

文章编号: 1003-1480 (2025) 02-0059-09

# 油相材料对现场混装乳化炸药基质非等温热分解特性的影响

葛立芳<sup>1</sup>, 魏国<sup>1</sup>, 吴攀宇<sup>1</sup>, 倪林<sup>1</sup>, 刘锋<sup>2</sup>

(1. 安徽江南化工股份有限公司, 安徽 合肥, 230088; 2. 安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南, 232000)

**摘要:** 为研究油相材料对现场混装乳化炸药基质热稳定性的影响, 对6种油相比乳胶基质样品的微观结构、热分解过程、热分解动力学参数和热分解机理函数进行了实验和计算。结果表明: 油相比不同会导致乳胶基质连续相油膜变化和分散相液滴粒径分布差异, 油相材料中机油质量分数在 $0 \leq \omega_e \leq 0.62$ 时, 分散相液滴粒径分布影响占主导作用, 样品热稳定性随机油含量增多而增强;  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$ 时, 连续相油膜影响占主导作用, 样品热稳定性随机油含量增多而减弱。由2.5%柴油、3%机油制备的D样品的表观活化能、反应起始温度、DTG峰值温度最高, 热稳定性最佳。 $0 \leq \omega_e \leq 0.62$ 的样品A、B、C、D热分解过程符合指数为3/2的幂函数Mampel Power法则;  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$ 的样品E、F热分解过程符合一级Mampel单行法则, 随机成核和随后生长机理。

**关键词:** 现场混装乳胶基质; 油相比; 表观活化能; 热分解机理函数

中图分类号: TJ55; TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.02.009

## Effect of Oil Phase Materials on the Non-Isothermal Thermal Decomposition Characteristics of Field-Mixed Emulsion Explosive Matrix

GE Li-fang<sup>1</sup>, WEI Guo<sup>1</sup>, WU Pan-yu<sup>1</sup>, NI Lin<sup>1</sup>, LIU Feng<sup>2</sup>

(1. Anhui Jiangnan Chemical Industry Co. Ltd., Hefei, 230088; 2. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232000)

**Abstract:** In order to study the effect of oil phase materials on the thermal stability of field-mixed emulsion explosive matrices, experiments and calculations were conducted on the microstructure, thermal decomposition process, thermal decomposition kinetic parameters, and thermal decomposition mechanism functions of six emulsion matrix samples with different oil phase ratios. The results show that variations in the continuous phase oil film of the emulsion matrix and differences in droplet size distribution of dispersed phase are attributed to the different of oil phase ratios. The thermal stability of the samples increases with the increase of mass fraction ( $\omega_e$ ) of the engine oil in oil phase for  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$ , and correspondingly, the droplet size distribution of dispersed phase plays a dominant role. Instead, the thermal stability of the samples decreases with the increase of  $\omega_e$  in the range of  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$ , as the continuous phase oil film plays the dominant role. Sample D, prepared from 2.5% diesel and 3% engine oil, exhibits the best thermal stability, as well as the highest apparent activation energy, reaction onset temperature, and DTG peak temperature. For samples A, B, C, and D, the thermal decomposition process follows the Mampel Power law with an index of 3/2 in the range of  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$ . For samples E and F, the thermal decomposition process follows the first-order single-line Mampel law in the range of  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$ , indicating a mechanism of random nucleation and subsequent growth.

**Key words:** Field-mixed emulsion matrix; Oil phase proportion; Apparent activation energy; Thermal decomposition mechanism

收稿日期: 2024-12-03

作者简介: 葛立芳 (1976-), 女, 正高级工程师, 主要从事炸药配方性能及爆破装备研究。

通讯作者: 刘锋 (1976-), 男, 副教授, 主要从事炸药配方及性能研究。

基金项目: 中国兵器工业集团有限公司民品开发费 (JM2022031)。

引用本文: 葛立芳, 魏国, 吴攀宇, 等. 油相材料对现场混装乳化炸药基质非等温热分解特性的影响[J]. 火工品, 2025(2): 59-67.

现场混装乳化炸药具有使用便捷、生产效率高等优点,广泛应用于各种爆破作业中<sup>[1-2]</sup>。目前,乳化炸药现场混装技术已经发展到第三代<sup>[3]</sup>,即地面集中制备乳胶基质,再配送到现场敏化后装药。大量学者对现场混装乳化炸药理化性能和制备工艺等开展了研究。黄胜松等<sup>[4]</sup>研究发现水相 pH 值为 3.9 左右时,现场混装乳胶基质的储存稳定性最佳。杨有万等<sup>[5]</sup>研究发现分散相液滴越小,乳胶基质受外力影响后的结构恢复力越强。吴攀宇等<sup>[6]</sup>通过实验发现粒径小于 5  $\mu\text{m}$  的乳胶基质抗挤压能力更强。刘大维等<sup>[7]</sup>通过改变亚硝酸钠浓度和敏化温度得到了现场混装乳胶基质的最佳敏化发泡速率。此外,实际应用表明,现场混装乳胶基质在运输过程中因受颠簸、摩擦而产生热积累,会导致其发生燃烧爆炸事故<sup>[8-9]</sup>。因此,研究现场混装乳化炸药基质的热分解特性对提高其安全性尤为重要。

作为现场混装乳化炸药的关键组分,油相材料的选择关乎现场混装乳化炸药整体性能。合适的油相材料既能形成包覆氧化剂水溶液的油膜,防止内部水分流失和外部水的侵蚀、沥滤<sup>[10]</sup>,又能在爆炸反应中充当可燃剂,产生大量气体和热量,还能改变炸药的黏度使其易于运输、泵送。本文通过调整油相配比制得 6 种现场混装乳胶基质样品,利用 TG 技术研究 6 种样品在 4 种升温速率下的热分解反应特性,基于热分析曲线的积分、微分法分析计算样品活化能等热力学参数,推导其反应机理函数,并结合光学显微镜、激光粒度仪从微观角度分析油相材料对比对现场混装乳胶基质热稳定性的影响,以期为提高现场混装乳化炸药的本质安全水平提供理论参考。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铵(AN)、硝酸钠(SN),工业级,国药集团化学试剂有限公司;Span80,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;SF15W-40 机油,中国石化长城润滑油有限公司;0#柴油,中国石油化工股份有限公司。

