

文章编号:1006-9941(2022)03-0242-08

二甲基亚砜对乳胶基质耐低温性能及热分解特性的影响

吴红波,杨柳,沈占军,张续,高郁凯

(安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南232001)

摘要: 为了提升乳化炸药的耐低温性能,向乳化炸药水相中加入不同含量的二甲基亚砜(DMSO)。利用析晶率实验、扫描电镜(SEM)观察和猛度实验,研究冷冻后(-20℃)乳化炸药的稳定性及爆轰性能,并结合热重-微商热重(TG-DTG)技术研究乳胶基质的热分解特性。实验结果表明,在-20℃冷冻条件下,与未添加DMSO的乳胶基质相比,加入1.5%(质量分数)的DMSO能使乳胶基质达到最大析晶率时间由24 d推迟到51 d;冷冻12 d后,含DMSO的乳胶基质其乳胶粒子分布更加均匀,DMSO含量为1.5%的乳化炸药较未添加DMSO的乳化炸药猛度增加29.9%;DMSO的加入对于乳胶基质热分解过程没有明显影响,但会降低其表观活化能,当DMSO含量为1.5%时乳胶基质表观活化能降低约18.5%。

关键词: 乳胶基质;二甲基亚砜(DMSO);析晶;热重-微商热重(TG-DTG)

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021176

1 引言

乳化炸药是以氧化剂水溶液的微细液滴为分散相,悬浮在含有气泡或者空心玻璃微球或其他多孔材料的似油类物质构成的连续相中,形成的一种油包水型的特殊乳化体系^[1]。低温会使乳胶基质出现水相中的硝酸铵析出,或油相变硬等现象,影响乳化炸药的爆轰性能。特别在高寒地区乳化炸药会出现爆轰性能降低,甚至出现半爆或者拒爆现象^[2],会严重影响爆破作业质量并带来安全隐患。

为了提升乳化炸药的耐低温性能,国内对此做了很多研究:齐秀芳等^[3]考察了水含量、高分子乳化剂含量以及抗冻剂的种类对乳化炸药耐低温性能的影响,确定了最佳配方。朱可可等^[4]选取了5种油相制备乳胶基质并经过冷冻分析,发现含有直链分子结构的油相材料比含支链较多的油相材料制备的乳胶基质经过冷冻后乳胶粒子的直径变化更小。吴红波等^[5]对采用物理敏化和化学敏化的乳化炸药在-30℃环境下冷冻

30 d,对其析晶率和爆速进行对比,发现物理敏化的乳化炸药比化学敏化的乳化炸药耐低温性能更好。张阳^[6]采用Kolmogorov方法^[7-8]对乳胶基质老化方程进行推导,建立了乳胶基质的老化模型,并从结晶动力学的角度分析乳胶基质的老化过程。

Baiz等^[9]利用红外光谱研究了二甲基亚砜(DMSO)降低水冰点的机理,结果表明,降低水凝固点的原因可能是由于DMSO与水在共晶点附近相互作用较强。赵洪涛等^[10]利用近红外光谱和分子动力学模拟等技术对DMSO-水混合物进行研究,结果表明,混合物通过氢键形成的DMSO-水聚集体是降低混合物冰点的主要原因。王俊^[11]在硝酸铵溶液中加入DMSO,发现它可以显著提升低温条件下硝酸铵在水中的溶解度,并将其与乙二醇复配作为抗冻剂加入水胶炸药中,提高了水胶炸药的抗冻性。DMSO-水聚集体会随着温度的降低而增多,抑制水的四面体结构的形成,从而降低了水的冰点;DMSO在低温情况下不仅能够降低水的冰点,而且能够显著降低低温下硝酸铵的析晶点,作为优良的抗冻剂,在工业炸药领域,目前只发现在水胶炸药中有相关研究,而在乳化炸药方面鲜有报道。

本实验通过在水相溶液中添加不同含量的DMSO制备乳化炸药,测试冷冻后的析晶率,结合

收稿日期:2021-06-29;修回日期:2021-08-05

网络出版日期:2021-12-10

基金项目:安徽高校自然科学基金项目(KJ2019A0121)

作者简介:吴红波(1975-),男,副教授,主要从事工业炸药性能研究。e-mail:hbwu@aust.edu.cn

引用本文:吴红波,杨柳,沈占军,等.二甲基亚砜对乳胶基质耐低温性能及热分解特性的影响[J].含能材料,2022,30(3):242-249.

WU Hong-bo, YANG Liu, SHEN Zhan-jun, et al. Effect of Dimethyl Sulfoxide on Low Temperature Resistance and Thermal Decomposition of Emulsion Explosive Matrix[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(3):242-249.

