

六亚甲基四胺含量对铵胺炸药性能的影响

胡 洁, 黄文尧, 孙彦臣, 牛草原, 梁 昊, 史 然

(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 为探究六亚甲基四胺含量对铵胺炸药性能的影响, 采用质量分数为 5.5%、6.5%、7.5%、8.5%、9.5% 的六亚甲基四胺制备 5 组铵胺炸药。通过黏度分析仪、计时仪、爆速测试仪和热分析技术, 对铵胺炸药的交联时间、爆速以及热分解过程进行研究。实验结果表明, 当六亚甲基四胺的质量分数从 5.5% 增加至 9.5% 时: 铵胺炸药的交联速度逐渐放缓, 交联时间由 7 h 延长至 13 h; 爆速由 3 552 m/s 上升至 4 070 m/s, 而后下降至 3 663 m/s; 六亚甲基四胺含量对铵胺炸药的热分解过程没有明显影响, 铵胺炸药的表观活化能由 93.71 kJ/mol 上升至 124.71 kJ/mol, 热安定性得到提升。

关键词: 铵胺炸药; 六亚甲基四胺; 爆速; 热安定性

中图分类号: O389; TJ55

文献标识码: A

为降低工业炸药在生产和使用过程中的危险性, 在过去几十年里, 我国学术界和民爆企业经过不断努力, 形成了现在乳化炸药、水胶炸药和铵油炸药三足鼎立的局面。3 类炸药均存在缺点: 乳化炸药生产依赖高温、高速剪切条件, 不利于炸药生产的本质安全化^[1]; 水胶炸药生产需要使用铝粉和硝酸一甲胺, 在生产过程中这两种物质易发生燃烧爆炸事故^[2]; 铵油炸药的爆炸威力低, 无抗水性, 使用条件苛刻^[3]。铵胺炸药是一种全新的工业炸药^[4], 与传统油包水结构的乳化炸药^[5]不同, 该炸药以六亚甲基四胺为可燃剂, 硝酸铵为氧化剂, 水和瓜尔胶为载体, 形成一种具有三维网状结构的凝胶炸药。选用六亚甲基四胺作为可燃剂是因为六亚甲基四胺属于氮杂环化合物, 能量密度高, 具有较好的水溶性, 可与氧化剂分子充分接触^[6-7]; 瓜尔胶遇水发生溶胀, 形成稳定的水凝胶体系, 是一种性能优异的凝胶炸药载体^[8-9]。设计原理如图 1 所示。

国内外学者对传统工业炸药性能进行了大量研究。杨策等^[10]研究了生物柴油含量对现场混装乳化炸药的热分解特性和抗振性能的影响, 发现当生物柴油的质量分数为 1% 时, 现场混装乳化炸药的热安全性和抗振性能达到最佳; 李洪伟等^[11]研究了 Fe^{3+} 对乳胶基质热安全性的影响, 发现向乳胶基质加入质量分数为 0.04% 的铁离子后, 表观活化能降低 44.61%, 自加速分解温度降低 60.61 °C, 大幅降低乳化炸药的热安全性; 吴红波等^[12]研究发现, 二甲基亚砷可以提高乳胶基质的耐低温性能, 降低表观活化能; 龚悦等^[13]的研究表明, 铝粉会降低乳化炸药的热安定性; 刘伟等^[14]通过筛选 3 种添加剂, 提高了铵油炸药的耐热性, 发现炸药在 200~300 °C 时仍具有较高的热安定性, 可以保持较好的爆轰性能。

作为一种全新的工业炸药, 铵胺炸药的感度低, 雷管无法将其起爆, 生产过程中无需加热与高速剪切条件, 常温搅拌混合即可。本研究将制备 5 种不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药, 通过黏度分析仪和计时仪分析六亚甲基四胺对铵胺炸药交联时间的影响, 并测量炸药爆速, 利用热重-微热重 (thermogravimetry-derivative thermogravimetry, TG-DTG) 技术对铵胺炸药的热分解过程进行测试, 分析六亚甲基四胺含量对铵胺炸药热分解特性的影响。

* 收稿日期: 2023-07-03; 修回日期: 2023-07-17

作者简介: 胡 洁(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事工业炸药的热安全性研究. E-mail: 319966704@qq.com

通信作者: 黄文尧(1964—), 男, 教授, 主要从事工业炸药研发与井下爆破技术研究.