仪器:XSP-86 系列生物显微镜,上海田瞳光学科技公司;Mastersizer 2000 激光粒度仪,英国 Malvern 仪器公司;TG 量热分析仪,瑞士梅特勒公司;JFS-550 变频多用分散器,杭州齐威仪器有限公司;RVDV-1 型数显式黏度计,上海平轩仪器有限公司。

### 1.2 现场混装乳胶基质样品的制备

根据乳化炸药配方设计原则及现场混装乳化炸药要求<sup>[11]</sup>,设计现场混装乳化炸药基质配方,如表 1 所示。

表 1 现场混装乳化炸药基质配方  
Tab.1 Formulation of field-mixed emulsion explosive matrix

样品	w/%					
	柴油	机油	Span80	SN	AN	H <sub>2</sub> O
A	5.5	0				
B	4.5	1.0				
C	3.5	2.0				
D	2.5	3.0	1.5	5	72	16
E	1.5	4.0				
F	0	5.5				

根据表 1 称量水相材料,共同加热至 100 ~ 110  $^{\circ}\text{C}$ ,备用;称量油相材料,共同加热至 95 ~ 100  $^{\circ}\text{C}$ ,备用。启动 JFS-550 分散机,在热水浴条件下,转速调至 600  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,将油相材料混合均匀;再将转速提升至 1 200  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,将水相材料在 40 s 内连续均匀地加入至油相中;待水相添加完毕,高速剪切 3 min,制成现场混装乳化炸药基质。

### 1.3 混合油相黏度测试

根据表 1 配方称取一定量的柴油、机油,均匀混合后,将混合油相放置于水浴锅中,设置恒温 25  $^{\circ}\text{C}$ 。调试适宜的转子和实验剪切速度,所测量的样品量须浸没所选转子表面的标准线。启动数字黏度计测量,每组实测 2 次,取平均值。

### 1.4 微观结构测试

(1) 观测样品的微观形态。蘸取样品涂在载玻片上,滴加 1 ~ 2 滴柴油,至样品完全溶解在柴油中,用玻璃棒轻微搅动,再用盖玻片挤压,利用光学显微镜观测制片。

(2) 测试样品的粒径分布情况。在烧杯中称取 (10  $\pm$  0.1) g 待测样品,倒入 200 mL 柴油,搅拌 1 min,静置备用<sup>[12]</sup>。使用激光粒度仪测量样品分散相粒径的分布情况,背景液为柴油。

### 1.5 热分析测试

在热重分析仪中称量(2±0.1) mg 样品, 吹扫气体为 100 mL·min<sup>-1</sup> 的氮气, 分别以 5, 10, 15, 20 K·min<sup>-1</sup> 的升温速率由 25 °C 升温到 400 °C。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 黏度与微观结构测试结果

混合油相的黏度测试结果如表 2 所示。

表 2 混合油相黏度

混合油相	A	B	C	D	E	F
黏度/(mPa·s)	5.33	5.98	11.93	21.04	36.87	68.84

6 种样品的微观形态如图 1 所示, 粒径测试结果如表 3 所示。

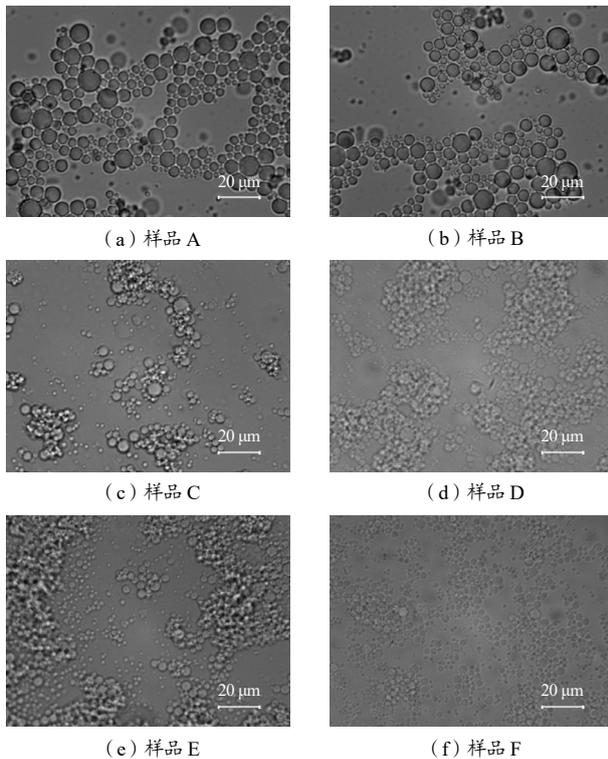


图 1 样品微观形态

Fig.1 The microstructure of samples

表 3 样品粒径测试结果

样品	$D[3, 2]/\mu\text{m}$	粒径分布范围/ $\mu\text{m}$	$Z/\mu\text{m}$	$PDI$
A	13.845	5.012 ~ 91.201	86.189	6.225
B	10.569	4.365 ~ 69.433	65.068	6.156
C	7.437	2.884 ~ 45.709	42.825	5.758
D	5.460	1.905 ~ 19.953	18.048	3.305
E	3.313	1.445 ~ 10.000	8.555	2.582
F	2.785	1.259 ~ 7.586	6.327	2.272

表 3 中的  $D[3, 2]$  为测试的表面积加权平均值, 表

征样品的平均粒径;  $Z$  为内相液滴分布范围宽度;  $PDI$  为多分散指数,  $PDI=Z\cdot d^{-1}=Z\cdot(D[3, 2])^{-1}$ , 即样品分布范围宽度与平均粒径的比值, 表征样品内部粒径尺寸的均一度,  $PDI$  越小则样品粒径分布越集中。6 种样品的粒径分布情况如图 2 所示。

