

文章编号:1006-9941(2023)11-1105-11

液滴微流控技术制备 DAAF/氟橡胶复合微球

朱瑞¹,刘意¹,张东旭¹,时嘉辉¹,安崇伟^{1,2},王晶禹^{1,2},武碧栋^{1,2}

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西太原 030051)

摘要: 利用液滴微流控技术,以活性剂浓度为0.5%的水溶液为连续相,以DAAF的乙酸乙酯溶液为分散相,通过流体聚焦式微通道制备了DAAF/F2602复合微球,研究了两相流速比、分散相浓度以及活性剂种类对DAAF/F2602复合微球的颗粒形貌、粒径以及圆形度的影响,得出了最佳工艺条件,并与水悬浮法进行了对比。研究结果显示,流体聚焦式微通道制备的最佳工艺为悬浮液浓度为4%、两相流速比为16:1、活性剂为CTAB。2种制备方法所得样品的DAAF晶型均未发生改变,撞击感度均大于100 J,摩擦感度均为0%大于360 N,表明2种样品安全性能良好。其中液滴微流控法所得DAAF/F2602复合微球的粒径为20.22~53.85 μm ,小于水悬浮法所得复合粒子的粒径(121~356 μm),且粒径分布更加均匀,热分解峰峰温也延后了6.45 $^{\circ}\text{C}$,活化能增加了6.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,热稳定性提高。液滴微流控法所得DAAF/F2602复合微球堆积形成的锥角为34 $^{\circ}$,小于水悬浮法所得复合粒子堆积形成的锥角(40 $^{\circ}$),流散性好。

关键词: 液滴微流控技术;DAAF;微球;包覆

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023082

0 引言

炸药粒径、形貌、颗粒比表面积、均一性以及孔隙结构等影响炸药的安全性和爆轰等性能^[1-4]。使用液滴微流控法制备的3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃/氟橡胶(DAAF/F2602)复合微球具有形貌规整、粒径均一、粒径分布窄等优势,其装药流散性较高、安全性较强、热稳定性较好以及机械感度较低。

水悬浮法^[5-8]是较为常见的一种包覆方式,具有操作简单、适合批量制备的优点,但产品颗粒形态较差、黏结剂包覆均匀性差。液滴微流控法^[9]使不互溶两相流体在微通道中受剪切力与表面张力的相互作用分割成高单分散性的微液滴,微通道的高比表面积可迅速将反应中产生的热量导走,可显著提高传爆药制造过程的安全性^[10-13],易于实现人机隔离。优良尺寸均

一性和单分散性适合于球形化炸药微粒的制备^[14]。因此,刘换敏等^[15]采用T型微通道装置制备出表面形貌规整、粒径分布窄、单分散性好的硝化棉(NC)球形药;韩瑞山等^[16]通过液滴微流控技术制备出六硝基芪(HNS)/NC微球,显著提高了微球的流散性和堆积密度。周近强等^[17-19]使用流体聚焦微通道制备出奥克托金(HMX)基高能炸药微球、HMX/黑索今(TATB)基不敏感复合炸药微球、HMX基含铝炸药微球,验证了液滴微流控技术能制备高质量均一微球的可行性。

DAAF是一种呋喃类含能化合物,2D层状空间结构可以有效降低外界刺激,具有良好的耐热性、不敏感性、输出能力和较小的临界直径尺寸^[20-21]。目前液滴微流控技术发展已较为成熟,但使用微流控技术制备DAAF微球的研究较少。为改善常规方式包覆DAAF的形貌不规整,粒径不可控等问题,研究采用液滴微流控法制备了DAAF/F2602复合微球。以氟橡胶F2602为黏结剂,研究不同悬浮液浓度、两相流速比以及活性剂种类对DAAF基微球形貌和粒径的影响。采用扫描电镜、X射线衍射仪、差示扫描量热仪和热重分析仪研究了DAAF/F2602复合微球的形貌、成分、结构和热性能,并与水悬浮法所得样品进行了形貌以及性能的对比,验证了液滴微流控技术制备不敏感炸药微球的普适性。

收稿日期:2023-04-05;修回日期:2023-06-23

网络出版日期:2023-09-15

基金项目:国家自然科学基金(22005275)

作者简介:朱瑞(1998-),女,硕士,主要从事含能材料改性工作研究。e-mail:1033714547@qq.com

通信联系人:武碧栋(1985-),男,副教授,主要从事含能材料改性工作研究。e-mail:wubidong@nuc.edu.cn

引用本文:朱瑞,刘意,张东旭,等.液滴微流控技术制备DAAF/氟橡胶复合微球[J].含能材料,2023,31(11):1105-1115.

ZHU Rui, LIU Yi, ZHANG Dong-xu, et al. Preparation of DAAF/Fluororubber Composite Microspheres by Droplet Microfluidic Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1105-1115.

1 实验部分

1.1 实验与仪器

试剂:亚微米DAAF,纯度99.6%,中值粒径130 nm,自制^[22-23];氟橡胶(F2602),工业级,佛山俊源化工有限责任公司;乙酸乙酯(EA),分析纯,天津天达化工有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,上海麦克林生化有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,上海麦克林生化有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,上海麦克林生化有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:DX-2700型粉末X射线衍射仪,中国辽宁丹东浩源公司;JSM-7900F场发射扫描电子显微镜,捷克斯洛伐克公司;电子光学显微镜,中国深圳市顺华力电子有限公司;ASAP 2020型氮吸附仪,美国Micromeritics公司;DSC-800差示扫描量热仪,中国英诺精密仪器有限公司;TGA/SDTA851E热失重分析仪,瑞士Mettler Toledo公司;BAM撞击感度测试仪;BAM摩擦感度测试仪。

1.2 微球制备过程

研究采用液滴微流控平台进行DAAF/F2602复合微球样品的制备。平台由注射泵、注射器、流体聚焦式芯片和恒温磁力搅拌水浴锅组成,如图1所示。

由于所得液滴为水包油(O/W)液滴,所以选择亲水性玻璃材料进行芯片定制加工,通过键合方式对微通道进行闭合,得到流体聚焦芯片。

研究将质量分数为5%的黏结剂F2602加入EA中,并加入DAAF超声搅拌30 min以上,形成均匀的悬浮液作为分散相,质量分数为0.5%活性剂的去离子水溶液作为连续相。通过普通玻璃注射器注入分散相,通过普通塑料注射器注入连续相,同时汇入流体聚焦式微芯片。固定分散相流量为 $0.15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,增大连续