E-mail: 2426712933@qq.com

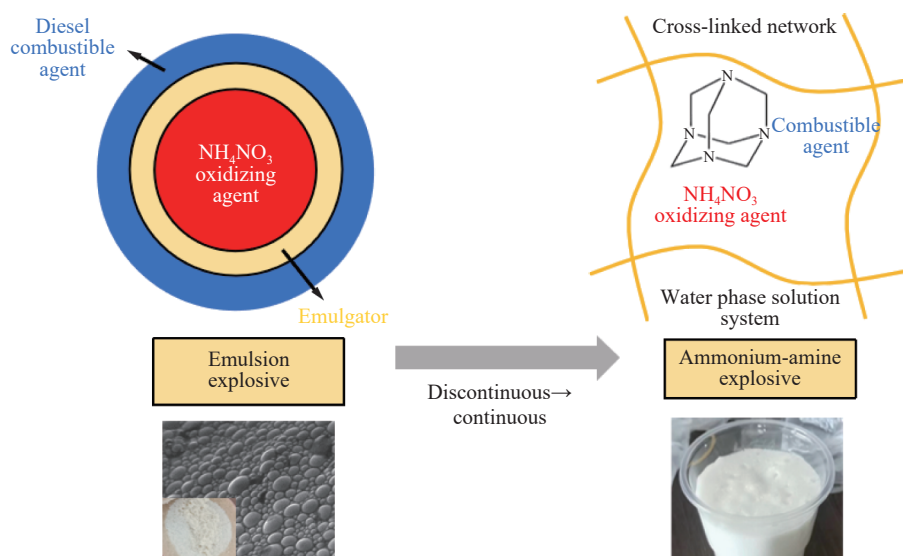


图 1 铵胺炸药的设计原理

Fig. 1 Design principle of ammonium-amine explosives

1 实 验

1.1 试剂与仪器

试剂: 去离子水; 六亚甲基四胺、硝酸铵、硝酸钠、乙酸, 工业级; 瓜尔胶, 食品级; 质量分数为 30% 的亚硝酸钠溶液; 质量分数为 50% 的磷酸溶液; 焦锑酸根交联剂。

仪器: BSW-3A 型爆速测试仪(湖南湘西州奇博矿山仪器厂)、JFS-550 变速分散机(杭州齐威仪器有限公司)、TGA-2 型热重分析仪(瑞士 METTLER TOLEDO 公司)、JEA-502 电子天平(昆山国晶电子有限公司)、RVDV-1 数字黏度分析仪、滴管、烧杯、100 mL 密度测量杯。

1.2 铵胺炸药制备

铵胺炸药的制备流程如图 2 所示。室温下, 按照表 1 配方称取六亚甲基四胺、硝酸钠、乙酸和水, 在搅拌罐中混合并搅拌 5 min, 待固体溶质完全溶解后, 将粉状硝酸铵与瓜尔胶均匀混合并缓慢加入搅拌罐; 将变速分散器的转速调节至 100 r/min, 搅拌 5 min, 制得 5 种不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药基质; 在铵胺炸药基质中分别加入 0.3% 的亚硝酸钠溶液、0.3% 的磷酸溶液和 0.1% 的交联剂溶液, 进行化学敏化和交联反应, 均匀搅拌后装填至 PVC 管中; 24 h 后发泡和交联反应完成, 得到铵胺炸药成品。按照六亚甲基四胺的质量分数从低到高, 依次将样品编号为 1、2、3、4、5。

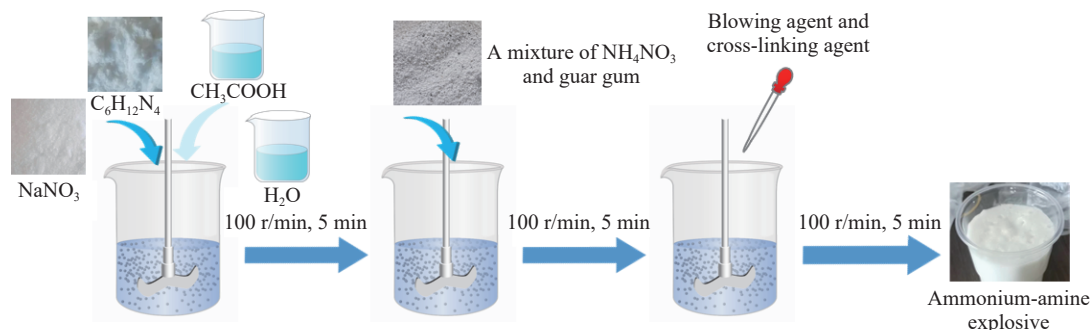


图 2 铵胺炸药的制备流程

Fig. 2 Preparation flow chart of ammonium-amine explosives

表 1 铵胺炸药基质配方
Table 1 Matrix formulations of ammonium-amine explosives

Sample No.	Mass fraction/%					
	Ammonium nitrate	Sodium nitrate	Acetic acid	Water	Hexamethylenetetramine	Guar gum
1	77.0	3.0	3.0	10.5	5.5	1.0
2	76.0	3.0	3.0	10.5	6.5	1.0
3	75.0	3.0	3.0	10.5	7.5	1.0
4	74.0	3.0	3.0	10.5	8.5	1.0
5	73.0	3.0	3.0	10.5	9.5	1.0

1.3 性能测试

1.3.1 铵胺炸药密度测试

使用 100 mL 密度杯对铵胺炸药基质进行密度测试,待炸药敏化交联 24 h 后,利用排水法测量成品炸药的密度。

1.3.2 铵胺炸药黏度测试与完全交联时间测定

称取 150 g 加入发泡交联剂后的铵胺炸药样品,进行黏度测试。对黏度分析仪进行水平校准后,将转子缓慢垂直插入样品中心,启动黏度分析仪,1 min 后记录数据,测试 4 h 内样品的黏度变化,每 1 h 记录一次。以炸药失去流动性为完全交联的标准,记录交联时间。