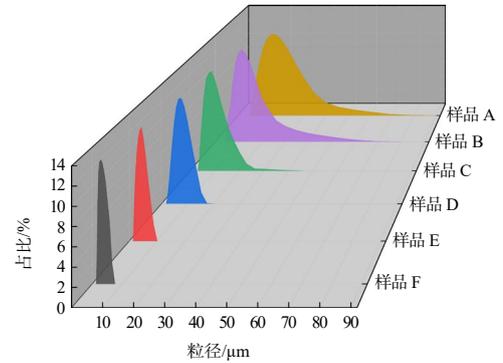


图 2 样品粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of samples

由图 1~2 及表 3 可知, 样品 A、B 分散相液滴平均粒径超过 10  $\mu\text{m}$ ,  $PDI$  大于 6; C、D 样品的分散相液滴较小, 平均粒径在 10  $\mu\text{m}$  以下,  $PDI$  在 3~6 左右; E、F 样品粒径集中分布在 1~10  $\mu\text{m}$ , 且  $PDI$  小于 3, 粒径分布曲线变得“高而尖”。

结合图 1~2、表 2~3 可知, 相同制备条件下, 改变油相材料配比会导致乳胶基质分散相液滴粒径分布情况发生变化: 随着机油质量分数由 0 增大至 5.5%, 混合油相的黏度由 5.33 mPa·s 增大至 68.84 mPa·s, 所制备样品的分散相液滴平均粒径由 13.845  $\mu\text{m}$  减小至 2.785  $\mu\text{m}$ , 液滴粒径分布范围由 5.012 ~ 91.201  $\mu\text{m}$  缩小至 1.259 ~ 7.586  $\mu\text{m}$ ,  $PDI$  由 6.225 减小至 2.272, 即随着机油质量分数增多, 油相材料黏度增大, 相同制备条件下的乳胶基质分散相液滴粒径减小, 粒径分布范围缩小, 粒径分布更加均一、集中。

乳胶基质分散相平均粒径与油相中机油质量分数的拟合曲线图如图 3 所示。图 3 中拟合曲线的相关系数  $R^2$  为 0.999, 拟合关系式为:

$$d = 13.657e^{(-\omega_e/0.487)} + 0.834 \quad (1)$$

式 (1) 中,  $\omega_e$  为油相材料中机油的质量分数,  $\omega_e = m_e / (m_e + m_d)$ ,  $0 \leq \omega_e \leq 1$ ;  $d$  为分散相液滴的平均粒径,  $\mu\text{m}$ 。

由式 (1) 可知, 随着机油质量分数  $\omega_e$  增大, 乳胶基质分散相的平均粒径  $d$  呈减小趋势, 根据式 (1)

可估算使用不同质量分数的机油制作的乳胶基质的分散相液滴平均粒径。

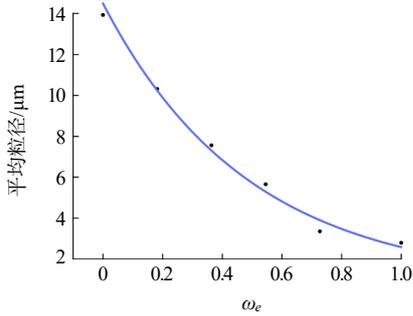


图3 分散相平均粒径与机油含量拟合曲线

Fig.3 Average particle size of dispersed phase is comparable to that of engine oil

制备乳胶基质时,分散器的高速剪切作用使氧化剂水溶液破碎成微小液滴,试样A~F的工艺条件相同,液滴破碎效果相同,但油相材料存在差异,油膜

的包覆效果不同。由表2可知,机油含量高的油相黏度更大,柴油中多是短碳链分子,柴油含量高的油相包裹微滴的效果较差,微滴易渗出。由于整个乳化过程均在水浴条件下进行,此时两相温度较高,未有硝酸铵析出,由于包覆不严而渗出的微滴汇聚形成较大液滴,尔后逐渐被油相包覆,而含有长碳链机油的油相在接触到微滴时能够及时包覆住,因此在相同制备条件下,油相配比不同的乳胶基质分散相液滴粒径分布情况具有较大差异。随着油相材料中机油质量分数增大、柴油质量分数减小,试样A~F分散相液滴平均粒径逐渐减小,粒径分布更加均一、集中。