相流量分别为 $1.5, 1.8, 2.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,连续相与分散相的两相流速比分别为10:1, 12:1, 14:1和16:1,在剪切力的作用下,分散相被剪切形成O/W微液滴。在微通道凝固阶段,液滴表面析出的黏结剂会吸附DAAF颗粒,随着液滴逐渐收缩,复合颗粒凝固成球形。最后过滤、去离子水洗涤、冷冻干燥得到复合微球。根据悬浮液浓度(5%, 4.5%, 4%和3.5%)将制备的DAAF/F2602复合微球分别命名为SC-5%、SC-4.5%、SC-4%和SC-3.5%;根据两相流速比(10:1, 12:1, 14:1和16:1)将制备的DAAF/F2602复合微球分别命名为SC-4%-1、SC-4%-2、SC-4%-3和SC-4%-4;根据活性剂的种类(CTAB、PVP和SDBS)将制备的DAAF/F2602复合微球分别命名为SC-4%-4-C、SC-4%-4-P和SC-4%-4-S;根据最佳条件(悬浮液浓度:4%;两相流速比16:1;活性剂CTAB)制备出DAAF/F2602复合微球命名为样品1[#]。

为进行对比研究,同时采用水悬浮法制备了DAAF/F2602复合粒子。研究将一定质量的氟橡胶F2602溶于乙酸乙酯中,配制成黏结剂质量分数为5%的溶液。将细化后的DAAF炸药颗粒加入装有一定量蒸馏水的广口瓶中,并将水浴锅的温度设置为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,打开真空系统,设置压力,调节搅拌速度为 $350 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,使炸药在水中均匀分散。然后缓缓向悬浮液中加入黏结剂溶液,直至出现颗粒,再过滤、洗涤、干燥得到DAAF/F2602复合粒子命名为样品2[#]。

1.3 测试与表征

采用电子光学显微镜(电子倍数25-200 X)对2种制备方法所得样品的宏观形貌进行测试。

采用扫描电子显微镜观察极高分辨率下2种制备方法所得样品的表面形貌。

采用X射线衍射仪对原料DAAF、亚微米DAAF、样品1[#]和样品2[#]进行物相表征,设置参数为步进测量方式,测试角度 2θ 为 $10^\circ\sim 50^\circ$,管电压40 kV,管电流30 mA。

采用差示扫描量热仪对亚微米DAAF、样品1[#]和样品2[#]进行热性能分析,将重量约为1 mg的样品放置到铝坩埚中,调节仪器升温速率分别为 $5, 10, 15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,加热温度为 $100\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$,通入气体为氮气。

采用热重分析仪对亚微米DAAF、样品1[#]和样品2[#]的热失重进行测试,调节仪器升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,加热温度为 $50\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$,通入气体为氮气。

根据GB/T21567-2008、GB/T21566-2008,使用BAM撞击感度测试仪测试亚微米DAAF、样品1[#]和样品2[#]的撞击感度(E_i),落锤质量10 kg,每个样品体积量

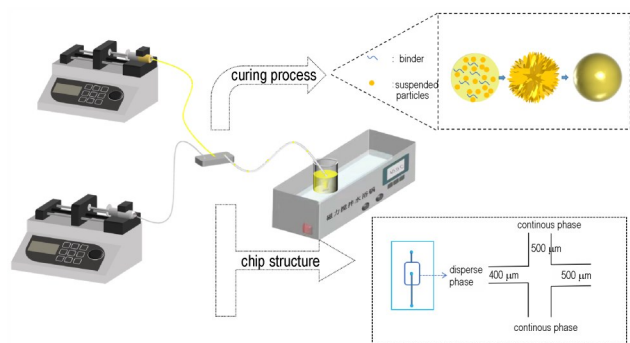


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

10 mm³。使用 BAM 摩擦感度测试仪测试亚微米 DAAF、样品 1#和样品 2#的摩擦感度,在载荷 360 N 下以发火概率表示,瓷板移动进程 10 mm,每个样品体积量在 5 mm³。测试条件为温度 20~25 ℃、相对湿度≤40%RH。

采用 BET 比表面积法,对样品 1#的比表面积、孔径分布特征进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同因素对微球的影响

2.1.1 悬浮液浓度对微球的影响

为分析不同悬浮液浓度对 DAAF/F2602 复合微球形貌的影响,采用光学显微镜对不同悬浮液浓度下所得样品的宏观形貌进行观测,结果如图 2 所示。由图 2 可见,悬浮液浓度越低,复合微球的粒径均一性越高。当悬浮液浓度为 3.5% 和 4% 时,微球颗粒大小均一(图 2a~b);当悬浮液浓度为 4.5% 和 5% 时,微球颗粒大小不均(图 2c~d)。

研究同时对不同悬浮液浓度所得样品 SC-5%~SC-3.5% 进行了 SEM 测试,结果如图 3 所示,由图 3 可以看出,SC-5% 样品微球表面较为光滑(图 3d),随着悬浮液浓度的不断减小,球形形状会逐渐不规整并且表面凹凸不平(图 3a~c),分析认为这是由于随着浓度的减小,液滴内外存在着浓度梯度,液滴内部溶剂更多的渗透出来,使得颗粒收缩形变严重^[24]。图 3 中 SEM 图都显示微球表面存有孔隙结构,

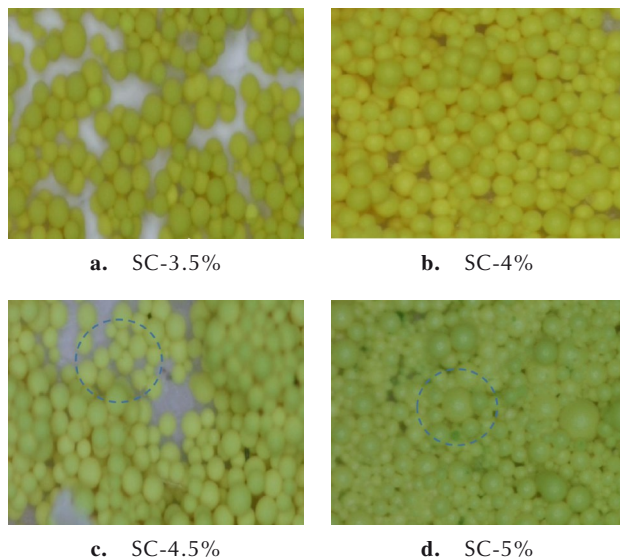


图 2 不同悬浮液浓度所得微球样品的光学显微镜图
Fig.2 Optical microscope images of microsphere samples obtained from different suspension concentrations

这是因为溶剂扩散挥发形成孔隙。

Nano Measure 是一种粒度分析工具,可以对相关图片的粒度大小、分布的粒度形状,各种尺寸的分布进行快速准确的分析^[25]。选择 200 个以上的 DAAF/F2602 复合微球,使用 Nano Measure 软件得到悬浮液浓度所得样品 SC-5%~SC-3.5% 的 DAAF/F2602 复合微球的粒径分布图。如图 4 所示,SC-3.5% 颗粒粒径在 28.5~48.9 μm 之间所占比例达到 94%,平均粒径为 36.21 μm(图 4a);SC-4% 颗粒粒径在 31.6~50.9 μm 之