1.3.3 铵胺炸药爆速的理论计算

根据 Brinkley-Wilson 法则和 Hess 定律^[15],计算具有不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药的理論爆速。假设炸药爆炸时的环境温度为 25 ℃,已知炸药原料的化学组分和爆轰产物的生成热,则炸药的定压爆热 Q_p 和定容爆热 Q_v 可分别表示为

$$Q_p = Q_{p1,3} - Q_{p1,2} \quad (1)$$

$$Q_v = Q_p + nRT \quad (2)$$

式中: $Q_{p1,3}$ 为炸药爆轰产物的定压生成热之和; $Q_{p1,2}$ 为工业炸药各原料组分的定压生成热之和; n 为爆炸后气体的物质的量之和; R 为气体常数, $R=8.314 \times 10^{-3} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为环境温度, $T=298 \text{ K}$ 。根据爆轰流体动力学近似方程,计算炸药的爆速^[16]

$$D_0 = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q_v} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\gamma} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\gamma_i} \quad (4)$$

式中: D_0 为炸药的理論爆速; γ 为炸药爆轰产物的等熵指数; x_i 为爆轰产物中第 i 组分的摩尔分数; N 为爆轰产物中的组分数; γ_i 为爆轰产物中第 i 组分的多方指数, H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 、 C 的多方指数分别为 1.9、4.5、2.85、2.45、3.7、3.35。

1.3.4 炸药爆速测试

采用爆速仪测量不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药的爆速。爆速测量实验中,装药管为内径 45 mm、外径 50 mm、长 300 mm 的 PVC 管,两根爆速探针的间距为 100 mm,测量单段爆速,采用 100 g 岩石乳化炸药进行起爆,测试 3 组,取平均值。

1.4 TG-DTG 实验

使用 TGA 2 型热重分析仪对 5 种铵胺炸药进行 TG-DTG 测试,样品质量为 $(5.0 \pm 0.2) \text{ mg}$,升温速率分别为 5、10、15、20 ℃/min,升温区间为 30~400 ℃,样品池为敞口氧化铝坩埚,动态氮气气氛,流速为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 六亚甲基四胺含量对铵胺炸药密度与交联效果的影响

对于制备的 5 组不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药,基质的密度均在 $1.41 \sim 1.42 \text{ g/cm}^3$ 之间,成品铵胺炸药的密度在 $1.10 \sim 1.13 \text{ g/cm}^3$ 之间,六亚甲基四胺含量对铵胺炸药密度无明显影响。铵胺炸药的基质为乳白色膏体,成品炸药在交联剂的作用下形成稳定的凝胶体系,从而达到以水抗水的目的。加入交联剂后炸药黏度(η)的变化如图 3 所示。加入交联剂之前,炸药基质的黏度无明显区别;加入交联剂后,不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药的黏度随时间的增加而增大,流动性逐渐下降。这是由于交联剂分子与瓜尔胶大分子发生交联络合反应,瓜尔胶半乳糖的羟基被焦锑酸根氧化成羧基,焦锑酸根与游离的氢离子结合变为三价锑离子,羧基在三价锑离子的作用下脱氢形成锑离子络合结构,瓜尔胶大分子经过锑离子的连接,形成稳定的大分子网络体系^[17]。随着六亚甲基四胺含量的增加,铵胺炸药黏度的增长速率逐渐放缓,炸药完全交联时间不断增加(炸药 1、2、3、4、5 的完全交联时间分别为 7、9、10、12、13 h),这是由于六亚甲基四胺为弱碱性物质,降低了交联反应速率,24 h 内 5 组铵胺炸药均完全交联,变为不可流动的凝胶体系,外观形貌无明显差异。

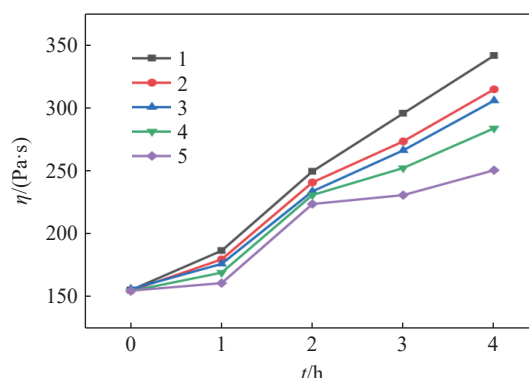


图 3 铵胺炸药的黏度随交联时间的变化

Fig. 3 Variation of viscosity with cross-linking time for ammonium-amine explosives

2.2 六亚甲基四胺含量对铵胺炸药理论爆速的影响

不同六亚甲基四胺质量分数(w)的铵胺炸药的氧平衡和爆速的理论计算结果见表 2。本炸药配方中,当六亚甲基四胺的质量分数为 7.5% 时,铵胺炸药最接近零氧平衡。炸药 1~炸药 3 的氧平衡由 0.04493 g/g 逐渐下降至 -0.00012 g/g ,理论爆速由 4572 m/s 下降至 4559 m/s ,下降幅度较小;炸药 3~炸药 5 的氧平衡由 -0.00012 g/g 下降至 -0.04521 g/g ,为负氧平衡炸药,理论爆速由 4559 m/s 下降至 4264 m/s ,下降幅度较大。

表 2 5 组炸药的理論爆轰参数
Table 2 Theoretical detonation parameters for 5 groups of explosives