## 2.2 热分析测试结果分析

6种样品的TG和DTG曲线分别如图4~5所示,样品起始分解温度 $T_0$ 和DTG峰值温度 $T_p$ 如表4所示。

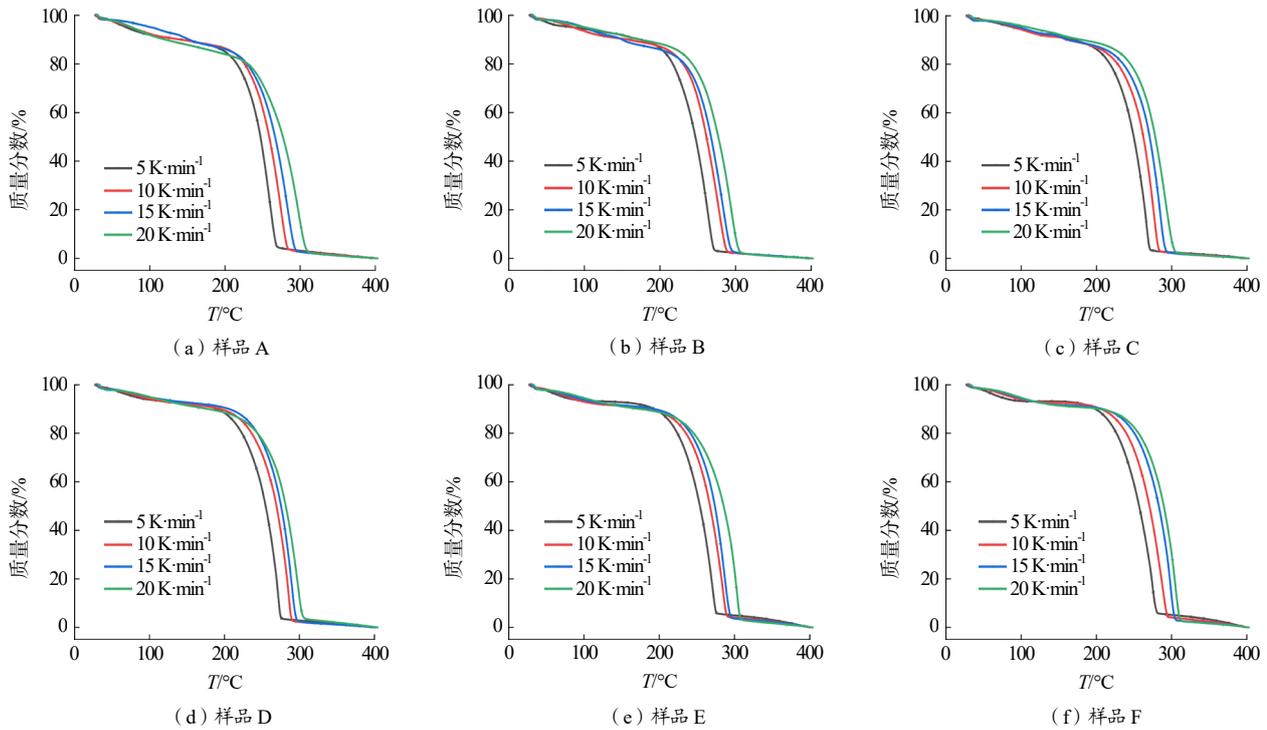
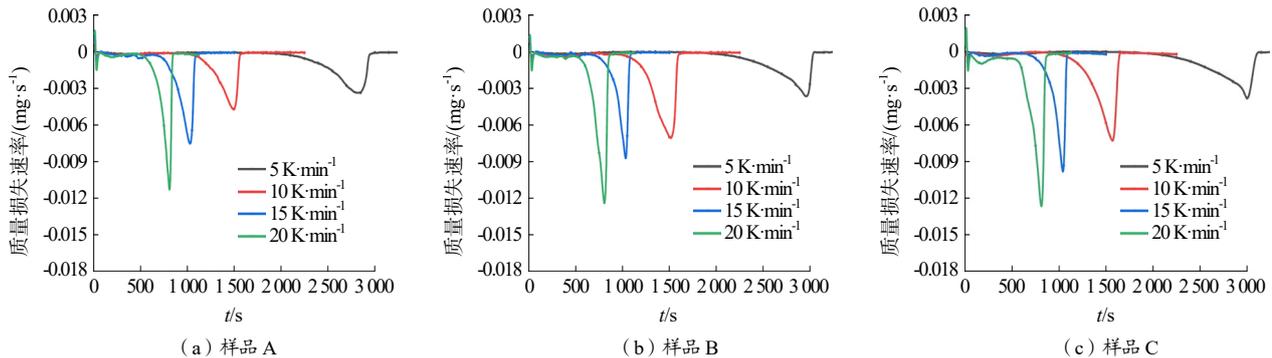


图4 样品TG曲线图

Fig.4 TG curves of samples



(a) 样品A

(b) 样品B

(c) 样品C

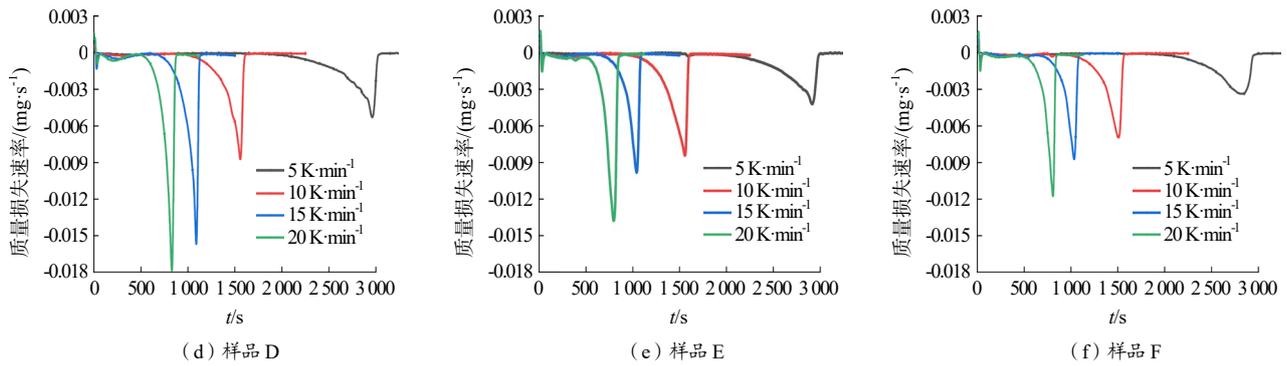


图5 样品DTG曲线图

Fig.5 DTG curves of samples

表4 样品起始分解温度  $T_0$  与 DTG 峰值温度  $T_p$   
**Tab.4 Initial decomposition temperature  $T_0$  and DTG peak temperature  $T_p$  of samples**

样品		$\beta/(K \cdot \min^{-1})$			
		5	10	15	20
A	$T_0$	199.2	248.1	250.3	255.1
	$T_p$	258.7	273.9	284.3	289.6
B	$T_0$	206.7	253.5	252.9	262.3
	$T_p$	260.7	275.6	283.6	290.5
C	$T_0$	210.8	254.4	257.0	266.4
	$T_p$	266.9	279.5	287.2	296.5
D	$T_0$	215.2	257.1	266.8	270.5
	$T_p$	272.4	286.5	292.2	300.4
E	$T_0$	213.5	255.4	260.3	267.1
	$T_p$	270.6	284.8	290.6	299.6
F	$T_0$	203.2	252.7	250.9	261.4
	$T_p$	259.8	274.0	284.6	289.7

由图4~5可知,随着升温速率增大,样品的TG曲线整体向高温方向偏移。4组升温速率下,样品受热时的质量损失过程基本相同,可分为4个阶段:第1阶段为25~105℃,TG曲线缓慢下降,质量损失率约为8%,DTG曲线出现较小的峰,样品未发生剧烈反应,推断此阶段的质量损失是样品中游离的水分受热蒸发而导致的。第2阶段为105~200℃,样品处于热积累状态,升温速率越高,热积累时间越短。机油含量较少的A、B、C样品在该阶段有少量的乳胶基质破乳,样品质量持续减少,TG曲线斜率较大,平台不明显,而机油含量较大的D、E、F样品在该阶段质量变化较小,TG曲线有明显水平台阶。第3阶段为200~320℃,TG曲线快速下降,质量损失率约为75%,DTG曲线出现尖峰,这一阶段主要是乳胶基质内部大量破乳,质量损失速率较大,油水混合物发生剧烈的分解反应。第4阶段为320~400℃,该阶段样品已基本完成反应,TG曲线缓慢趋于稳定状态。