扫描电子显微镜,分析DMSO提升乳胶基质耐低温性能的原理,并对冷冻后的乳化炸药进行猛度测试。利用TG-DTG技术对乳胶基质的热分解过程进行分析,研究了DMSO的加入对乳胶基质的热分解特性影响。

2 实验

2.1 乳化炸药的制备

材料与仪器:硝酸铵,工业级,纯度大于99.5%,河南永昌硝基肥有限公司;蜡,浙江东腾新材料有限公司;T154高分子乳化剂;二甲基亚砜,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;亚硝酸钠、柠檬酸(助剂),均为分析纯,天津恒兴化学试剂有限公司。

ZQ411/II型乳化器,中国杭州西湖台钻有限公司;KHSB可程式高低温试验箱,合肥安科环境试验设备有限公司。

制备4组DMSO含量不同的乳胶基质,按照DMSO含量从低到高的顺序编号为1#、2#、3#、4#,乳胶基质的配方如表1所示。

表1 乳胶基质配方

group	ammonium nitrate	wax	water	emulsifier	DMSO
1#	78.0	7.0	13.5	1.5	0
2#	78.0	7.0	13.0	1.5	0.5
3#	78.0	7.0	12.5	1.5	1.0
4#	78.0	7.0	12.0	1.5	1.5

按照表1配方,准确称取硝酸铵与DMSO和水混合,加热至110℃左右,制备成水相;准确称取蜡与高分子乳化剂,加热至100℃左右,制备成油相。在1200 r·min⁻¹的转速下,将水相匀速缓慢倒入油相中,搅拌3 min形成乳胶基质。移去部分基质单独置于烧杯中,待剩余乳胶基质冷却至55~60℃,加入1%的质量分数为25%的亚硝酸钠溶液,再加入适量的柠檬酸,搅拌均匀制成4种乳化炸药。

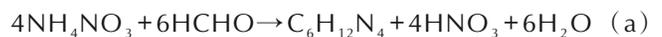
将制备的乳胶基质与乳化炸药放入高低温循环箱,设置-20℃定值运行。

2.2 析晶率实验

材料与仪器:甲醛,分析纯,无锡亚盛化工有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津凯通化学试剂有限公司;酚酞(指示剂),分析纯,天津恒兴化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

HZ50003电子天平,慈溪红钻衡器设备有限公司;HH-W420数显三用恒温水浴箱,江苏荣华仪器制造有限公司。

每隔3 d从高低温循环箱-20℃低温保存的乳胶基质试样中称取一定质量的样品均匀涂抹到载玻片上,放入加有130 mL蒸馏水的烧杯中;在50℃恒温水浴箱中水浴30 min,取出载玻片,用50 mL蒸馏水冲洗载玻片上残留的乳胶基质;吸取25 mL上述试液于锥形瓶中,向锥形瓶中加入25 mL甲醛溶液,并向其中加入3~5滴酚酞试剂,摇匀静止3~5 min,用0.1 mol·L⁻¹的NaOH标准溶液滴定至粉红色,1 min内不褪色,即为滴定终点,每组试样重复滴定两次取平均值,反应如下:



乳胶基质的析晶率计算公式如式(1):

$$X(t) = \frac{VN \times 0.08004 \times 180}{m \times 25} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $X(t)$ 为硝酸铵的析晶率,%; V 为滴定所消耗的NaOH标准溶液的毫升数,mL; N 为NaOH标准溶液的摩尔浓度,mol·L⁻¹;0.08004为NH₄NO₃的毫克当量,g·mg⁻¹; m 为取的试样质量,g。

2.3 扫描电镜-X射线能谱(SEM-EDS)分析

实验使用捷克TESCAN VEGA3 S3400型钨灯丝扫描电子显微镜,取适量冷冻12 d后的4组乳胶基质于样品台中,黏上导电胶,置于离子溅射仪进行离子溅射后,将样品台放入样品室,抽真空,当真空度高于7.5×10⁻² Pa时,观察乳胶基质的微观形貌,并利用X射线能谱仪进行元素面分布扫描判断硝酸铵的析出情况。

2.4 猛度实验

根据GB12440-1990进行猛度实验,以铅柱压缩值来表征乳化炸药的猛度,取经过冷冻12 d后的4种乳化炸药,每个试样准确称取50 g于纸筒中制备成待测药柱,将待测药柱经过钢片放置于铅柱之上,在待测药柱中插入8号非电导爆管雷管(深度约为15 mm),将整体固定于钢底座上,在爆炸碉堡中进行起爆,实验所使用的标准铅柱的高度为60 mm。

2.5 TG-DTG分析

用瑞士METTLER TOLEDO公司TGA 2型热重分析仪对制备的4种乳胶基质进行热失重实验,测试条件:样品质量(2±0.2) mg;升温速率为5, 10, 15, 20℃·min⁻¹;升温区间为室温至400℃;氧化铝敞口式坩埚;氮气气氛,流速50 mL·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 析晶率实验结果与分析

3.1.1 析晶率实验结果

乳胶基质的内相为过饱和的硝酸铵溶液,硝酸铵在水中的溶解度温度梯度较大,低温环境下硝酸铵极易从溶液中析出。硝酸铵的析晶主要分为晶核的形成和晶体的生长两个阶段,晶核的生成会降低乳胶粒子内部产生的内聚力^[12],使W/O界面膜收缩,生长的硝酸铵晶体会逐渐破坏界面膜,当硝酸铵晶体生长到一定体积时,硝酸铵晶体就会破坏界面膜从中析出。DMSO作为抗冻剂是依靠S=O键与水中的H—O键形成的氢键,在低温条件下,抑制水四面体结构的形成,降低水的冰点,从而增大了硝酸铵在溶液中的溶解度;另一方面,当溶液中出现NH₄⁺时,S=O双键也会与NH₄⁺中的N—H键形成氢键,NO₃⁻与NH₄⁺结合需要破坏此氢键,从而增大了硝酸铵析晶的难度。

