光粒度仪,Zetaizer NanoS,英国Malvern Instrument LTD;油浴烘箱,DV-80L,金华市华诚恒磊实验仪器厂;智能单段爆速仪,XZZ-BSZ-1,北京恒奥德仪器仪表有限公司;DVNXLVCJG型旋转粘度计,美国博勒飞Brookfield。

1.2 复合油相材料的制备

复合油相材料配比如表1所示。按表1中的比例称取各种乳化剂并加热到80℃,搅拌15min,再加入称量好的复合蜡和机油,温度保持在80℃,搅拌30min,将混合体系倒入模具中冷却至室温,即得到复合油相材料。

表1 复合油相材料配比 (%)

Tab.1 The ratio of composite oil phase material

序号	复合蜡	机油	Span80	T154	18-2-18	卵磷脂
市面配方	55.0	7.0	23.0	12.0	-	3.0
1 [#]	56.7	20.0	20.0	3.0	0.3	-
2 [#]	56.5	20.0	20.0	3.0	0.5	-
3 [#]	56.3	20.0	20.0	3.0	0.7	-
4 [#]	56.0	20.0	20.0	3.0	1.0	-
5 [#]	55.0	20.0	20.0	3.0	2.0	-

1.3 乳化炸药的制备

将一定量硝酸铵和硝酸钠溶解于90~100℃水中,恒温待用。将复合油相材料加入到乳化罐中,加热至95℃,使其完全熔化。将水相溶液缓慢加入油相材料中,调整转速为1200r·min⁻¹,高速剪切3min,制备的乳胶基质冷却至55~60℃,在搅拌下加入敏化剂得到乳化炸药。将敏化好的乳化炸药挤压装入Φ35mm的纸筒中,每个纸筒装入量约200g。

表2 乳胶基质配方

Tab.2 The formulation of emulsion matrix

名称	硝酸铵	硝酸钠	水	复合油相材料
w/%	76.0	8.0	10.0	6.0

1.4 复合油相材料性能参数测定

目测观察油相材料外观有无机械杂质;按照GB 5009.229-2016测定油相材料的酸值;按照GB/T

260-2016 测定油相材料的水分, 按照 GB/T 8026-2014 测定油相材料的滴熔点。

1.5 药卷粒子粒径分布测定

为了考察双子表面活性剂 18-2-18 的乳化效果, 采用纳米激光粒度仪测试药卷粒子粒径分布。具体方法为: 取药卷不同位置试样共 2 g 置于试管中, 溶于石油醚, 样品呈现悬浊液, 轻轻振荡试管, 使用纳米激光粒度仪测试样品中的粒子粒径分布。

1.6 粘度测试

采用 DVNXLVCJG 型旋转粘度计测量乳胶基质的粘度, 样品量为 2 g。测定温度为 60 °C, 选择 CP-41 转子, 转速为 20 RPM, 测试时间为 2 min, 每个样品测定 2 次, 结果取平均值。

1.7 爆速测试

按照 GB/T 13228-2015 工业炸药爆速测定方法进行爆速测定。保持炸药原装药状态, 将 2 根漆包圆铜线并行缠绕作为传感元件, 按规定方法安装在炸药中或炸药表面, 利用爆轰化学反应区能使靶线两端电阻瞬间变小的特征, 测量稳定爆轰在一定长度 (L) 炸药中传播所用的时间 (t), 计算测量段炸药的平均爆速。

1.8 殉爆距离测试

按照 WJ/T 9055-2006 工业炸药殉爆距离试验方法进行殉爆距离测定。采用沙地法, 将被测药卷放置于与其直径相同的沟槽中, 主药卷插入 8 号雷管, 深度为雷管长度的 2/3。受爆药卷的捏头端与主爆药卷的半圆穴相对应。设定药卷间距离为 L , 以药卷间最短距离计算, 进行起爆。以 3 次平行试验都能殉爆的最大距离作为被测炸药的殉爆距离。