由表4可知,对于同一样品,升温速率越大,样品的起始分解温度  $T_0$  与DTG峰值温度  $T_p$  越高。在同一升温速率下,随着油相中机油质量分数的增多,A~F样品的  $T_p$  与  $T_0$  呈先升高再降低的趋势,其中,样品D的  $T_0$  与  $T_p$  最高,样品A的  $T_0$  与  $T_p$  最低。

### 2.3 热分解动力学参数计算

6种样品的热分解起始温度约为199.2~270.5℃。为使计算结果严谨可靠,对样品转化率在15%~95%阶段内,分别使用热分析曲线动力学分析积分法(Ozawa法)、微分法(Starink法、Kissinger法)3种分析方法计算样品动力学参数。

#### 2.3.1 Ozawa法

根据文献[13-14],Ozawa法利用不同升温速率的相同分解率求解活化能的方程如下:

$$\lg \beta = -\frac{0.4567E}{R} \frac{1}{T} + \lg \left( \frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (3)$$

$$E_0 = -\frac{Rk_0}{0.4567} \quad (4)$$

式(2)~(4)中: $\beta$ 为升温速率,  $K \cdot \min^{-1}$ ;  $T$ 为温度,  $K$ ;  $R$ 为普适气体常数,  $8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $G(\alpha)$ 为积分机理函数;  $\alpha$ 为样品反应时的转化率;  $E$ 为活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $m_0$ 为样品初始质量,  $m_t$ 为反应  $t$ 时刻样品的质量,  $m_\infty$ 为反应结束样品质量,  $\text{mg}$ ;  $k_0$ 为拟合直线斜率。

采用Ozawa法得到的A~F样品的  $\lg \beta$ — $(10^3/T)$  拟合情况如图6所示,沿  $x$  轴负方向为转化率15%~95%所对应的拟合直线,拟合直线斜率的平均值  $\text{AVG } k_0$  如表5所示。

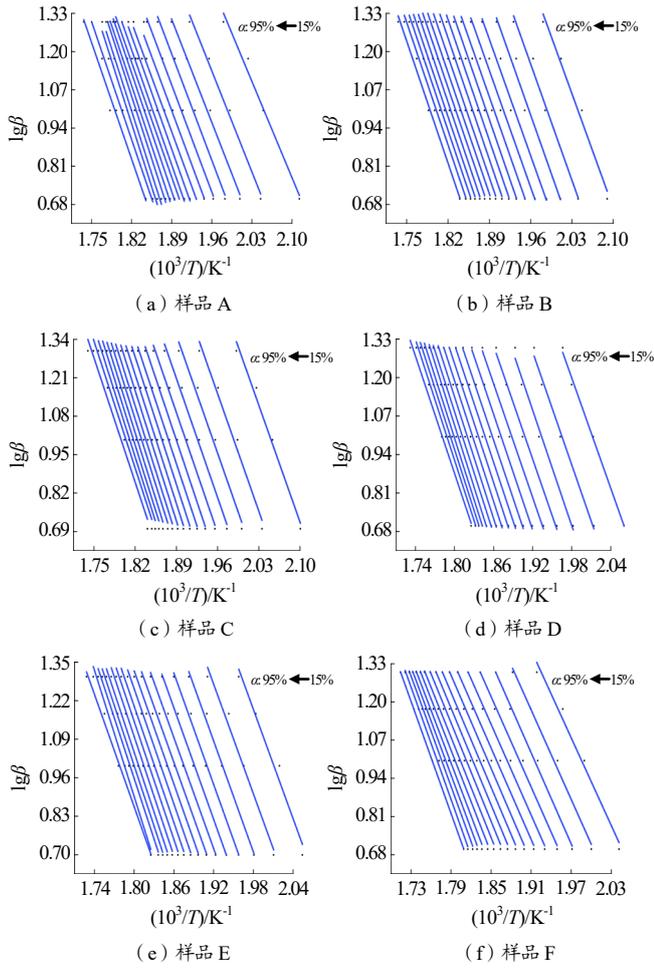
图6 样品的  $\lg\beta$ — $(10^3/T)$ 拟合图Fig.6  $\lg\beta$ — $(10^3/T)$  fitting diagram of samples

表5 Ozawa法、Starink法、Kissinger法所得参数

Tab.5 Parameters obtained by Ozawa method, Starink method and Kissinger method

样品	Ozawa		Starink		Kissinger	
	AVG $k_o$	$R^2$	AVG $k_s$	$R^2$	$k_k$	$R^2$
A	-12.08	0.984	-11.70	0.983	-12.11	0.996
B	-12.78	0.985	-12.39	0.983	-12.75	0.999
C	-13.34	0.988	-13.11	0.987	-13.68	0.979
D	-14.60	0.992	-14.32	0.992	-14.63	0.986
E	-14.25	0.987	-13.96	0.987	-14.14	0.981
F	-12.28	0.993	-11.89	0.993	-12.51	0.988

### 2.3.2 Starink法

根据文献[15-16], Starink法积分方程如下:

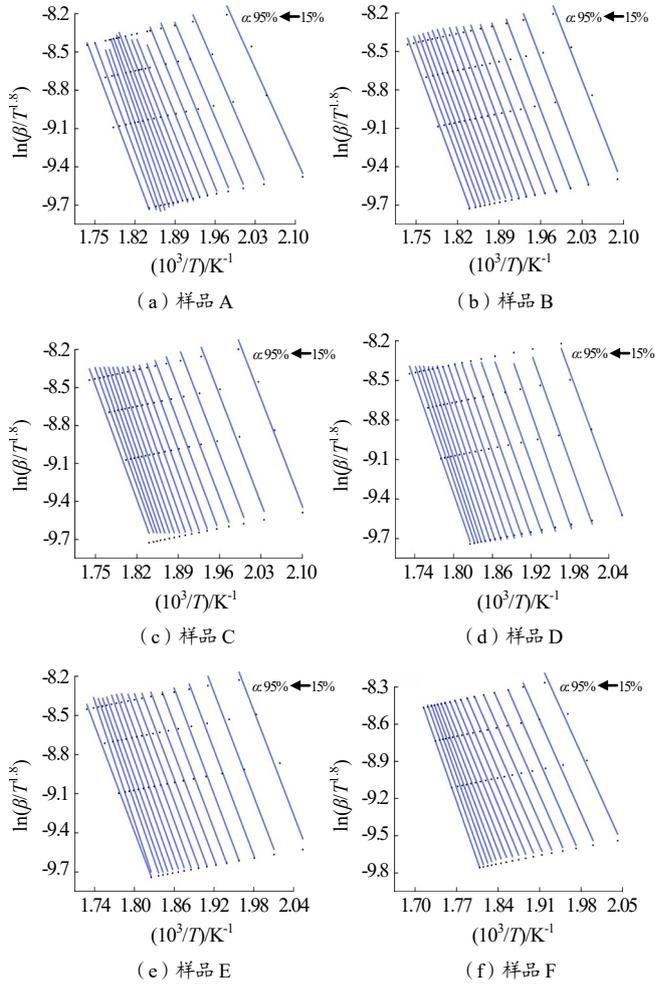
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{1.0037E}{R} \frac{1}{T} + C_s \quad (5)$$

$$E_s = -\frac{k_s R}{1.0037} \quad (6)$$

式(5)~(6)中:  $C_s$ 为常数;  $k_s$ 为拟合直线的斜率。

利用Starink法得到的部分样品的  $\ln(\beta/T^{1.8})$ —

$(10^3/T)$ 拟合情况如图7所示, 拟合直线斜率的平均值AVG  $k_s$ 如表5所示。

图7 样品的  $\ln(\beta/T^{1.8})$ — $(10^3/T)$ 拟合图Fig.7  $\ln(\beta/T^{1.8})$ — $(10^3/T)$  fitting diagram of samples

### 2.3.3 Kissinger法

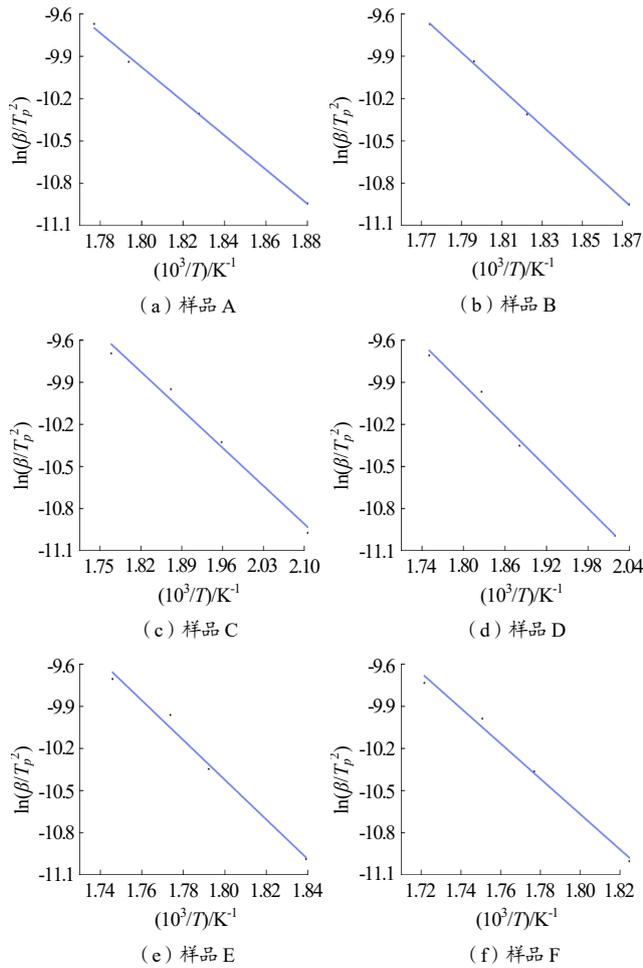
Kissinger法是利用不同升温速率下的最大分解速率温度求解活化能<sup>[17]</sup>, 其微分方程如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_p} + \ln\left(\frac{RA}{E}\right) \quad (7)$$

$$E_k = -R k_k \quad (8)$$

式(7)~(8)中:  $T_p$ 为最大分解速率对应温度, 即DTG曲线峰值温度, K;  $k_k$ 为拟合直线的斜率。

利用Kissinger法得到的部分样品的  $\ln(\beta/T_p^2)$ — $(10^3/T_p)$ 拟合情况如图8所示, 拟合直线斜率  $k_k$ 如表5所示。由表5可见, 采用Ozawa法、Starink法、Kissinger法得到的拟合相关度均大于0.970, 表明其拟合相关度较好。

图8 样品的  $\ln(\beta/T_p^2)$ — $(10^3/T)$ 拟合图Fig.8  $\ln(\beta/T_p^2)$ — $(10^3/T)$  fitting diagram of samples

### 2.3.4 样品热分解动力学参数

结合表5、式(4)、式(6)、式(8)计算得到的样品热分解动力学参数如表6所示。

表6 样品热分解动力学参数

Tab.6 Thermal decomposition kinetic parameters of samples

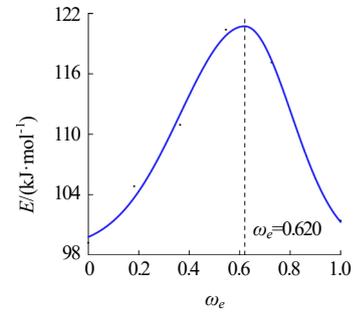
样品	A	B	C	D	E	F
$E_0/(kJ \cdot mol^{-1})$	100.1	105.9	110.5	120.9	118.0	101.7
$E_s/(kJ \cdot mol^{-1})$	96.88	102.6	108.6	118.6	115.7	98.51
$E_k/(kJ \cdot mol^{-1})$	100.7	106.0	113.8	121.6	117.6	104.0
AVG $E/(kJ \cdot mol^{-1})$	99.21	104.8	110.9	120.4	117.1	101.4