4种试样冷冻后的析晶率见表2。由表2可见,随冷冻时间的增加,乳胶基质的析晶率均不同程度地增加,冷冻8 d时1[#]试样与2[#]、3[#]及4[#]试样析晶率未出现较大差距,表明短时间的冷冻对乳胶基质的W/O结构不会造成较大影响;冷冻12 d后,1[#]试样与2[#]、3[#]及4[#]试样析晶率出现较大差距;冷冻20 d后,1[#]试样的析晶率高出2[#]、3[#]及4[#]试样近1倍,这表明DMSO可以降低

表2 冷冻后的乳胶基质析晶率

Table 2 Crystallization rate of emulsion explosive matrix after freezing %

frozen time/d	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
1	1.91	1.41	1.03	0.85
4	2.31	1.95	1.93	1.91
8	4.49	3.77	3.65	3.54
12	10.51	7.51	7.01	6.78
16	15.02	10.74	9.34	8.98
20	36.92	14.61	12.53	11.30
24	67.33	19.86	16.27	15.70
28	80.93	25.66	19.55	18.23
32	90.31	35.76	26.42	24.60
36		49.45	36.44	31.45
40		65.86	46.56	37.14
44		79.12	52.48	46.83
48		85.01	64.43	54.21
52		90.24	71.01	65.10
56			78.01	71.31
60			84.10	78.34

低乳胶基质在低温下的析晶率,2[#]、3[#]及4[#]试样呈现随DMSO含量的增加,乳胶基质的析晶率逐渐降低趋势,表明DMSO可以提升乳胶基质的耐低温性能。

3.1.2 乳胶基质老化方程

从结晶动力学的角度,在硝酸铵晶核生长速率、界面膜的破坏速度、析晶液滴所处空间位置、晶核生长的细节以及生长机制几个方面定量地描述乳胶基质的老化过程^[13-14],表达式如(2)式:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right] \quad (2)$$

式中, $X(t)$ 为硝酸铵的析晶率,%; n 为Avrami指数,表示晶体成核细节和生长机制; τ 为乳胶基质老化特征时间,用来表征某种乳胶基质在特定环境下达到最大析晶速率的天数。

Avrami指数 n 为晶体生长的时间及空间函数^[13], n 值的大小与晶体生长方式的复杂程度有关, n 值与硝酸铵结晶形态的对应关系见表3。

对表2中的析晶率按照(2)式拟合,拟合曲线如图1。

表3 Avrami指数 n 与结晶形态的关系

Table 3 Relationship between Avrami index n and crystal morphology

growth style of crystal	heterogeneous nucleation	homogeneous nucleation
1D growth (rod)	$n=1+1=2$	$n=1+0=1$
2D growth (disk)	$n=2+1=3$	$n=2+0=2$
3D growth (sphere)	$n=3+1=4$	$n=3+0=3$

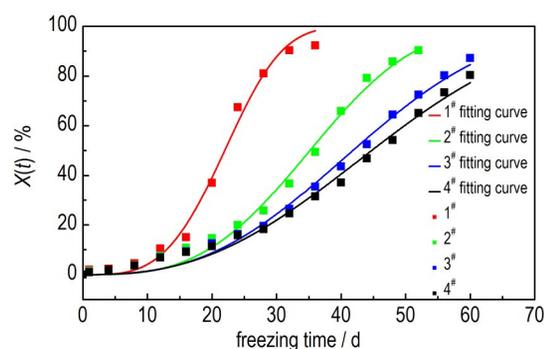


图1 -20 °C下冷冻析晶率拟合曲线

Fig.1 Fitting curves of crystallization rate at -20 °C

老化方程拟合后得到的结果见表4。由表4可见,未添加DMSO的1[#]乳胶基质的老化特征时间约为24 d,随DMSO含量的增加2[#]、3[#]及4[#]试样老化特征时间逐渐延长,表明DMSO能够使乳胶基质达到最大析晶速率的时间延长,含量为1.5%的DMSO(4[#])使乳

胶基质的老化特征时间增大接近一倍,意味着乳胶基质达到最大析晶速率的时间延长了近一倍。

表4 老化方程拟合结果

Table 4 Fitting results with aging equation

group	τ/d	n	r^2 (1)
1 [#]	24.34	3.553	0.99015
2 [#]	39.48	3.153	0.99072
3 [#]	47.77	2.743	0.99223
4 [#]	51.52	2.582	0.99038

Note: 1) r^2 is judgement coefficient.

4种试样 n 值均不为整数,说明4种试样的硝酸铵晶体析出的生长方式为多维混合生长,认为是在乳胶基质的制备过程中,不可避免地会引入一些杂质,导致硝酸铵析晶过程中会伴随着异相成核。 n 值随着DMSO含量增加而变小,4[#]试样的 n 值2.582相比于1[#]试样的 n 值3.553减小了1,意味着当DMSO的含量达到一定的量时会使晶体降维生长,表明DMSO可以改变硝酸铵晶体生长方式,使硝酸铵晶体生长方式变得简单。认为DMSO可能是通过改变晶体生长方式来增加硝酸铵的析晶难度。