2 结果与讨论

2.1 复合油相材料性能参数

复合油相材料主要性能参数测试结果如表 3 所示。由表 3 可见, 含 18-2-18 的新型油相材料无机机械杂质, 酸值为 $2.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 水分含量为 0.31%, 粘度为 $12.4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (100 °C), 滴熔点为 67 °C, 均符合某油相生产厂家的企业标准^[16]。

表 3 复合油相材料主要性能参数

Tab.3 The main performance parameters of composite oil phase materials

名称	复合油相材料	某企业标准 ^[16]
机械杂质	无	无
酸值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	2.2	2.0 ~ 4.0
水分含量/%	0.31	≤0.50
粘度 (100 °C) / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	12.4	10.0 ~ 16.0
滴熔点/°C	67	50 ~ 80

2.2 18-2-18 含量对乳胶基质粘度的影响

乳化炸药的基础是乳胶基质, 其性能对炸药性能有决定性影响。乳胶基质的绝对粘度(或称表观粘度)关系着炸药的爆炸性能、储存稳定性等。60 °C下, 不同含量 18-2-18 复合油相材料制备的乳胶基质粘度如表 4 所示。由表 4 可见, 当 18-2-18 含量在 0.7 %以下时, 随着 18-2-18 含量增大, 乳胶基质的粘度逐渐升高; 当 18-2-18 含量高于 0.7 %时, 随着 18-2-18 含量增大, 乳胶基质的粘度逐渐降低。

表 4 不同含量 18-2-18 复合油相材料制备的乳胶基质粘度

Tab.4 Viscosity of emulsion matrix prepared by composite oil phase materials with different content of 18-2-18

$w_{18-2-18}/\%$	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
$\eta_{\text{乳胶基质}}$ (60 °C) / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	21 450	22 840	24 380	23 920	23 500

2.3 18-2-18 含量对乳胶基质内相粒径的影响

乳胶基质内相粒子大小及其分布是乳化炸药稳定性的重要标志。一般来说, 乳胶基质内相粒径越小、分布越窄, 乳化炸药的稳定性就越好。采用粒度分析仪测定不同含量 18-2-18 油相材料制备的乳胶基质粒径, 结果如表 5 所示。

表 5 不同含量 18-2-18 复合油相材料制备的乳胶基质粒径

Tab.5 Particle size of emulsion matrix prepared by composite oil phase material with different content of 18-2-18

$w_{18-2-18}/\%$	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
乳胶平均粒径/ μm	2.94	2.35	1.22	2.03	2.47

由表 5 可见, 当 18-2-18 含量在 0.7 %以下时, 随着 18-2-18 含量的增加, 乳胶基质的粒径逐渐减小, 表明 18-2-18 的加入能够减小乳胶基质内相粒径。这是因为当表面活性剂的浓度超过 CMC (临界胶束浓度) 时, 表面活性剂的增加会导致油相材料的动力粘度变大, 进而使乳胶基质平均粒径减小。而当 18-2-18 含量进一步增大至 2.0 %时, 乳胶基质的粒径又逐渐增大。这是因为随着 18-2-18 含量的进一步增加, 油相粘度增大, 使乳胶基质的粘度增加, 造成水相在油

相中的分散难度增加,所需的乳化剪切能量增加,在剪切速率不变的条件下,将导致乳胶基质粒径增大。

由此可知,18-2-18能够有效改变乳胶基质内相粒径。结合表1可知,传统复合油相材料中的乳化剂(Span80、T154、卵磷脂)含量为38%,由此制得的乳化炸药的乳胶基质内相粒径为4.00 μm;当18-2-18含量为0.7%时,复合油相材料配方中乳化剂(Span80、T154、18-2-18)含量为23.7%,低于传统配方的乳化剂含量,但其制备的乳胶基质粒径最小,为1.22 μm。这是由于在18-2-18的作用下,Span80和T154具有良好的乳化协同作用,乳化分散时能够形成更大的油水界面,也即形成更小的乳胶粒子。