Sample No.	$w/\%$	Oxygen balance/ $(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$D_0/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
1	5.5	0.04493	4572
2	6.5	0.02243	4564
3	7.5	-0.00012	4559
4	8.5	-0.02267	4419
5	9.5	-0.04521	4264

根据氧平衡的计算结果:当六亚甲基四胺的质量分数大于 7.5% 时,铵胺炸药为负氧平衡炸药,氧化剂中的氧不足以完全氧化可燃元素,爆轰反应后,会生成大量单质碳、CO 等有毒有害气体,部分含能物质无法完全释放自身能量,造成能量损耗;当六亚甲基四胺的质量分数小于 7.5% 时,铵胺炸药为正氧平衡,炸药中所含的氧将可燃元素完全氧化后仍有剩余,生成 O_2 ^[18],能量完全释放。当六亚甲基四胺的质量分数为 5.5% 时,铵胺炸药的理論爆速达到最高。

2.3 六亚甲基四胺含量对铵胺炸药实际爆速的影响

对不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药进行爆速测试,测得的爆速数据见图 4。由图 4 和表 2 可知:当六亚甲基四胺的质量分数由 5.5% 增加至 7.5% 时,铵胺炸药由正氧平衡变为零氧平衡,能量得到有效利用,铵胺炸药的爆速逐步达到最大;当六亚甲基四胺的质量分数为 7.5% 时,铵胺炸药的爆速达到最大,为 4070 m/s,与理论爆速相反,这是因为正氧平衡炸药的氧元素不能完全被利用,剩余的氧与游离的氮元素结合生成 NO、NO₂ 等有毒有害气体,并吸收大量热量;当六亚甲基四胺的质量分数大于 7.5% 时,铵胺炸药变为负氧平衡炸药,能量未能有效释放,炸药的爆速有所降低;当六亚甲基四胺的质量分数由 7.5% 增加至 9.5% 时,铵胺炸药的爆速由 4070 m/s 逐步降低至 3663 m/s,变化趋势与理论计算结果相同。整体上看,实际测得的爆速均低于理论爆速,主要有以下两个原因:一是炸药使用的是化学敏化,有效热点数量未得到很好的定量控制,从而使炸药能量未得到有效释放;二是在铵胺炸药制备过程中,硝酸铵与有机胺是在常温下混合的,部分硝酸铵以固体粉末的形式存在,未与可燃剂充分混合。

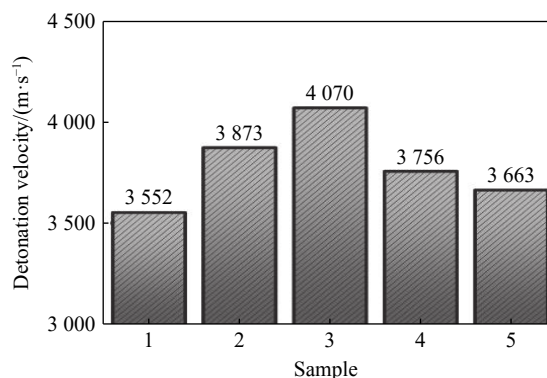


图 4 5 组铵胺炸药的实际爆速

Fig. 4 Actual detonation velocities for 5 groups of ammonium-amine explosives

2.4 TG-DTG 分析

铵胺炸药是一种高能量的亚稳定物质,在其生产、运输以及储存的过程中,一旦受到外界刺激,可能会发生热分解反应,从而导致热积累现象,极有可能发生燃烧甚至爆炸。为了研究六亚甲基四胺含量对铵胺炸药热分解特性的影响,对 5 种不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药进行程序升温 TG-DTG 分析。5、10、15、20 °C/min 升温速率(β)下的 TG 和 DTG 曲线分别如图 5 和图 6 所示。