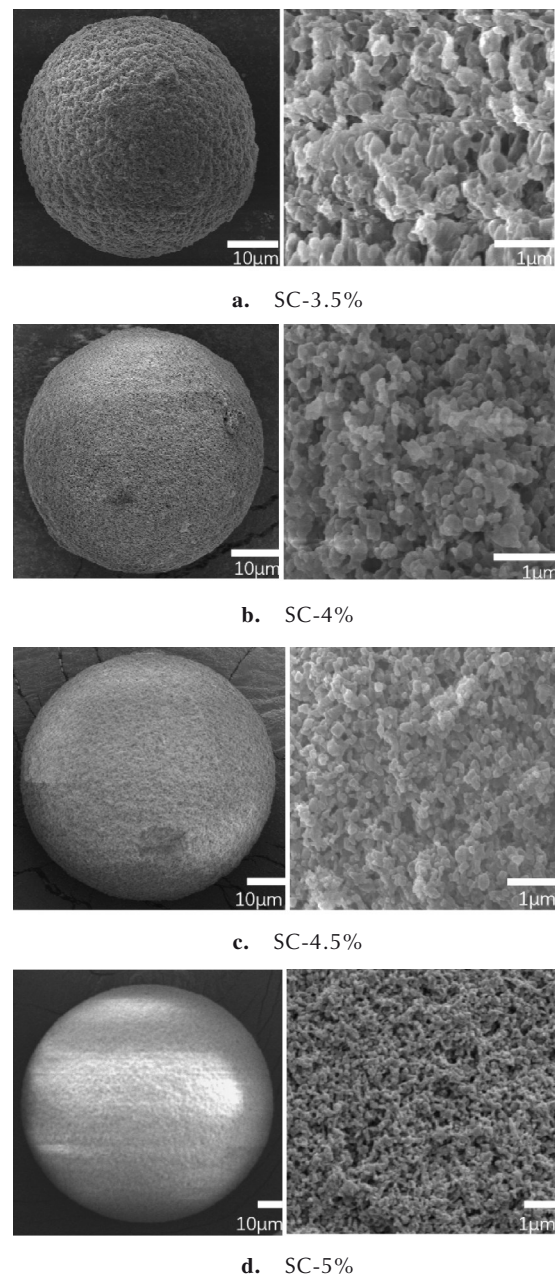


图 3 不同悬浮液浓度所得微球样品的 SEM 图
Fig.3 SEM images of microsphere samples obtained from different suspension concentrations

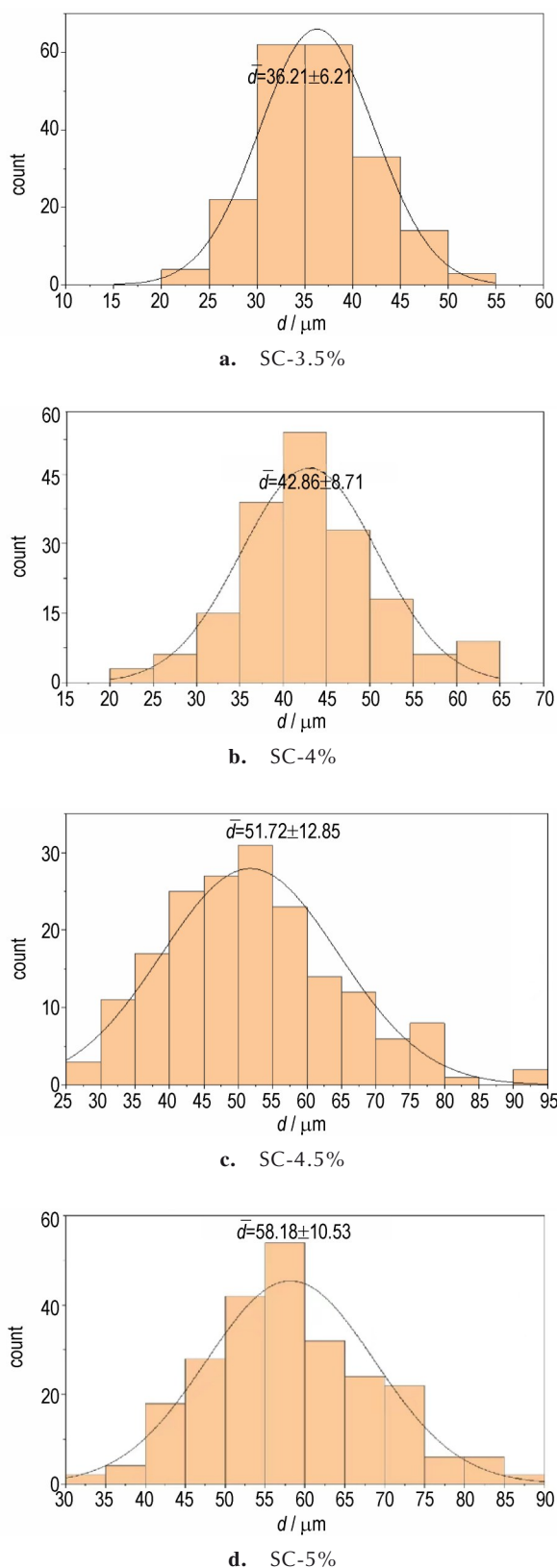


图4 不同悬浮液浓度所得微球样品的粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of microspheres samples obtained from different suspension concentrations

间所占比例达84.97%,平均粒径为42.86 μm (图4b); SC-4.5%颗粒粒径在40.2~63.3 μm 之间所占比例达80.11%,平均粒径为51.72 μm (图4c); SC-5%颗粒粒径在45.5~67.1 μm 之间所占比例达79.97%,平均粒径为58.19 μm (图4d)。说明悬浮液浓度越低,所制备的DAAF/F2602复合微球粒径越小,复合微球大小分布更均匀。分析认为这是由于浓度减小,内外浓度差增大,从而收缩变形增加,粒径减小。结合图2~4,研究发现当悬浮液浓度控制在4%时,能得到形貌规整、粒径均匀、窄粒径分布的DAAF/F2602复合微球。

2.1.2 流速比对微球粒径的影响

流速比是影响微球粒径大小的一个重要因素。液滴微流控法可以通过精准调控两相流速比来控制液滴微球的大小。当流速比过小时由于表面张力的影响,炸药颗粒会上浮破裂难以固化形成微球。为分析不同流速比对DAAF/F2602复合微球形貌的影响,采用光学显微镜以及扫描电子显微镜对不同两相流速比所得样品SC-4%-1~SC-4%-4的宏观与微观形貌进行观测,结果如图5所示。由图5可知,两相流速比对微球的形貌影响较小,当两相流速比在10:1~16:1时(图5a~d)制备出的DAAF/F2602复合微球表面都较为光滑且形状规整,球形度较高。