高低温循环法是研究乳化炸药稳定性的常用方法。高低温循环后不同含量18-2-18复合油相材料制备的乳胶基质粒径如表6所示。由表6可见,经过10次高低温循环后,18-2-18含量为0.3%~2.0%的乳胶基质内相粒径变化幅度均较小;经过20次高低温循环后,从显微镜下,可以明显观察到乳胶基质有破乳现象,此时,除18-2-18含量为0.3%的乳胶基质内相粒径变化幅度较小外,18-2-18含量在0.5%~2.0%的乳胶基质内相粒径均有明显增大。

表6 高低温循环后不同含量18-2-18复合油相材料制备的乳胶基质粒径

(μm)

Tab.6 Particle size of emulsion matrix prepared by composite oil phase material with different content of 18-2-18 after high and low temperature cycle

$w_{18-2-18}/\%$	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
10次高低温循环	3.03	2.41	1.27	2.11	2.57
20次高低温循环	3.27	3.17	1.97	2.87	3.42

2.4 18-2-18含量对乳化炸药爆炸性能的影响

不同含量18-2-18复合油相材料制备的乳化炸药的爆炸性能参数测试结果如表7所示。由表7可见,18-2-18含量在0.3%~0.7%之间时,随着18-2-18含量增加,乳化炸药的爆速逐渐增加;当18-2-18含量继续增大时,乳化炸药的爆速反而下降。结合表5~6中18-2-18含量对乳胶基质内相粒径的影响可以看出,乳化炸药的爆速与乳胶基质内相粒径密切相关,粒径越小、爆速越大。这是因为粒径越小,油相材料与水相分散越好,在爆炸时二者能够充分反应,因此乳化炸药的爆速越高。当18-2-18含量增加至2.0%

时,由于乳化炸药粘度的增加造成水相难以分散,形成的乳胶基质内相粒径增大,因此乳化炸药爆速反而下降。18-2-18含量为0.7%时,制备的乳化炸药爆速最高,可达5042 m·s⁻¹。

表7 不同含量18-2-18复合油相材料制备的乳化炸药的爆炸性能参数

Tab.7 Explosion properties of emulsion explosive prepared by composite oil phase materials with different contents of 18-2-18

样品编号	$w_{18-2-18}/\%$	爆速/(m·s ⁻¹)	殉爆距离/cm	10次高低温循环		20次高低温循环	
				爆速/(m·s ⁻¹)	殉爆距离/cm	爆速/(m·s ⁻¹)	殉爆距离/cm
市面配方	-	4613	7	4527	6	3820	5
1 [#]	0.3	4725	9	4536	9	4059	7
2 [#]	0.5	4813	9	4643	9	4223	7
3 [#]	0.7	5042	9	4890	9	4512	8
4 [#]	1.0	4918	9	4753	7	4345	5
5 [#]	2.0	4770	9	4500	7	4002	5

由表7还可以看出,含表面活性剂18-2-18的乳化炸药在经20次高低温循环后,其爆速和殉爆距离明显下降。18-2-18含量在0.3%~0.7%之间时,随着18-2-18含量的增加,经过20次高低温循环后乳化炸药的爆速和殉爆距离下降幅度减小,与乳胶基质内相粒径大小成反比,即粒径越小,乳化炸药的稳定性越好。当18-2-18在油相材料中含量为0.7%时,制备的乳化炸药粒径最小,爆速和感度最高,稳定性也最好。当18-2-18含量继续增大到2.0%时,经过20次高低温循环,乳化炸药的爆速快速下降,这是因为此时乳胶基质内相粒径增大,乳胶粒子膜的强度变低,在受到外界环境变化影响时,受到的作用力较大,乳胶粒子容易破乳,从而使乳化炸药性能变差。