3.2 扫描电镜(SEM-EDS)结果及分析

冷冻12 d后的乳胶基质的微观形貌如图2中的 $a_1 \sim a_4$ (对应于1[#]~4[#]乳胶基质)所示, a_1 中的乳胶基质呈现大片突起、聚结,而 $a_2 \sim a_4$ 的乳胶基质与 a_1 相比分布更加均匀,但是,仅从SEM的形貌表征并不能够判断硝酸铵的析晶情况。为了更直观的展现硝酸铵

的析出情况,通过EDS元素面扫描分析($b_1 \sim b_4$),通过O、N元素在乳胶基质中分布的情况来判断硝酸铵的析出情况。观察图2中 $b_1 \sim b_4$ 可见, b_1 中O、N元素的分布在乳胶基质聚结处富集,而 $b_2 \sim b_4$ 中O、N元素分布相对较均匀,与SEM中所展现的乳胶基质的均匀分布相对应。 b_1 中的O、N元素分布最为密集,表明1[#]乳胶基质中析出的硝酸铵最多,由于析出过多的硝酸铵晶体,在排液作用^[6]下,乳胶粒子间会相互靠近,并诱导新的硝酸铵晶体的生成,随冷冻时间推移,会有更多的乳胶粒子聚结析晶,导致了 a_1 中所示的乳胶基质的大片聚结, a_2 的基质分布与 a_1 相比较为均匀,但与 a_3 、 a_4 相比又表现出相对轻微的聚结, a_4 的基质分布最为均匀,在 b_4 中表现为O、N元素分布最均匀且稀疏。 b_1 到 b_4 中O、N元素的分布逐渐稀疏,表明硝酸铵晶体析出量与DMSO的含量呈现负相关性。认为DMSO能够在低温条件下抑制硝酸铵的析出,阻止乳胶粒子间的聚结,使乳胶基质分布更加均匀。

3.3 猛度测试结果与分析

冷冻12 d后,对4种乳化炸药进行猛度实验,其铅柱压缩值见表5。

冷冻12 d后,乳化炸药未出现拒爆和半爆,由表5可见,加入DMSO的乳化炸药(2[#]、3[#]、4[#])其猛度均高于空白乳化炸药(1[#]),相较于1[#]试样,随着DMSO含量的增加乳化炸药的猛度分别提高了约17.8%,22.5%,29.9%。可见,DMSO的加入可以显著改善乳化炸药冷冻后的爆轰性能,结合表2析晶率分析可知,

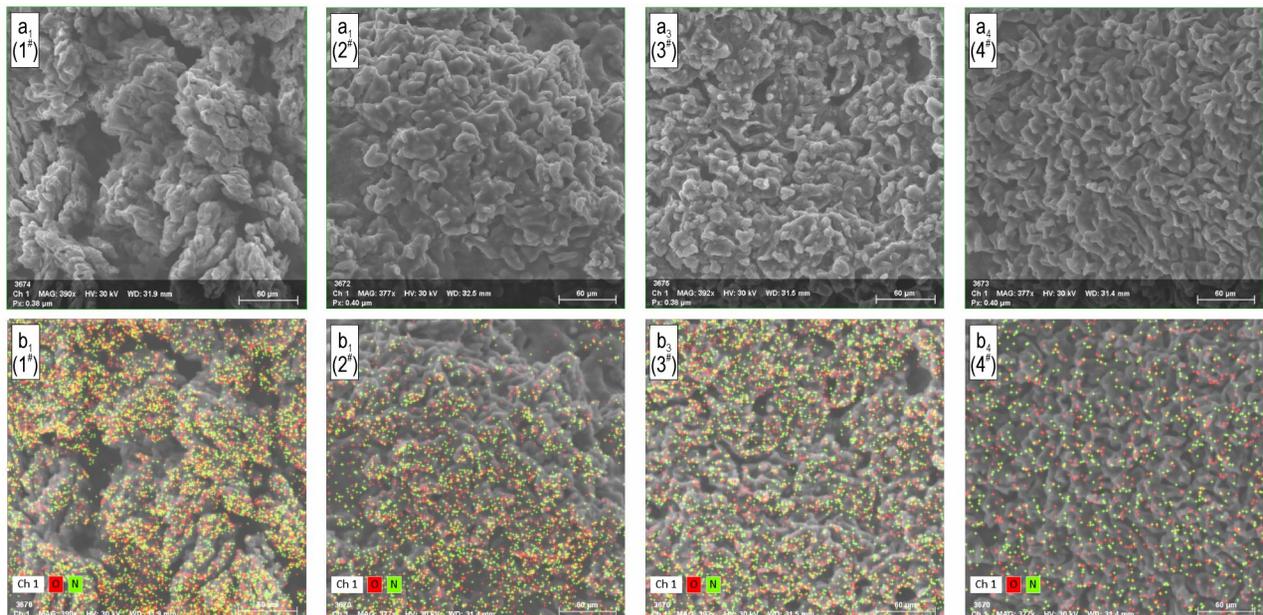


图2 冷冻12 d后乳胶基质的SEM($a_1 \sim a_4$)及EDS面扫描($b_1 \sim b_4$)结果

Fig.2 SEM ($a_1 \sim a_4$) and EDS ($b_1 \sim b_4$) results of emulsion explosive matrixes after freezing for 12 days