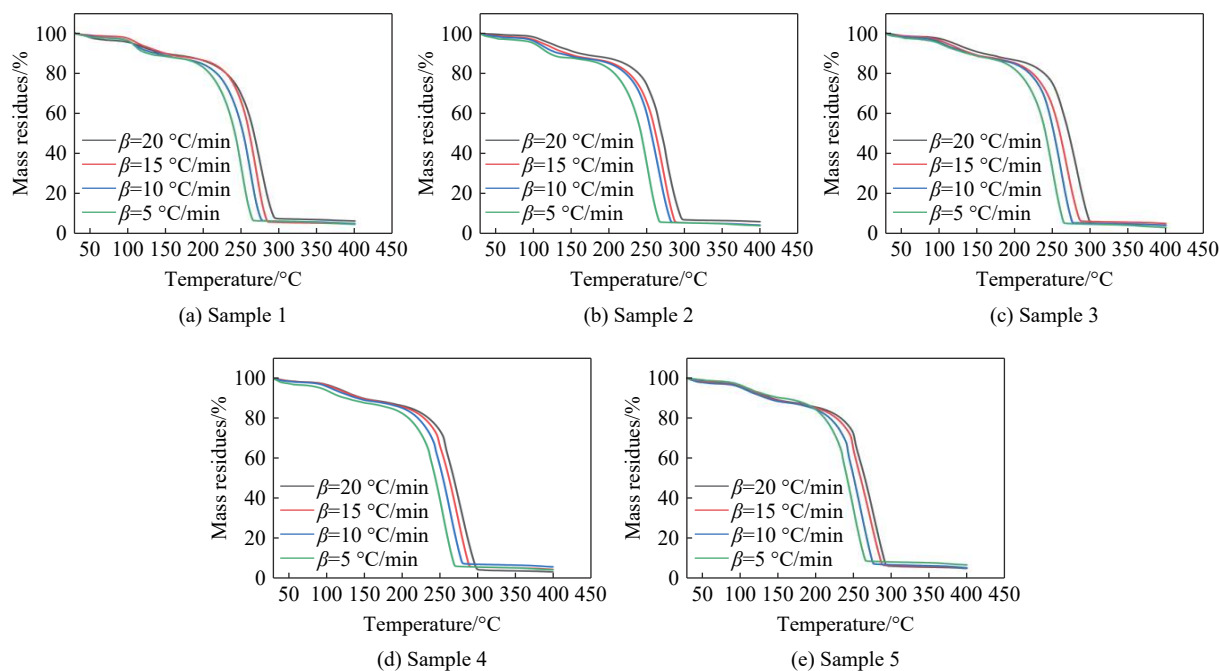


图 5 5 组炸药的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves for 5 groups of explosives

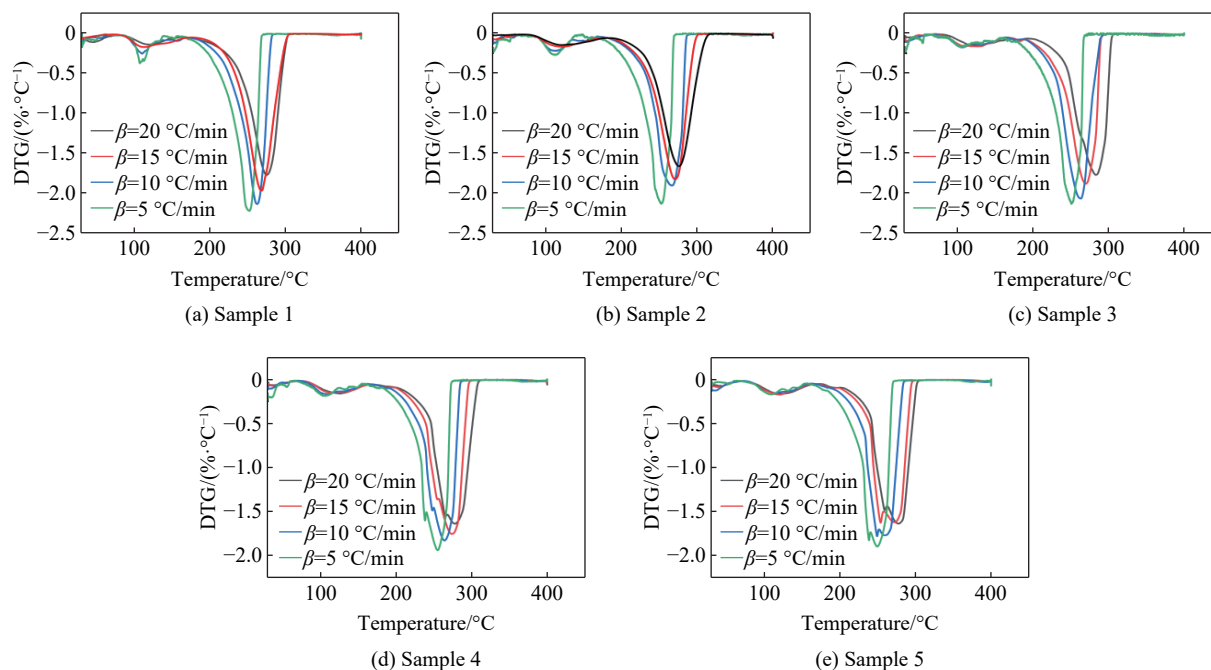


图 6 5 组炸药的 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curves for 5 groups of explosives

从图 5 可以看出, 5 种样品的 TG 曲线相近, 说明其热分解过程相似。随着温度的升高, 铵胺炸药的热分解有两个典型的质量损失过程, 可分为两个阶段。第 1 阶段对应的温度区间为 30~200 °C, TG 曲线出现一个较小的失重台阶, 质量损失率(α_1)约为 14%, 对应的 DTG 曲线则出现较小的质量损失峰, 表明铵胺炸药中的六亚甲基四胺与硝酸铵未发生明显的分解, 该失重台阶的出现是由于样品中水分蒸发以及一些不稳定的物质脱离凝胶所致。5 种样品的质量损失率无明显差别, 说明该阶段的质量损失与六亚甲基四胺的质量分数无关, 六亚甲基四胺对整个凝胶稳定性的影响较小, 水分的蒸发量接近。第 2 阶段对应的温度区间为 200~300 °C, TG 曲线迅速下降, DTG 曲线出现一个尖锐的失重峰, 炸药样品质量快速损失, 质量损失率(α_2)约为 81%, 这一阶段对应的是高温环境下炸药发生剧烈的氧化还原反应直至反应结束。300 °C 之后, TG 和 DTG 曲线趋于平稳, 无失重现象发生。5 组炸药样品的 TG 曲线变化趋势基本一致, 说明六亚甲基四胺含量未对铵胺炸药的热分解过程造成明显的影响。