综上所述,阳离子双子表面活性剂18-2-18对于Span80和T154的乳化性能具有良好的协同增效功能,在传统油相材料中加入少量阳离子双子表面活性剂,制备的乳化炸药的爆速得到很大提高,同时贮存稳定性也明显增强。分析认为双子表面活性剂虽然不是高分子物质,但其也具有较大分子量,其粘度大,能够增强界面膜强度,且乳化能力较好,能有效降低乳化炸药油水界面的张力,使水相能够形成更小的液滴分散在油相中。乳化过程中,高分子乳化剂可以形成网络状架构,双子表面活性剂与Span80能够有效填充形成界面膜时的空隙,增强界面膜强度,所以复

配后的乳化剂显示出更加优良的稳定性。同时, 18-2-18 本身带有阳离子电荷, 它的加入能够增强乳胶粒子本身的电量, 减弱了乳胶粒子之间的碰撞融合几率。18-2-18 在油水界面与 Span80、T154 相互作用, 在提高乳化效果的同时可减少 Span80 和 T154 的用量, 使油相材料的成本通过乳化剂用量的减少而得到降低。

3 结论

(1) 通过对高低温循环后乳化炸药的粒径进行分析, 发现当 18-2-18 在油相材料中的含量为 0.7 % 时, 经过 10 次高低温循环后的粒径为 1.27 μm , 经过 20 次高低温循环后的粒径为 1.97 μm , 粒径变化较小。

(2) 对含双子表面活性剂的新型油相材料及性能进行了实验研究, 结果表明当双子表面活性剂 18-2-18 在油相材料中的含量为 0.7% 时, 制备的乳胶基质平均粒径为 1.22 μm , 乳化炸药的爆炸性能最好, 其爆速为 5 042 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 殉爆距离大于 9 cm, 经过 20 次高低温循环后爆速为 4 512 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 殉爆距离大于 8 cm。

(3) 通过对比分析乳化炸药粒子粒径和爆炸性能, 发现双子表面活性剂 18-2-18 的加入能够显著减小乳胶基质中粒子的粒径, 从而提高乳化炸药的稳定性和爆速。

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [2] 尤静娴, 杨文超, 胥雪萍. 油相材料对乳化炸药储存性能影响的实验研究[J]. 云南化工, 2022, 49(03): 39-48.
- [3] 徐飞扬, 吴红波, 夏曼曼, 等. 油相材料和乳化剂对乳化炸药爆轰性能的影响[J]. 火工品, 2017(6): 41-44.
- [4] 赵明生, 张力, 韦剑, 等. 水相组分对混装乳化炸药的性能影响研究[J]. 工程爆破, 2021, 27(05): 90-92.
- [5] 陈江涛, 吴红波, 朱可可, 等. 油相材料对乳化炸药储存稳定性的影响[J]. 煤矿爆破, 2018(05): 28-32.
- [6] 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨[J]. 火炸药学报, 2002(01): 36-40.
- [7] 张宏科, 宋磊. 浅析乳化炸药贮存期稳定性的影响因素[J]. 天津化工, 2012, 26(06): 39-40.
- [8] 张强, 周晓琼. Span-80 乳化剂合成工艺对乳化炸药稳定性的影响[J]. 煤矿爆破, 2020, 38(1): 1-5.
- [9] 武海英. 高分子乳化剂对现场混装乳化炸药稳定性的影响[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [10] 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.
- [11] 张咪咪. 新型复合油相及其专用乳化剂的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- [12] 宋力骞. 失水山梨醇倍半油酸酯及双子衍生物的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [13] 王开贵, 陈龙. 双子乳化剂的合成及其在乳化炸药中的应用[J]. 煤矿爆破, 2016(05): 10-12.
- [14] 王彪, 郝亮, 张建忠, 等. 新型双子乳化剂的合成及其在乳化炸药中的应用[J]. 广州化工, 2022, 50(1): 52-54.
- [15] Black J W, Jennings M C, Azarewicz J, et al. TMEDA-derived biscationic amphiphiles: an economical preparation of potent antibacterial agents[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2014, 24(1): 99-102.
- [16] Q/59752595-X.2-2019 复合油相[S]. 四川金雅科技有限公司, 2019.