表5 冷冻后的乳化炸药铅柱压缩值

Table 5 Lead cylinder compression values of emulsion explosives after freezing

sample	brisanse/mm
1#	10.76
2#	12.68
3#	13.18
4#	13.98

DMSO的加入会抑制 NH_4^+ 与 NO_3^- 结合形成硝酸铵,可以防止硝酸铵晶体对于界面的破坏,保护了乳化炸药的W/O结构,使炸药经过冷冻后爆轰性能得到了改善。

3.4 TG-DTG分析

乳化炸药是具有高能量的亚稳定物质^[15],在其储存或者运输过程中,受到外界激发就会发生热分解反应,若热量不能够及时释放,就有可能造成爆炸等严重后果。为了研究加入DMSO后对乳胶基质热分解特性影响,对4种乳胶基质进行程序升温进行热分析实验,其TG及DTG曲线如图3和图4所示。

从图3中可以看出,4种试样的TG曲线基本相同,表明其热分解过程基本相似,受热后乳胶基质的分解主要分为两个阶段。第一阶段为25~170℃,TG曲线缓慢平稳下降,质量损失在15%左右,对应图4的

DTG曲线,出现了一个较平缓的小峰,这一阶段主要是乳胶基质中的游离的水分以及一些不稳定的乳胶基质的损失。第二阶段为175~300℃,TG曲线迅速下降,质量损失约为70%,在图4的DTG曲线上表现为尖锐的峰,这一阶段为认为是在高温作用下,乳胶基质快速、剧烈的热分解。4种试样的TG曲线变化趋势基本相同,DMSO的加入并未对基质的热分解过程造成明显变化。

为了得到加入DMSO后乳胶基质的动力学参数,利用Ozawa法对相同转化率下的不同升温速率进行计算得到反应活化能,其热动力学方程式^[16]如(3)式:

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;A为指前因子, s^{-1} ;E为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;G(α)为反应机理函数; α 为转化率,%;R为普适气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ 。

对于确定的转化率 α ,在不同的升温速率 β 下,反应机理函数G(α)为定值,这时 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 就成了线性关系,可以通过斜率求出反应活化能。由于Ozawa法能够避开假设反应机理而直接去求解活化能,可以很大程度地减小误差。由Ozawa法作 $\lg\beta$ -($1/T$)图,并进行线性拟合,如图5所示。