随着升温速率的增大, 各组样品的 TG 曲线向高温方向偏移, 在 15 °C/min 的升温速率下, 5 组样品剧烈反应阶段的开始温度 T_{onset} 、DTG 峰值温度 T_p 、第 1 阶段质量损失率 α_1 和第 2 阶段质量损失率 α_2 见表 3。可见, 样品 1~样品 5 的 T_{onset} 和 T_p 呈上升趋势; 相比于样品 1, 样品 5 的 T_{onset} 和 T_p 升高 5.47 和 5.51 °C, 说明样品 5 的热安定性更高。硝酸铵和六亚甲基四胺在 210 和 232.28 °C 发生热分解反应^[19-20], 即六亚甲基四胺比硝酸铵更稳定, 因此随着六亚甲基四胺含量的增加, 铵胺炸药的热安定性提升。

表 3 15 °C/min 升温速率下 5 组样品的 T_{onset} 、 T_p 和质量损失率Table 3 T_{onset} , T_p and the mass loss rate at the heating rate of 15 °C/min for 5 groups of samples

Sample No.	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\alpha_1/\%$	$\alpha_2/\%$
1	230.61	269.45	13.43	81.02
2	231.77	270.04	13.58	81.27
3	232.59	271.99	13.71	80.32
4	232.48	272.42	13.62	80.72
5	236.08	274.96	13.54	80.51

2.5 动力学参数计算

为了得到不同六亚甲基四胺含量的铵胺炸药的热分解动力学参数, 根据 TG-DTG 测试结果, 对于质量损失率(即转化率) α 在 20%~80% 范围内, 使用热分析动力学微分法(Kissinger 法)计算不同升温速率下的动力学参数^[21-22]。Kissinger 方程为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_k G(\alpha)}\right) - \frac{E_k}{RT} \quad (5)$$

式中: $G(\alpha)$ 为反应机理函数, A 为指前因子, E_k 为 Kissinger 方法计算的反应活化能。

在确定转化率 α 和升温速率 β 的情况下, 反应机理函数 $G(\alpha)$ 为常量, 此时 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 成反比, 通过线性拟合得到的斜率求出反应活化能, 避免了反应机理函数假设, 从而直接求解活化能, 有效地减小了误差。图 7 为采用 Kissinger 方法得到的 5 种样品的拟合曲线。

通过图 7 中的曲线斜率计算得到各组炸药的表观活化能, 如表 4 所示。当转化率 α 在 20%~80% 区间时, 相关系数 R^2 均在 0.98 以上, 可以认为, 在该实验条件下研究样品的热分解过程是可靠的。计算铵胺炸药的活化能时, 尝试了多种方法, 结果表明, 使用 Kissinger 方法计算得到的活化能拟合度最

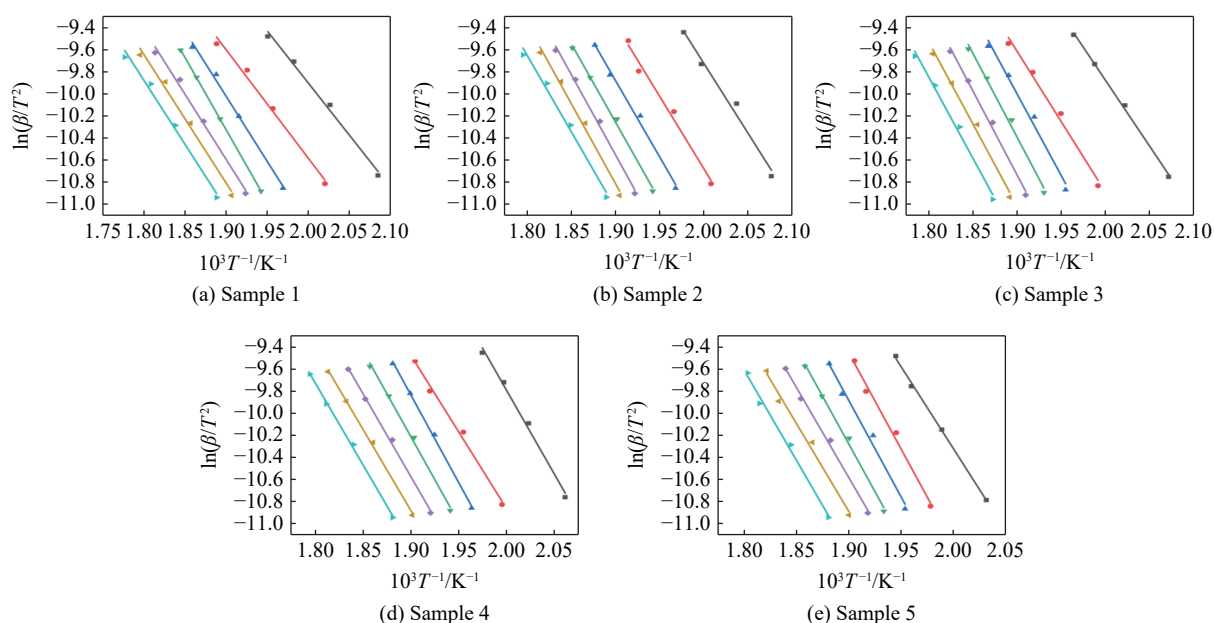


图 7 Kissinger 法得到的 $\ln(\beta/T^2)$ -($10^3/T$) 拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of $\ln(\beta/T^2)$ -($10^3/T$) obtained by Kissinger method