选择200个以上的DAAF/F2602复合微球,使用Nano Measure对不同两相流速比所得样品进行粒径分析,粒径分布如图6所示。由图6可知,SC-4%-1颗

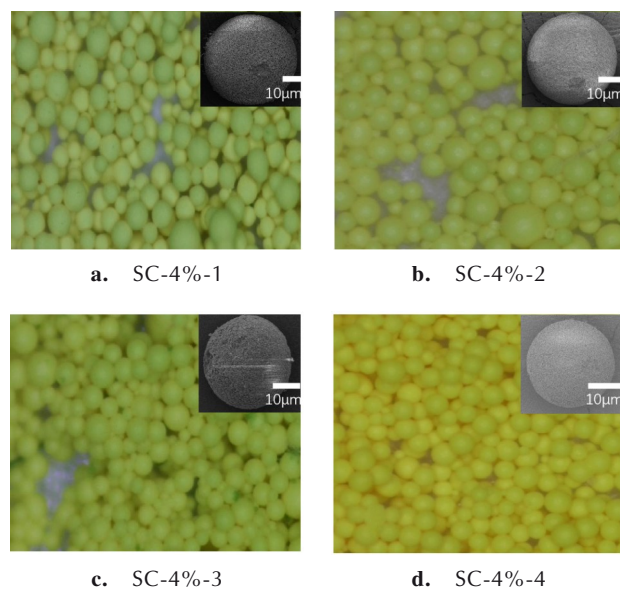


图5 不同流速比所得微球样品的宏观形貌图

Fig.5 Macro morphology of microspheres samples obtained from different flow rate ratios

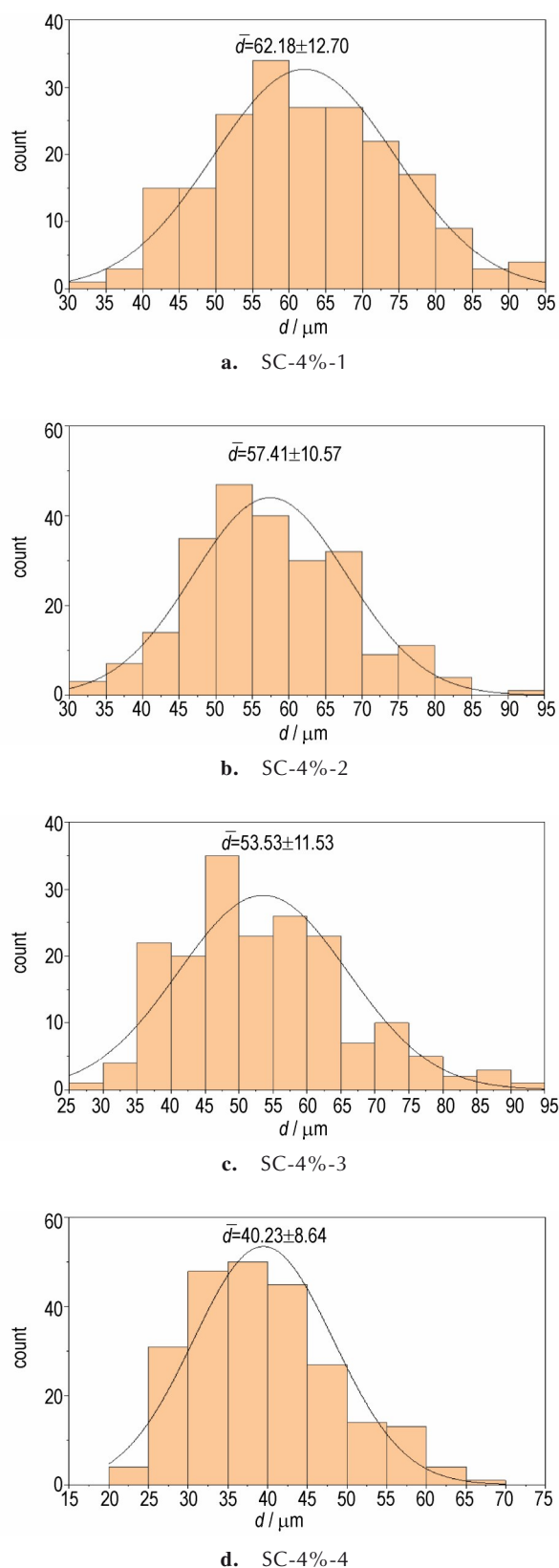


图6 不同流速比所得微球样品的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of microsphere samples obtained from different flow rate ratios

粒粒径在 49.25~71.15 μm 之间所占比例达到 74.55% (图 6a); SC-4%-2 颗粒粒径在 46~69 μm 之间所占比例达到 76.25% (图 6b); SC-4%-3 颗粒粒径在 38.45~62.25 μm 之间所占比例达到 82.96% (图 6c); SC-4%-4 颗粒粒径在 28.6~50.6 μm 之间所占比例达到 88.49% (图 6d), 随着两相流速比的增大, 样品微球的平均粒径不断减小, 从 62.18 μm 减小至 40.18 μm 。分析认为这是由于两相流速比的增大, 使分散相受到连续相的剪切力逐渐增大, 从而形成了粒径更小的微液滴^[26]。因此, 随着两相流速比的不断增加, 微球粒径会不断减小, 颗粒粒径更加均匀, 可以有效控制 DAAF/F2602 复合微球的粒径。当两相流速比 16:1 时, 制备出的 DAAF/F2602 复合微球最佳。

2.1.3 表面活性剂对微球圆形度的影响

采用质量分数为 0.5% 活性剂的去离子水溶液作为连续相, 研究选择的 3 种表面活性剂分别为阳离子型表面活性剂 CTAB、非离子型表面活性剂 PVP、阴离子型表面活性剂 SDBS。采用不同活性剂均能制备出球形度较高并且外观规整的微球, 结果如图 7 所示。使用 Nano Measure 检测 SC-4%-4-C、SC-4%-4-P、SC-4%-4-S 的平均粒径分别为 47.90、45.12 μm 和 45.74 μm , 说明表面活性剂对样品的形貌和粒径大小影响较小。