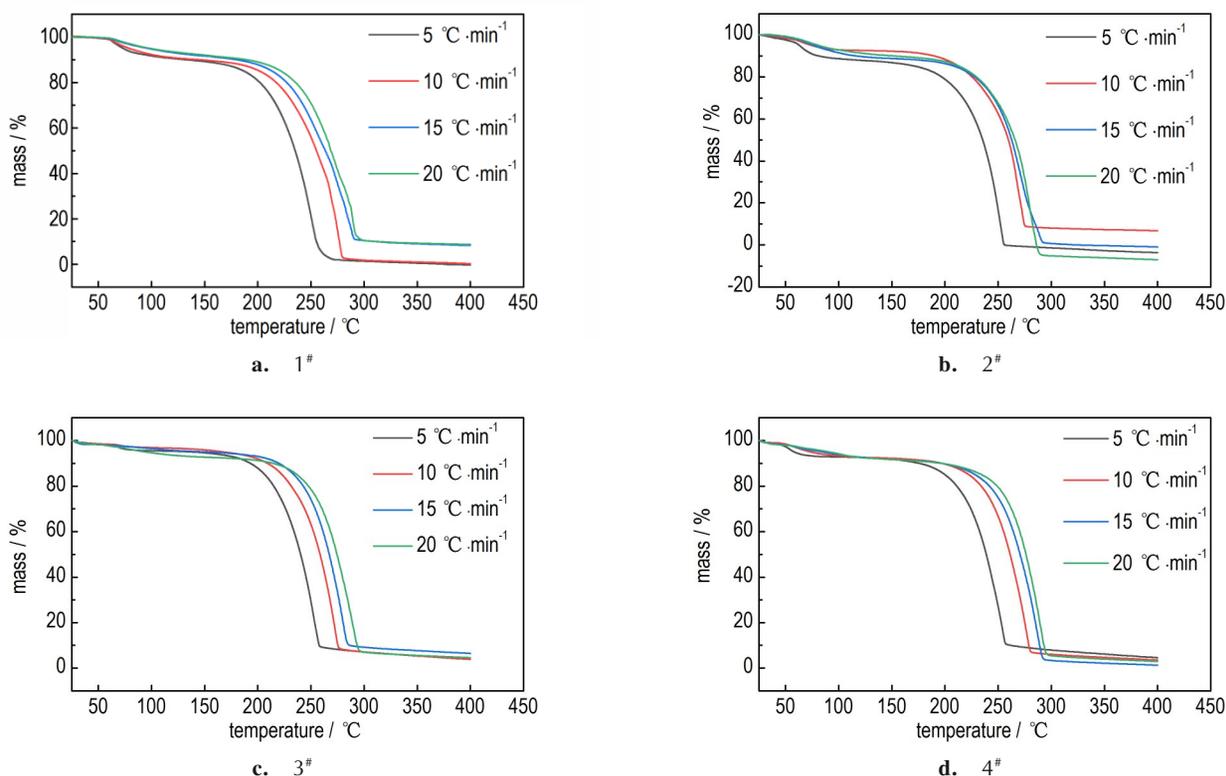


图3 4种乳胶基质的TG曲线

Fig.3 TG curves of emulsion explosive matrixes

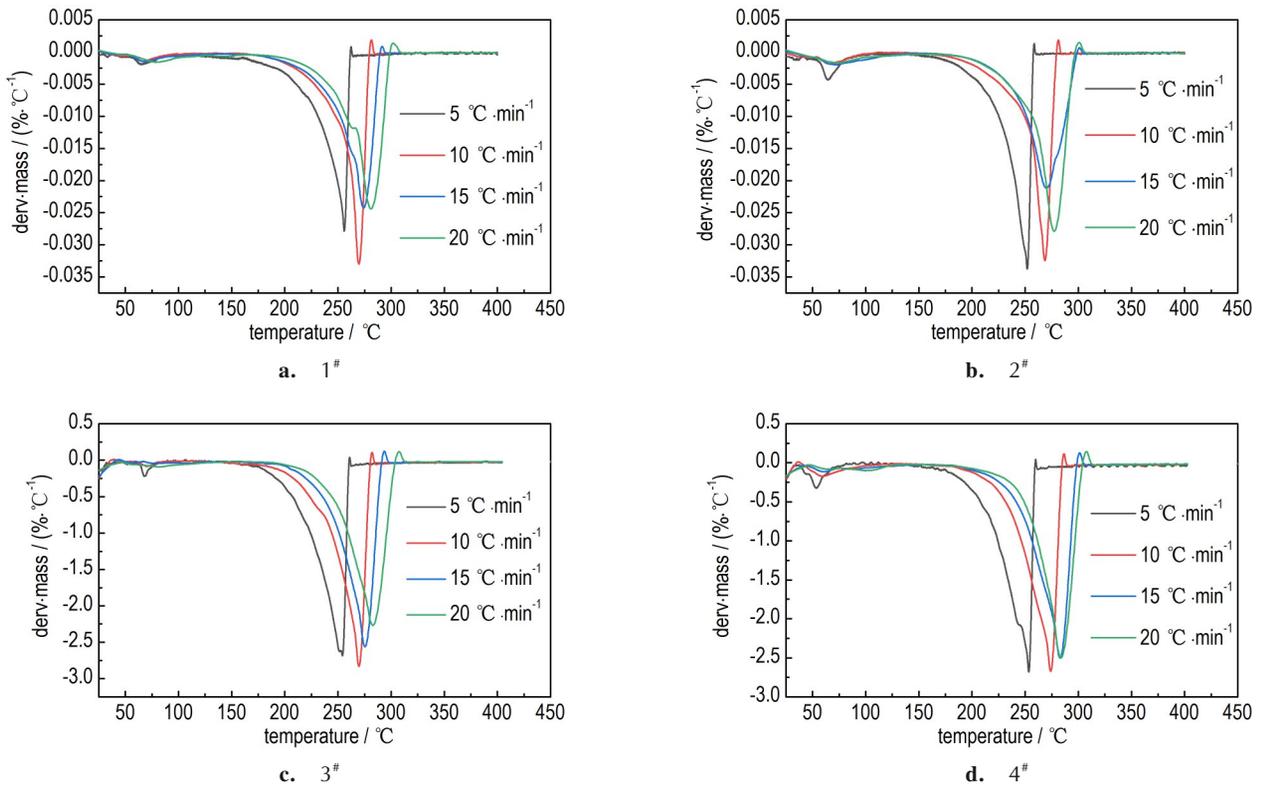


图4 4种乳胶基质的DTG曲线

Fig.4 DTG curves of emulsion explosive matrixes

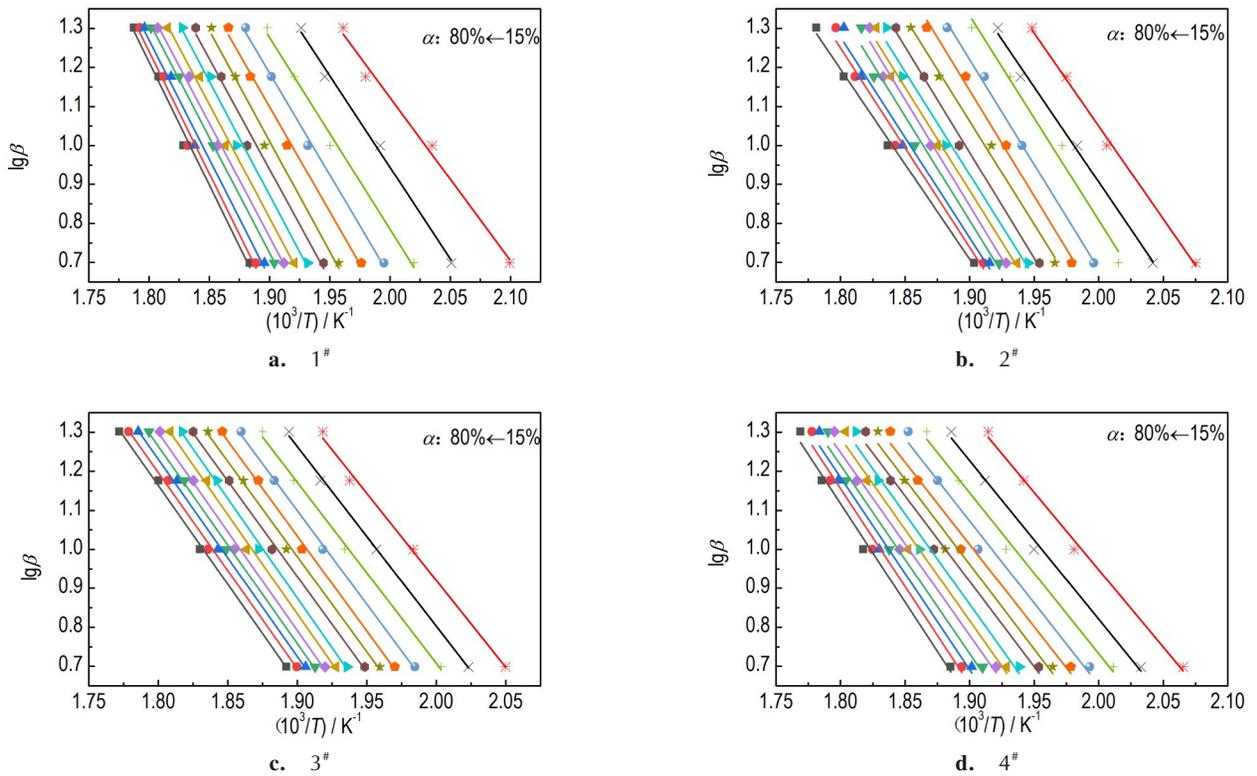


图5 Ozawa法得到的 $\lg\beta$ - $(10^3/T)$ 曲线拟合结果

Fig.5 Fitting results of $\lg\beta$ vs. $10^3/T$ by Ozawa's method

乳胶基质的表观活化能可由图5中的斜率计算求得,得出各组乳胶基质表观活化能见表6。

由表6可知,当转化率 α 为15%~80%时, r^2 均大于0.98,线性拟合度较好。未加入DMSO的1[#]乳胶基质活化能为101.17 kJ·mol⁻¹,随着DMSO含量的增加,乳胶

基质的活化能逐渐减小,当DMSO含量1.5%时(4[#]),乳胶基质的活化能降低了约18.5%,为82.46 kJ·mol⁻¹。乳胶基质的表观活化能与DMSO的含量呈负相关,因此配方中DMSO的含量不可过高,否则会影响乳胶基质的热安定性。

表6 Ozawa法所得的动力学参数

Table 6 Kinetic parameters obtained by Ozawa's method

$\alpha/\%$	1 [#]		2 [#]		3 [#]		4 [#]	
	$E_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r^2	$E_2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r^2	$E_3/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r^2	$E_4/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r^{2(1)}$
15	76.13	0.9907	86.69	0.9974	81.22	0.9962	79.14	0.9995
20	85.42	0.9952	88.55	0.9952	83.79	0.9988	81.73	0.9991
25	89.46	0.9941	95.44	0.9834	84.45	0.9976	84.62	0.9986