表 4 Kissinger 方法所得的表观活化能

Table 4 Apparent activation energy obtained by Kissinger method

$\alpha/\%$	Apparent activation energy/(kJ·mol ⁻¹)					R^2				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
20	78.15	81.48	104.76	98.94	126.37	0.9922	0.9973	0.9836	0.9985	0.9922
30	81.48	93.70	108.91	105.59	115.56	0.9896	0.9979	0.9847	0.9871	0.9913
40	97.27	105.26	114.73	122.22	132.19	0.9944	0.9854	0.9927	0.9861	0.9985
50	108.08	112.41	117.23	125.54	128.87	0.9996	0.9942	0.9963	0.9919	0.9956
60	98.11	112.41	120.55	126.37	124.71	0.9917	0.9936	0.9945	0.9946	0.9975
70	96.44	114.57	119.72	123.05	122.22	0.9894	0.9918	0.9910	0.9904	0.9972
80	96.44	115.15	114.73	122.22	123.04	0.9881	0.9893	0.9881	0.9914	0.9974
Mean	93.71	104.99	114.37	117.70	124.71					

高。当六亚甲基四胺的质量分数为 5.5% 时, 铵胺炸药的活化能为 93.71 kJ/mol; 随着六亚甲基四质量分数的增加, 铵胺炸药的活化能逐渐增大; 当六亚甲基四胺的质量分数为 9.5% 时, 铵胺炸药的活化能升高了 33.1%, 为 124.71 kJ/mol。铵胺炸药的热安定性与六亚甲基四胺的质量分数呈正相关。

3 结 论

(1) 铵胺炸药是以六亚甲基四胺为可燃剂, 硝酸铵为氧化剂, 水和瓜尔胶为载体, 通过交联作用形成的一种具有三维网状结构的凝胶炸药。六亚甲基四胺会影响铵胺炸药的交联速度, 当六亚甲基四胺的质量分数由 5.5% 增加至 9.5% 时, 交联时间由 7 h 增加至 13 h。

(2) 当六亚甲基四胺的质量分数由 5.5% 增加至 9.5% 时, 铵胺炸药的爆速先上升后下降; 当六亚甲基四胺的质量分数为 7.5% 时, 铵胺炸药的爆速达到最高, 为 4070 m/s。

(3) 六亚甲基四胺的质量分数对铵胺炸药的热分解过程没有明显的影响, 但铵胺炸药的起始分解温度与峰值分解温度随六亚甲基四胺质量分数的增加向高温方向小幅偏移, 当六亚甲基四胺的质量分数由 5.5% 增加至 9.5% 时, 表观活化能由 93.71 kJ/mol 上升至 124.71 kJ/mol, 热安定性提升。

参考文献:

- [1] 赵润. 对乳化炸药螺杆泵爆炸的事故树分析 [J]. *四川化工*, 2021, 24(6): 43–46.
ZHAO R. Fault tree analysis of screw pump explosion of emulsion explosive [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2021, 24(6): 43–46.
- [2] 潮捷, 黄文尧, 吴红波, 等. 铝粉对化学敏化水胶炸药性能影响的实验研究 [J]. *工程爆破*, 2021, 27(6): 110–115.
CHAO J, HUANG W Y, WU H B, et al. Study on the influence of aluminum powder on the performance of water gel explosives sensitized by chemical method [J]. *Engineering Blasting*, 2021, 27(6): 110–115.
- [3] 牛斌, 李仕洪. 改进型多孔粒状铵油炸药生产工艺的设计 [J]. *工程爆破*, 2022, 28(4): 96–101.
NIU B, LI S H. Design of production technology of improved prilled porous ANFO [J]. *Engineering Blasting*, 2022, 28(4): 96–101.
- [4] 黄文尧, 牛草原, 孙宝亮, 等. 一种胶状铵胺炸药及其制备方法: CN115650809A [P]. 2023-01-31.
HUANG W Y, NIU C Y, SUN B L, et al. A gelatinous ammonium-amine explosive and its preparation method: CN115650809A [P]. 2023-01-31.
- [5] 汪旭光. 乳化炸药 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 3–5.
WANG X G. Emulsion explosive [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 3–5.
- [6] CLARKE C, HARDING C. Methenamine as prophylaxis for recurrent urinary tract infections: an overview of the ALTAR trial [J]. *Obstetrics, Gynaecology and Reproductive Medicine*, 2022, 32(12): 289–290.
- [7] 王志, 徐子帅, 王建龙, 等. 乌洛托品硝解制备黑索金过程中热安全的实验研究 [J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(3): 101–105.
WANG Z, XU Z S, WANG J L, et al. Experimental study on thermal safety of the preparation of cyclotrimethylenetrinitramine from the nitration of urotropine [J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(3): 101–105.
- [8] HOSOYAN, NISHIGUCHI K, SAITO H, et al. Chemically cross-linked gel storage for fuel to realize evaporation suppression [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136506.
- [9] YANG Y, CHEN F, CHEN Q, et al. Synthesis and characterization of grafting polystyrene from guar gum using atom transfer radical addition [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 266–272.
- [10] 杨策, 李洪伟, 杨赛群, 等. 生物柴油含量对现场混装乳化炸药的热分解特性和抗振动性能的影响 [J]. *含能材料*, 2023, 31(5): 467–476.
YANG C, LI H W, YANG S Q, et al. Effect of biodiesel on thermal decomposition characteristics and anti-vibration performance of on-site mixed emulsion explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(5): 467–476.
- [11] 李洪伟, 杨策, 聂华君, 等. 含不同质量分数三价铁离子乳胶基质的绝热分解研究 [J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(1): 80–86.
LI H W, YANG C, NIE H J, et al. Study on the adiabatic decomposition of emulsion matrix containing different mass fractions of ferric ions [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, 23(1): 80–86.
- [12] 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 H B, YANG L, SHEN Z J, et al. Effect of dimethyl sulfoxide on low temperature resistance and thermal decomposition of