通过 BT-1600 图像粒度分析系统^[27]对不同表面活性剂所得样品微球的圆形度进行分析, 结果如表 1

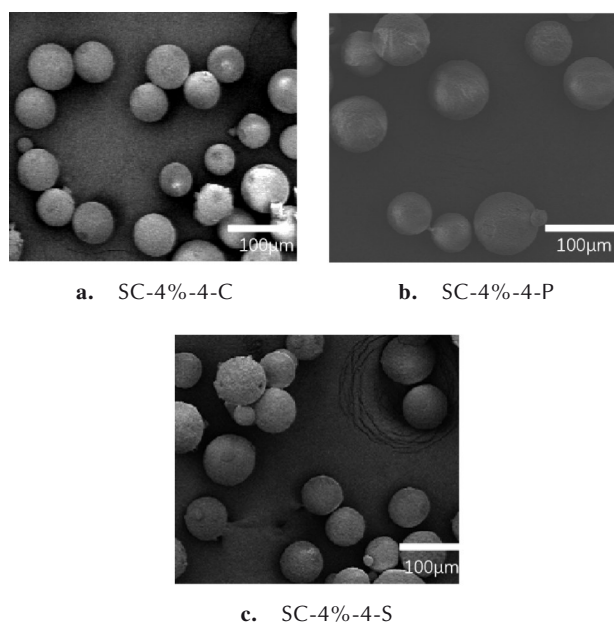


图7 不同表面活性剂所得微球样品的 SEM 图

Fig. 7 SEM of microsphere samples obtained from different surfactants

所示。由表1可以看出,3种活性剂制得的样品微球平均圆形度均大于0.900,跨度均小于0.04,说明微球样品具有较高的均一性,其中离子型活性剂制备出的样品微球平均圆形度较高,分析认为这是由于离子型表面活性剂比非离子型表面活性剂具有更强的降低晶面

表1 不同微球的圆形度

Table 1 Roundness of different microspheres

active agent	maximum roundness	minimum roundness	average roundness	span
CTAB	0.927	0.901	0.916	0.024
PVP	0.942	0.666	0.907	0.034
SDBS	0.941	0.861	0.915	0.029

与反应液表面张力的能力。

2.2 形貌分析

研究根据以上所得最佳条件(悬浮液浓度:4%;两相流速比16:1;活性剂CTAB)制备出DAAF/F2602复合微球样品1#,并依据水悬浮法制备了DAAF/F2602复合微球样品2#。为研究对比两种制备方法所得样品的形貌,研究采用Nano Measure对它们进行了检测,结果发现两种样品的粒径分别为20.22~53.85 μm 和121~356 μm 。采用光学显微镜观察样品1#和样品2#的形貌,如图8a1,b1所示。说明液滴微流控法制备出的样品无棱角、球形度更高、粒径更小且粒径分布更加均匀。

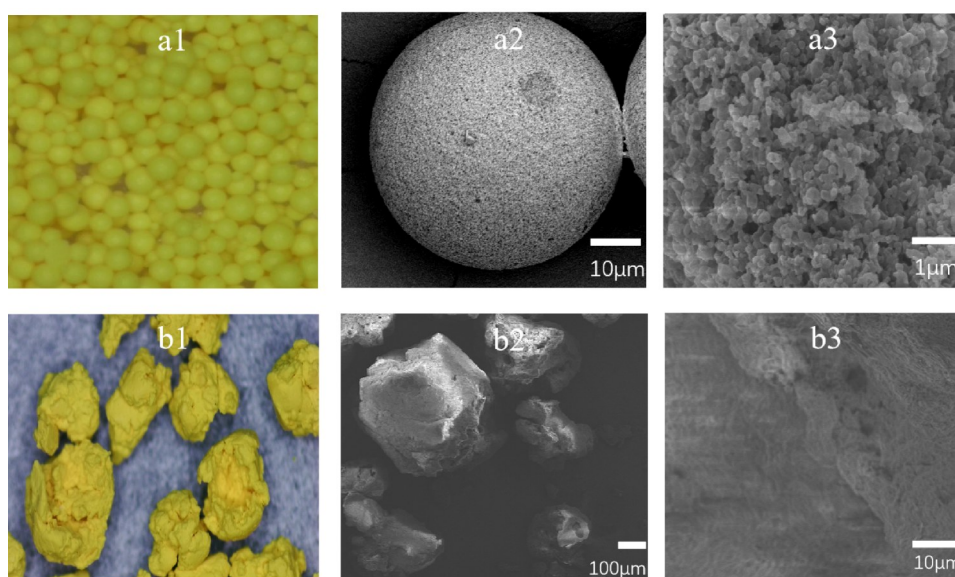


图8 样品1#和样品2#的电子显微镜以及SEM图

Fig.8 Electron microscope and SEM images of samples 1 and samples 2

采用扫描电镜分别对样品1#以及样品2#进行表征,测试结果如图8所示。由图8可知样品1#表面(图8a3)炸药颗粒分布均匀,黏结剂紧密的吸附着每个炸药颗粒。然而样品2#表面(图8b3)炸药颗粒分布不均,凹凸不平,分析认为这是由于使用水悬浮法进行包覆时,在制备颗粒的过程中水介质缺乏流体,黏结剂会堆积在炸药颗粒表面,导致炸药颗粒分布不均^[28]。

为了更加直观地观察微球形貌,使用激光扫描共聚焦显微镜拍摄2种样品的3D形貌,测试结果如图9所示。图9中的不同颜色圆环代表着样品的高度,不同颜色圆环分布均匀代表着样品1#具有较为规整的球形形状,反观样品2#球形形态较差且表面粗糙。其中样品2#的粒径大小约为样品1#的3倍,说明液滴微流控技术更易制备窄粒径分布,粒径小的微球。

2.3 XRD分析

为进一步研究2种制备方法所得样品的成分组成,使用X射线衍射仪对样品1#,2#进行了测试,XRD图谱如图10所示。由图10可知,原料DAAF的主要衍射峰位于 21.7° 和 27.1° ,亚微米DAAF、样品1#和样品2#的主衍射峰与原料DAAF一致,表明在进行细化和包覆时,DAAF的晶型未发生改变;亚微米DAAF、样品1#和样品2#的衍射峰强度变弱,分析认为这是由于颗粒粒径变小,同时高聚物具有明显的非晶体特性,其在空间分布上是无规则周期性的,从而减弱了衍射峰^[29]。