30	95.00	0.9971	97.88	0.9976	87.34	0.9988	86.60	0.9991
35	98.01	0.9955	98.71	0.9948	88.65	0.9981	87.26	0.9958
40	103.12	0.9918	96.39	0.9945	88.81	0.9976	86.06	0.9900
45	103.10	0.9879	98.58	0.9955	89.17	0.9976	85.81	0.9878
50	106.33	0.9923	95.90	0.9878	92.77	0.9979	84.16	0.9821
55	106.05	0.9931	96.23	0.9880	92.60	0.9972	80.85	0.9885
60	106.32	0.9959	99.02	0.9878	92.30	0.9967	80.87	0.9884
65	107.89	0.9994	97.31	0.9789	92.07	0.9981	78.91	0.9894
70	110.96	0.9902	93.58	0.9855	92.05	0.9981	79.05	0.9893
75	113.87	0.9905	92.96	0.9870	91.51	0.9973	79.06	0.9821
80	114.70	0.9924	88.69	0.9969	92.17	0.9985	80.39	0.9810
average	101.17		94.71		89.21		82.46	

Note: 1) r^2 is judgement coefficient.

4 结论

在乳化炸药中添加DMSO后,经过冷冻,通过对其析晶率测试,利用老化方程拟合分析,扫描电镜观察,猛度测试分析乳化炸药的稳定性及爆轰性能,并结合TG-DTG技术分析加入DMSO对乳胶基质的热分解特性影响,得到了以下结论:

(1)DMSO的加入会使乳胶基质耐低温性能提升。DMSO中的S=O键会与硝酸铵中的NH₄⁺形成氢键,在一定程度上抑制硝酸铵的析晶,在-20℃的条件下,对析晶率实验结果进行老化方程拟合,得出1.5%的DMSO可以使乳胶基质达到最大析晶率时间延长一倍,硝酸铵晶体生长方式变得更加简单;在微观结构方面,含有DMSO的乳胶基质冷冻12 d后在SEM及EDS扫描图中表现出更加均匀分布。

(2)在-20℃冷冻12 d的条件下,由于DMSO能够抑制硝酸铵的析晶,保护乳化炸药的W/O结构,随着DMSO含量的提高,乳化炸药的猛度会相应改善,

DMSO含量为1.5%时,猛度提高29.9%。

(3)DMSO的加入对乳胶基质的热分解过程没有明显影响,但会降低乳胶基质的表观活化能,当DMSO含量达到1.5%时,乳胶基质表观活化能降低约18.5%,为82.46 kJ·mol⁻¹。