由表6可见,采用Kissinger法、Ozawa法、Starink法计算的A~F样品表观活化能平均值分别为99.21, 104.8, 110.9, 120.4, 117.1, 101.4  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。以油相材料中机油的质量分数  $\omega_e$  为横坐标,表观活化能  $E$  为纵坐标,得到的拟合曲线如图9所示。

其拟合函数结果如下:

$$y = A + B \cdot e^{-\frac{(x-C)^2}{2w}} = \begin{cases} = 98.639 + 22.093e^{-\frac{(x-0.62)^2}{0.13}}, & 0 \leq x \leq 0.62 \\ = 98.639 + 22.093e^{-\frac{(x-0.62)^2}{0.068}}, & 0.62 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (9)$$

式(9)表示样品的平均活化能与油相中机油的质量分数的函数关系,活化能是指反应分子达到活化分子所需的最小能量,代表反应发生必须克服的能垒高度<sup>[18]</sup>,表观活化能可以反映反应发生的难易程度。

图9 样品E— $\omega_e$ 拟合曲线Fig.9  $E$ — $\omega_e$  fitting diagram of samples

由图9、式(9)可知,随着机油质量分数  $\omega_e$  的连续变化,乳胶基质的表观活化能  $E$  呈先增大后减小的趋势。当  $\omega_e$  在  $0 \sim 0.62$  时,乳胶基质的表观活化能随着机油质量分数的增大而升高;当  $\omega_e$  在  $0.62 \sim 1.00$  时,乳胶基质的表观活化能随着机油质量分数的增大而降低;当  $\omega_e = 0.62$  时,样品的活化能达到最大值,即样品受热分解反应过程须克服的能垒达到最高。

### 2.4 油相材料对样品热稳定性影响分析

根据2.2、2.3节计算结果,其它条件相同时,A~F样品的反应起始温度  $T_0$ 、DTG峰值温度  $T_p$ 、表观活化能  $E$  均呈现出先增大后减小的趋势。由表1可知,6种乳胶基质样品的唯一变量为油相材料的机油、柴油配比。乳胶基质是一种W/O型结构,内部分散着密集的氧化剂液滴,由于乳化剂作用,氧化剂液滴被包裹在连续、贯通的油膜中。改变油相材料的配比会直接导致连续相油膜的强度、性能不同,结合2.1节实验结果可知,同时也会影响分散相液滴的粒径分布情况。因此,分析油相材料影响样品热稳定性的内在因素主要有2个方面:

#### 2.4.1 连续相油膜对样品热稳定性的影响

虽然乳胶基质中油相材料的含量不超过总质量的6%,但油相材料构成乳胶体系的连续相,油膜是一个互相贯通、流通连续的整体,机油与柴油的油质性能存在差异,油相材料配比的改变会直接影响到制备样品的连续相油膜性能。

机油因具有良好的导热性常作为机械设备的散

热介质，且其导热系数高于柴油的导热系数。在持续升温过程中，机油含量高的油膜传递热量效率更高，分散相液滴整体的升温速率更快，发生反应速率更快；并且，机油中含有少量金属盐类添加剂，因此在受热分解过程中，会有较多残炭产生，这些微小颗粒及碳化物分散在油水混合物或还未破裂的液滴中，积累热量，加速“热点”的形成，增大样品的不稳定性，样品整体更快达到活化状态<sup>[19]</sup>。从连续相油膜性能分析认为，油相材料中机油含量增多，其制备的乳胶基质样品的反应起始温度  $T_0$ 、DTG 峰值温度  $T_p$ 、表观活化能  $E$  更低，样品热稳定性在一定程度上会降低。

#### 2.4.2 分散相液滴粒径对样品热稳定性的影响

根据 2.1 节样品的微观结构测试结果可知，随着机油质量分数增大，乳胶基质分散相液滴粒径逐渐减小、粒径分布均一度提高。由开尔文公式<sup>[20]</sup>：

$$\ln \frac{a_r}{a_o} = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} \quad (10)$$

式(10)中： $a_r$ 为微晶在热力学温度  $T$  时的活度； $a_o$ 为普通晶体在热力学温度  $T$  时的活度； $\rho$ 为晶体的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； $\gamma$ 为液滴的表面张力， $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ； $M$ 为晶体的摩尔质量， $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $R$ 为普适气体常数； $r$ 为液滴的曲率半径， $\text{m}$ 。

由式(10)可知，同一温度  $T$  下，分散相液滴半径  $r$  越小， $a_r$ 与  $a_o$ 的比值越大，即分散相液滴中稍有硝酸盐析出就立刻溶解在过饱和溶液中，乳胶体系不易破坏。在热分解第 2 阶段，平均粒径大于  $7\ \mu\text{m}$ 、 $PDI$  大于 5 的 A、B、C 样品内部更易析出硝酸铵晶体，水分在热作用下易蒸发，故样品质量持续减小，TG 曲线在该阶段平台不明显；在此阶段，平均粒径更小、分布更均一的 D、E、F 样品内部 W/O 型结构还未破坏，水分流失较少，样品质量基本不变，TG 曲线有着明显的平台。分散相液滴粒径越小的样品在热作用下的乳胶体系结构稳定性更佳，不易破坏，其反应起始温度、DTG 峰值温度更高，整体活化所需能量会更多，从分散相粒径结构上分析认为，油相材料中机油含量增多，其制备的乳胶基质样品的热稳定性在一定程度上会增强。

综上所述，在连续相油膜性能与连续相液滴粒径

这两种内在因素的共同影响下，随着油相材料中机油质量分数增大，乳胶基质的热稳定性先增强后减弱。油相材料中机油质量分数  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$  ( $0 \leq w_{\text{机油}} : w_{\text{柴油}} \leq 3 : 2$ ) 时，样品分散相液滴粒径的影响大于连续相油膜的影响，热稳定性随机油含量增多而增强； $0.62 \leq \omega_e \leq 1$  ( $3 : 2 \leq w_{\text{机油}} : w_{\text{柴油}} \leq 1$ ) 时，样品连续相油膜的影响大于分散相粒径分布的影响，热稳定性随机油含量增多而减弱；当机油含量为 0.62 ( $w_{\text{机油}} : w_{\text{柴油}} = 3 : 2$ ) 时，制备样品的热稳定性达到最佳。