2.4 热行为分析

热分解反应是评价炸药性能的重要特征之一。为研究亚微米DAAF、样品1#以及样品2#的热分解性能,使

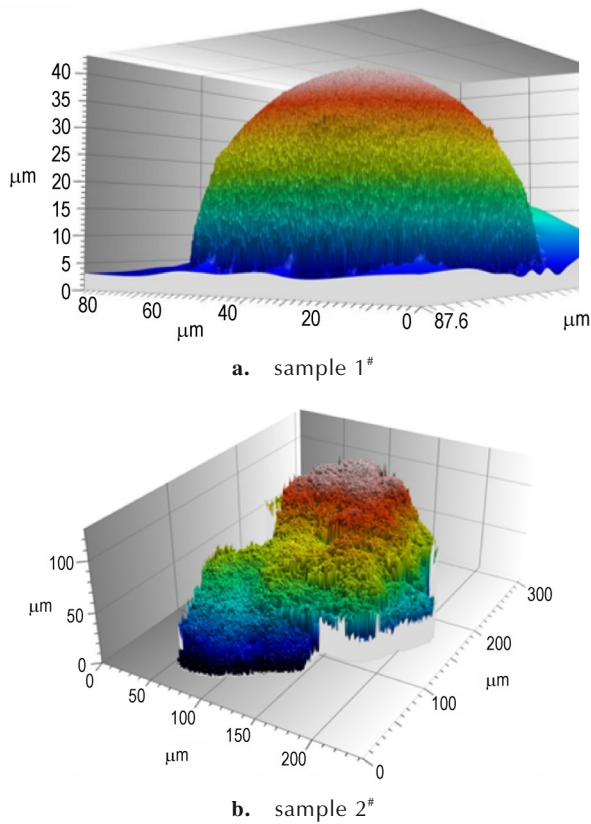


图9 样品1#和样品2#的3D形貌图

Fig.9 3D morphology of sample 1 and sample 2

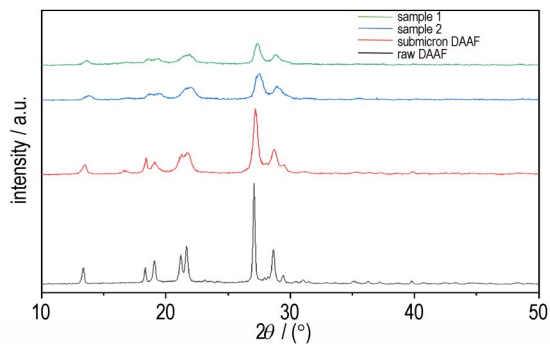


图10 原料DAAF、亚微米DAAF、样品1#和样品2#的XRD曲线

Fig.10 XRD curves of raw DAAF, submicron DAAF, sample 1#, and sample 2#

用差示扫描量热仪,在 $5, 10, 15 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 4个升温速率下对样品进行DSC测试。测试结果如图11所示,由图11可知亚微米DAAF、样品1#以及样品#2的放热峰温都随着升温速率的升高而增加,以 $10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 为例,样品1#的热分解峰与亚微米DAAF相比延后了 $2.59 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。分析认为这主要是由于使用液滴微流控法时,氟橡胶F2602(热分解峰 $488 \text{ } ^\circ\text{C}$)在DAAF颗粒表面形成致密的涂层,削弱了炸药晶体的表面活性,延后了DAAF的分解。然而,样品2#的热分

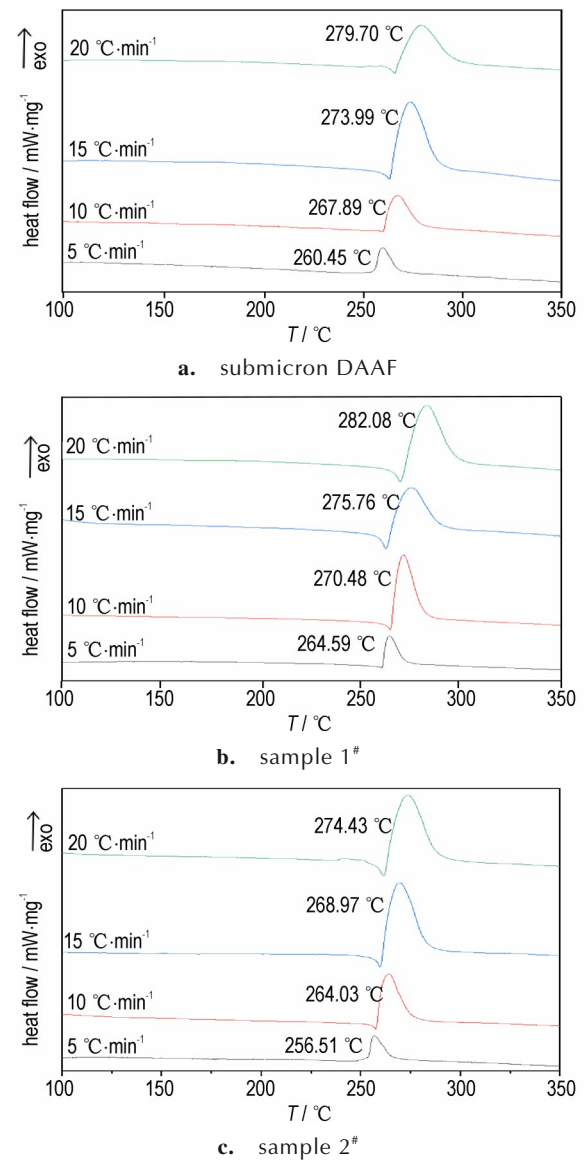


图11 亚微米DAAF、样品1#和样品2#的DSC曲线

Fig.11 DSC curves for submicron DAAF, sample 1# and sample 2#

解峰为 $264.03 \text{ } ^\circ\text{C}$ 比亚微米DAAF提前了 $3.86 \text{ } ^\circ\text{C}$,分析认为这是由于样品2表面粗糙不规整,粒度分布不均,相同时间内吸收的热量更多,从而导致热分解峰提前^[30]。

采用Kissinger法^[31]、Ozawa法^[32]和Starink法^[33]计算了亚微米DAAF、DAAF微球的表观活化能。样品的热稳定性参数由式(1)和式(2)计算,热分解动力学和稳定性参数总结如表2所示中。样品的热力学参数由式(3)和式(4)计算如表3所示。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta^3 \quad (1)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{p0}}}{2R} \quad (2)$$

表2 亚微米 DAAF、样品 1[#]和样品 2[#]的热分解动力学和稳定性参数Table 2 Kinetic and stability parameters of thermal decomposition of submicron DAAF, sample 1[#] and sample 2[#]

samples	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\bar{E}_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/s^{-1})$	$T_{p0} / ^\circ\text{C}$	$T_b / ^\circ\text{C}$
	Kissinger	Ozawa	Starink				
submicron DAAF	170.00	168.34	168.28	168.87	36.90	252.89	267.33
sample 1 [#]	186.88	195.96	187.78	190.21	34.05	256.44	269.30
Sample 2 [#]	180.81	189.76	181.71	184.09	34.71	241.99	254.57

Note: E_a is the apparent activation energy. \bar{E}_a is the average apparent activation energy. $\ln(A/s^{-1})$ is the exponential value of the prefactor. T_{p0} is the peak temperature at which the rate of warming approaches 0. T_b is the critical explosion temperature.

表3 亚微米 DAAF、样品 1[#]以及样品 2[#]的热力学参数Table 3 Thermodynamic parameters of submicron DAAF, sample 1[#] and sample 2[#]

samples	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
submicron DAAF	79.13	163.83
sample 1 [#]	169.16	182.47
sample 2 [#]	166.91	176.91

Note: ΔG is the Gibbs free energy of activation. ΔH is the enthalpy of activation.