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 3-5.
WANG Xu-guang. Emulsion explosive [M]. 2nd Ed. Beijing: Beijing Metallurgical Industry Press, 2008
- [2] 杨年华, 张志毅, 傅洪贤, 等. 青藏铁路冻土爆破开挖技术[J]. 中国铁道科学, 2005(3): 11-15.
YANG Nian-hua, ZHANG Zhi-yi, FU Hong-xian, et al. Blasting technique of exploiting frozen earth in Qinghai-Tibet railway project[J]. *China Railway Science*, 2005(3): 11-15.
- [3] 齐秀芳, 王杰, 何俊蓉, 等. 耐低温乳胶基质的制备与性能测试[J]. 火炸药学报, 2019, 42(5): 480-484.
QI Xiu-fang, WANG Jie, HE Jun-rong, et al. Preparation and characterization of emulsion matrix with low temperature resistance [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(5): 480-484.
- [4] 朱可可, 吴红波, 夏曼曼, 等. 油相材料对乳化炸药耐低温性能的影响[J]. 火工品, 2018(2): 48-51.

- ZHU Ke-ke, WU Hong-bo, XIA Man-man, et al. Effect of oil phase on low temperature resistance of emulsion explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018(2): 48-51.
- [5] 吴红波, 申夏夏, 王道阳, 等. 敏化方式对乳化炸药耐低温性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(6): 58-61.
- WU Hong-bo, SHEN Xia-xia, Wang Dao-yang, et al. Effects of sensitizing methods on low temperature resistance of emulsion explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(6): 58-61.
- [6] 张阳. 乳胶基质失稳过程的规律研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- ZHANG Yang. Study on the evolution characteristic of emulsion explosive matrix during the aging process[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [7] Alekseechkinnv. Extension of the Kolmogorov-Johnson-Mehl Avrami theory to growth laws of diffusion type[J]. *Journal of NonCrystalline Solids*, 2011, 357(16): 3159-3167.
- [8] Chernovaa, Pil'nikaa, Islamovdr. Initial stage of nucleation-mediated crystallization of a supercooled melt[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 450: 45-49.
- [9] Baiz C R, Oh K I, Rajesh K, et al. Quantifying hydrogen-bond populations in DMSO/water mixtures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(38): 11375-11379
- [10] 赵洪涛, 孙岩, 郭一畅, 等. 近红外光谱用于低温水结构的分析[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(9): 1968-1974.
- ZHAO Hong-tao, SUN Yan, GUO Yi-chang, et al. Near infrared spectroscopy for low temperature water structure analysis[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(9): 1968-1974.
- [11] 王俊. 抗冻水胶炸药的研制[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- WANG Jun. Development of antifreeze water gel explosive[D]. Taiyuan: North University of China, 2017
- [12] 王进. 乳胶体系的稳定性及破乳方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- WANG Jin. Study on the stability and demulsification method of emulsion system[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008
- [13] 张阳, 汪旭光, 王尹军, 等. 乳胶基质老化过程的结晶动力学研究[J]. *化工学报*, 2018, 69(10): 4464-4470.
- ZHANG Yang, WANG Xu-guang, WANG Yin-jun, et al. Crystallization kinetics of emulsion explosive matrix during aging process[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(10): 4464-4470.
- [14] 张阳, 汪旭光, 王阳, 等. 乳胶基质老化过程中的临界现象分析[J]. *火工品*, 2018(6): 42-45.
- ZHANG Yang, WANG Xu-guang, WANG Yang, et al. Analysis of critical phenomenon in the aging process of emulsion explosive matrix[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018(6): 42-45.
- [15] 龚悦, 何杰, 汪旭光, 等. 钛粉对乳化炸药爆轰性能和热分解特性的影响[J]. *含能材料*, 2017, 25(4): 304-308.
- GONG Yue, HE Jie, WANG Xu-guang, et al. Influence of titanium powder on detonation performance and thermal decomposition characteristics of emulsion explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 304-308.
- [16] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2008: 57-58.
- HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press. 2008: 57-58.

Effect of Dimethyl Sulfoxide on Low Temperature Resistance and Thermal Decomposition of Emulsion Explosive Matrix

WU Hong-bo, YANG Liu, SHEN Zhan-jun, ZHANG Xu, GAO Yu-kai

(School of chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to improve the low-temperature resistance of emulsion explosives (EE), dimethyl sulfoxide (DMSO) was added into the aqueous phase of emulsion explosive matrix (EEM). The crystallization rate, and microscopic structure and detonation performance of brisance of the prepared EEM were studied. And the thermal decomposition characteristics of EEM were also tested thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) technology. The results show that adding 1.5% (mass fraction) of DMSO can delay the time for the EEM to reach the maximum crystallization rate from 24 days to 51 days under the condition of freezing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, compared to the EEM without DMSO. After being frozen for 12 days, the EEM containing DMSO has a more uniform distribution of emulsion particles. DMSO (1.5%) can increase the brisance of EE by 29.9%. The addition of DMSO has no obvious effect on the thermal decomposition process of EEM, but the apparent activation energy of EEM decreased with the increase of the DMSO content. When the DMSO content reached 1.5%, the apparent activation energy of EEM decreased by about 18.5%

Key words: emulsion explosive matrix; dimethyl sulfoxide (DMSO); crystallization; thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG)

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021176

(责编: 王艳秀)