- emulsion explosive matrix [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(3): 242–249.
- [13] 龚悦, 何杰, 颜事龙, 等. 铝粉粒度对乳化炸药基质热分解特性的影响 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(2): 148–154.
GONG Y, HE J, YAN S L, et al. Effect of aluminum particle size on thermal decomposition characteristics of emulsion matrix [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(2): 148–154.
- [14] 刘伟, 郭子如, 王洋, 等. 耐热型铵油炸药的制备及性能 [J]. *火炸药报*, 2020, 43(4): 372–377.
LIU W, GUO Z R, WANG Y, et al. Preparation and properties of heat-resistant ammonium nitrate fuel oil explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(4): 372–377.
- [15] HU Y C, CHEN Q, HU Y Y, et al. The generalized thermodynamic temperature and the new expressions of the first and the second law of thermodynamics [J]. *Journal of Thermal Science*, 2016, 25(1): 1–6.
- [16] 黄文尧, 颜事龙. 炸药化学与制造 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 95–100.
HUANG W Y, YAN S L. Explosives chemistry and production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 95–100.
- [17] MAITI S, KHILLAR P S, MISHRA D, et al. Physical and self-crosslinking mechanism and characterization of chitosan-gelatin-oxidized guar gum hydrogel [J]. *Polymer Testing*, 2021, 97: 107155.
- [18] 冀威, 徐宇轩. 零氧平衡 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的制备及其性能表征 [J]. *含能材料*, 2022, 30(6): 528–534.
JI W, XU Y X. Preparation and characterization of RDX/NC/AP/Al composite energetic microspheres based on zero-oxygen balance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(6): 528–534.
- [19] KAZAKOV A I, IVANOVA O G, KUROCHKINA L S, et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium nitrate and sulfate mixtures [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, 84(9): 1516–1523.
- [20] 彭浩梁, 陈利平, 路贵斌, 等. 乌洛托品热分解动力学 [J]. *含能材料*, 2016, 24(5): 497–502.
PENG H L, CHEN L P, LU G B, et al. Thermal decomposition kinetics of Urotropin [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(5): 497–502.
- [21] VYAZOVKIN S. Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling? [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 23(13): 771–775.
- [22] 吴攀宇, 刘锋, 魏国, 等. 内相粒径对现场混装乳化炸药非等温热分解特性的影响 [J]. *火炸药学报*, 2022, 45(2): 249–256.
WU P Y, LIU F, WEI G, et al. Effect of particle size of internal phase on non-isothermal thermal decomposition characteristics of field mixed emulsion explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(2): 249–256.

Effect of Hexamethylenetetramine Content on the Performance of Ammonium-Amine Explosives

HU Jie, HUANG Wenyao, SUN Yanchen, NIU Caoyuan, LIANG Hao, SHI Ran

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

Abstract: To investigate the effect of hexamethylenetetramine content on the performance of ammonium-amine explosives, five groups of ammonium-amine explosives were prepared using hexamethylenetetramine with mass fractions of 5.5%, 6.5%, 7.5%, 8.5% and 9.5%. The cross-linking time, detonation velocity and thermal decomposition process of ammonium-amine explosives were studied by means of viscosity analyzer, chronograph, detonation velocity tester and thermal analysis techniques. The results show that when the mass fraction of hexamethylenetetramine increases from 5.5% to 9.5%, the cross-linking speed of ammonium-amine explosive gradually slows down and the cross-linking time gradually increases from 7 h to 13 h, and the detonation velocity of explosive increases firstly from 3 552 m/s to 4 070 m/s and then decreases to 3 663 m/s. The content of hexamethylenetetramine has insignificant effect on the thermal decomposition process of ammonium-amine explosives. With increasing content of hexamethylenetetramine, the apparent activation energy of ammonium-amine explosive increases from 93.71 kJ/mol to 124.71 kJ/mol, and the thermal stability is improved.

Keywords: ammonium-amine explosive; hexamethylenetetramine; detonation velocity; thermal stability