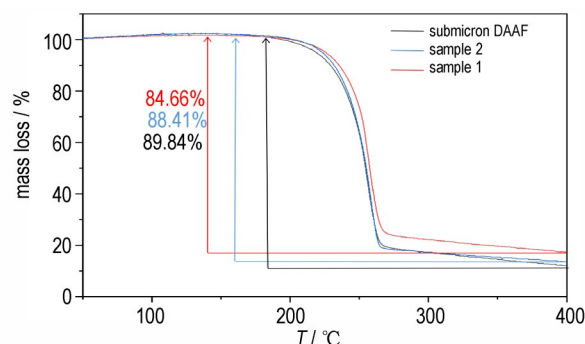
$$\Delta H = E_a - RT_{p0} \quad (3)$$

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{p0}}\right) = k \frac{T_{p0}}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT_{p0}}\right) \quad (4)$$

式中, β_i 是加热速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_{p0} 为升温速率趋于 0 时的分解峰温, K ; b, c, d 为常数; T_b 为临界爆炸温度, K ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH 和 ΔG 分别为活化焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和活化吉布斯自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 是指前因子; k 是玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 是普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由表 2 可知, 与亚微米 DAAF 相比, 样品 1[#] 以及样品 2[#] 的活化能均有提升, 说明使用两种方法制备的涂层都可以有效改变 DAAF 的热稳定性。同时, 样品 1[#] 的活化能比样品 2[#] 提高了 $6.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可能是由于液滴微流控法使氟橡胶在炸药颗粒表面均匀分布, 影响了微球中 DAAF 颗粒的热分解, 削弱了炸药晶体的表面活性。表 3 列出了亚微米 DAAF、样品 1[#] 以及样品 2[#] 的热力学参数。其中 ΔG 均为正表明样品处于稳定状态。样品 1[#] 的 ΔH 大于样品 2[#], ΔH 数值越大, 代表反应越不容易进行, 进一步表明了样品 1[#] 具有更好的热稳定性。

在 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下对亚微米 DAAF、样品 1[#] 以及样品 2[#] 的升温失重情况进行了 TG 测试。结果如图 12 所示, 如图 12 可知样品均存在质量损失阶段。与亚微米 DAAF 以及样品 2[#] 相比, 样品 1[#] 延后了分解, 与 DSC 测试结果一致。其中, 样品 1[#] 和样品 2[#] 的质量损失均小于亚微米 DAAF, 分析认为这是由于

图 12 亚微米 DAAF、样品 1[#] 以及样品 2[#] 的 TG 曲线Fig.12 TG curves of submicron DAAF, sample 1[#] and sample 2[#]

样品 1[#] 以及样品 2[#] 中的氟橡胶在此温度下未能分解。此外, 3 种样品在开始升温的过程中质量基本保持不变, 最终样品 1[#] 的失重率仅达 84.66%。这进一步说明了氟橡胶很好的包覆在 DAAF 颗粒表面, 延后了 DAAF 颗粒的热分解。

2.5 机械感度测试

使用 BAM 撞击感度测试仪对亚微米 DAAF、样品 1[#] 以及样品 2[#] 进行撞击感度测试, 使用 BAM 摩擦感度测试仪进行摩擦感度测试, 测试结果如表 4 所示。由表 4 可知亚微米 DAAF 撞击感度为 95 J, 样品 1[#] 和样品 2[#] 均大于 100 J, 分析认为这是由于黏结剂与炸药颗粒吸附在一起, 当受到冲击刺激时, 黏结剂可以更有效地吸收和分散能量并且 F2602 属于惰性黏结剂不易受到外界作用。此外三者摩擦感度均大于 360 N, 都具有较好的机械安全性。

表 4 亚微米 DAAF、样品 1[#] 以及样品 2[#] 的机械感度表Table 4 Mechanical sensitization of submicron DAAF, sample 1[#] and sample 2[#]

samples	E_i / J	friction sensitivity / N
submicron DAAF	95	>360
sample 1 [#]	>100	>360
sample 2 [#]	>100	>360

Note: E_i is the impact sensitivity.

2.6 流散性测试

通过休止角分析亚微米 DAAF、样品 1# 以及样品 2# 的流散性,结果如图 13 所示。由图 13 可知,亚微米 DAAF、样品 1# 和样品 2# 的休止角分别为 44° , 34° , 40° , 样品 1# 的堆积角度明显小于亚微米 DAAF 和样品 2#。表明液滴微流控法制备的 DAAF/F2602 复合微球流散性能优异。

2.7 微球 BET 测试

BET 计算模型得到的比表面积是目前使用最普遍的方法,通过 BET 法测试了样品 1# 的比表面积和介孔孔径等性质,结果如图 14 所示。由图 14 可知使用 BET 法计算的 DAAF/F2602 复合微球的比表面积为

$16.889 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对应文献可知吸脱附曲线为典型 IV 型^[34], IV 型等温线与 II 型等温线类似,区别在于 IV 型最后有一个突起,并且介孔材料的吸附过程中可能伴随有吸附-脱附滞后现象,形成吸附回滞环。回滞环多见于 IV 型吸附等温线,由图 14 所示,对应回滞环为 H1 型^[35], H1 型回滞环吸附等温线反映出孔径分布较为均匀,一般会出现在孔径分布相对较窄的介孔材料和尺寸较均匀的球形颗粒中。平均孔径的计算是基于孔都是圆柱形孔结构的假设来计算的,其平均孔径为 3.395 nm 。由 BJH 孔径分布图可以看出在 32 nm 左右出现 1 个峰。结果显示,样品 1# 的最可几孔径约为 32.94 nm 。