#### 2.5 热分解动力学模型计算与分析

将 6 种样品在转化率 15%~95% 对应温度值带入 Coats-Redfern 积分式(11)中的 48 种机理模型中计算  $E$ 。Ozawa 法避开反应机理函数而直接求解活化能，故 Ozawa 法可以检验选择的反应机理函数是否符合反应过程<sup>[21-23]</sup>，满足条件  $(E - E_0)/E_0 \leq 0.1$  的机理函数为样品转化率在 15%~95% 时的最概然机理。样品热分解动力学机理函数如表 7 所示。

$$\ln \left[ \frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) \quad (11)$$

表 7 热分解动力学模型

Tab.7 Thermal decomposition kinetic model

样品	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$ (E - E_0)/E_0 $	机理函数	$G(\alpha)$
A	90.1	0.098	第 26 号	$\alpha^{3/2}$
B	107.2	0.012	第 26 号	$\alpha^{3/2}$
C	107.7	0.025	第 26 号	$\alpha^{3/2}$
D	114.5	0.053	第 26 号	$\alpha^{3/2}$
E	114.4	0.031	第 16 号	$-\ln(1 - \alpha)$
F	96.6	0.052	第 16 号	$-\ln(1 - \alpha)$

由表 7 可知，转化率在 15%~95% 阶段时，油相材料中机油质量分数  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$  的 A、B、C、D 样品热分解过程符合第 26 号机理函数：Mampel Power 法则（幂函数法则， $n=3/2$ ）；机油质量分数  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$  的样品 E、F 热分解过程符合第 16 号机理函数：一级 Mampel 单行法则，随机成核和随后生长，假设每个颗粒上只有 1 个核心，A1, F1, S 形  $\alpha-t$  曲线 ( $n=1, m=1$ )。

### 3 结论

(1) 油相材料配比变化不仅会导致乳胶连续相油膜变化，还会引起分散相液滴的粒径分布情况改

变。其它组分相同、工艺条件一致时,随着机油含量增多,油相黏度增大,乳胶基质分散相平均粒径减小,分散指数  $PDI$  减小。

(2) 在其它条件相同时,不同油相配比的乳胶基质热稳定性由连续相油膜性能和分散相液滴粒径共同决定。随着机油质量分数的增多,乳胶基质热稳定性呈现先增强后减弱的变化趋势:油相材料中机油质量分数  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$  时,样品分散相液滴粒径影响占主导作用,热稳定性随机油含量增多而增强;  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$  时,样品连续相油膜影响占主导作用,热稳定性随机油质量分数增多而减弱。在6组样品中,由2.5%柴油、3%机油制备的乳胶基质样品D的反应起始温度  $T_0$ 、DTG 峰值温度  $T_p$ 、表观活化能  $E$  最高,热稳定性最佳。

(3) 转化率在 15%~95%阶段时,机油质量分数  $0 \leq \omega_e \leq 0.62$  的乳胶基质样品A、B、C、D热分解过程符合指数为  $3/2$  的幂函数 Mampel Power 法则;机油质量分数  $0.62 \leq \omega_e \leq 1$  的乳胶基质样品E、F符合一级 Mample 单行法则。

#### 参考文献:

- [1] Zhao Hai-rong, Wu Jing, Xu Min-xiao, et al. Advances in the rheology of emulsion explosive[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021(336): 116-118.
- [2] 张东杰, 张现亭, 陆雨园, 等. 现场混装乳化炸药油相材料对乳胶基质黏度影响的研究[J]. 火工品, 2013(1): 42-45.
- [3] 吴秋洁. 乳胶基质的安全性及影响机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [4] 黄胜松, 赵明生, 张义平, 等. 水相 pH 对现场混装乳化炸药基质储存稳定性的影响研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(7): 111-114.
- [5] 杨有万, 赵海荣, 张凯铭, 等. 现场混装乳化炸药基质的流变性研究[J]. 爆破器材, 2018, 47(3): 14-18.
- [6] 吴攀宇, 刘锋, 魏国, 等. 动态挤压对现场混装乳化炸药稳定性的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(12): 1160-1167.
- [7] 刘大维, 杨敏会, 杜华善. 现场混装乳化炸药化学敏化影响因素分析[J]. 爆破器材, 2018, 47(02): 1-5.
- [8] 王永吉. 江西永平铜矿炸药混装车爆炸已致3人失踪9人受伤[EB/OL]. <https://www.chinanews.com.cn/gn/2013/03-21/4665716.shtml>, 2013-03-21.
- [9] 吴鹏, 刘静平, 陈相, 等. 温度冲击对车载乳胶基质安全性的影响[J]. 爆破器材, 2016, 45(1): 56-59.
- [10] 闫国斌, 汪旭光, 王尹军. 乳化炸药微观结构对其宏观性能的影响分析[J]. 工程爆破, 2016, 22(5): 40-44.
- [11] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [12] 张阳. 乳胶基质失稳过程的规律研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [13] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [15] Starink M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate[J]. Thermochimica Acta, 1996, 288(1-2): 97-104.
- [16] 刘锋, 朱帅, 邢化岛, 等. 两种气氛下乳化炸药热分解特性的对比[J]. 火工品, 2018(4): 40-44.
- [17] Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [18] 杨宏孝, 颜秀茹, 崔建中, 等. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [19] 孙伟博, 佟彦军, 王燕, 等. 含废机油组分的乳化炸药基质热稳定性分析[J]. 工程爆破, 2020, 26(6): 84-88.
- [20] 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 江苏: 江苏科技出版社, 1995.
- [21] 姜峰, 尚芳兰, 李珍宝, 等. 热重-FTIR 法分析不粘煤氧化特性参数[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(1): 35-42.
- [22] 谭德新, 王艳丽, 唐玲, 等. 聚乙烯基三苯乙炔基硅烷的热分解动力学[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(4): 81-86.
- [23] 刘勇兵, 刘世杰, 曹宇浩, 等. 基于 TG-FTIR 的水泥生料在  $N_2$  气氛下热分解动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2762-2768, 2776.