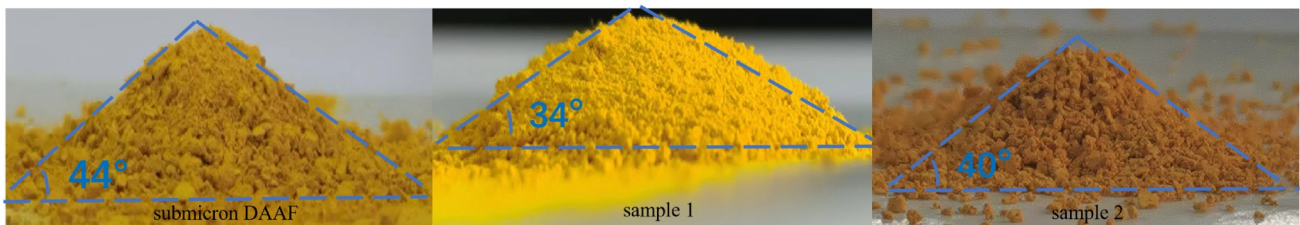


图 13 亚微米 DAAF、样品 1# 和样品 2# 的休止角

Fig.13 Angle of repose of submicron DAAF, sample 1# and sample 2#

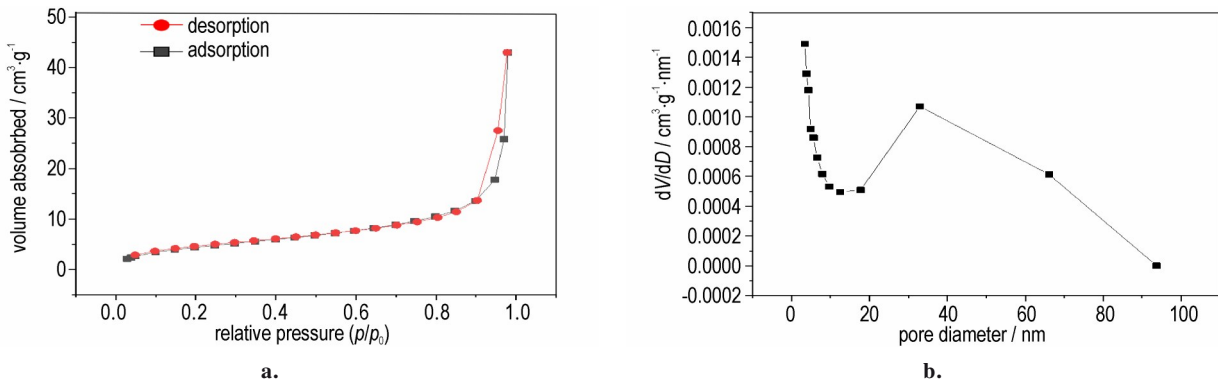


图 14 DAAF/F2602 复合微球的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 14 N_2 adsorption-desorption curve and pore size distribution curve of DAAF/F2602 composite microspheres

3 结论

(1) 液滴微流控法可以通过改变悬浮液浓度调控微球形貌,通过改变两相流速比调控微球大小以及粒径分布,通过改变活性剂调整微球的圆形成度。使用该技术可以得到形貌规整,粒径较为均一的微球。

(2) 通过液滴微流控法和水悬浮法制备的样品微球的粒径分别为 $20.22 \sim 53.85 \mu\text{m}$ 和 $121 \sim 356 \mu\text{m}$ 。使用液滴微流控法制备微球能够使氟橡胶均匀的包覆炸药颗粒,在表面形成良好的涂层。相比于水悬浮制备的样品,其热分解峰延后了 $6.45 \text{ }^\circ\text{C}$,活化能增加了

$6.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液滴微流控法制备微球可以提高 DAAF 的热稳定性。

(3) 微流控法以及水悬浮法制备的 DAAF 样品都具有较好的机械安全性。

(4) 亚微米 DAAF、微流控法制备得到的复合微球以及水悬浮法制备得到的复合粒子堆积形成的锥角分别为 44° , 34° , 40° , 表明液滴微流控法制备的微球具有优异的流散性。

(5) 液滴微流控法使亚微米 DAAF 颗粒聚集呈球,微球内部呈狭缝孔,回滞环为 H1 型,再次验证使用该技术可制备尺寸均匀的球形颗粒。

参考文献:

- [1] 张安杨, 朱燕芳, 鲁月文, 等. 超声辅助乳液法制备超细化球形 CL-20/DNT 复合物及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5):455-460.
ZHANG An-yang, Zhu Yan-Fang, LU Yue-wen, et al. Preparation and properties of ultrafine spherical CL-20/DNT composites by ultrasonic assisted lotion method[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(5): 455-460.
- [2] 单羽, 詹乐武, 张松, 等. 微通道反应器制备微纳米 HMX[J]. 火炸药学报. 2021, 44(6):776-781.
SHAN Y, ZHAN L, ZHANG S, et al. Preparation of micro nano HMX in microchannel reactor[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2021, 44(6):776-781.
- [3] LI X, WU B, LIU S, et al. An Insensitive Booster Explosive: DAAF Surface-coated with Viton A[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(3):445-455.
- [4] 王江, 刘英, 李小东, 等. 喷雾干燥法制备球形 RDX 的工艺优化[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1):16-21.
WANG Jiang, LIU Ying, LI Xiao-dong, et al. Optimization of preparation process of spherical RDX by spray drying method[J]. *Explosives and Propellants*, 2015, 38(1): 16-21.
- [5] 姜继勇, 张建虎, 刘佳辉. 造型粉制备工艺对 TATB 基 PBX 力学性能的影响[J]. 广州化工, 2019, 47(21):3.
JIANG Ji-yong, ZHANG Jian-hu, LIU Jia-hui, et al. Effect of molding powder preparation process on mechanical properties of TATB based PBX[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(21): 3.
- [6] YE B, AN C, WANG J, et al. Formation and properties of HMX-based microspheres via spray drying[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(56):35411-35416.
- [7] 雷英春, 王晶禹. TATB/HMX 基 PBX 的水悬浮包覆工艺研究[J]. 火炸药学报, 2015 (4):59-62.
LEI Ying-chun, WANG Jing-yu, et al. Study on water suspension coating process of TATB/HMX based PBX[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2015 (4): 59-62.
- [8] 吴娜娜, 鲁志艳, 金韶华, 等. 水悬浮法制备 NTO/HMX 基 PBX[J]. 现代化工, 2016, 36: 75-78.
WU Na-na, LU Zhi-yan, JIN Shao-hua, et al. Preparation of NTO/HMX based PBX by water slurry method[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36: 75-78.
- [9] LIU Z, YANG Y, DU Y, et al. Advances in Droplet-Based Microfluidic Technology and Its Applications[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(2):282-296.
- [10] ADAMO M, POULOS A S, LOPEZ C G, et al. Droplet microfluidic SANS[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(10): 1759-1770.
- [11] 于瑾, 徐司雨, 姜菡雨, 等. 微流控技术在含能材料制备中的应用及其发展趋势[J]. 火炸药学报, 2022, 45(4):439-451.
YU Jin, XU Si-yu, JIANG Han-yu, et al. The application and development trend of microfluidic technology in the preparation of energetic materials[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2022, 45(4):439-451.
- [12] RAJ A, HALDER R, SAJEESH P, et al. Droplet generation in a microchannel with a controllable deformable wall[J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2016, 20(7):102.
- [13] JU M, LI Y, YU L, et al. Preparation of size-controllable monodispersed carbon@silica core-shell microspheres and hollow silica microspheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247:75-85.
- [14] 石锦宇, 朱朋, 沈瑞琪. 微流控技术调控炸药结构形态的研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(5):16.
SHI Jin-yu, ZHU Peng, SHEN Rui-qi, et al. Research progress of microfluidic technology in regulating the structural morphology of explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 16.
- [15] 刘换敏, 李兆乾, 王彦君, 等. 微流控技术制备球形发射药及其表征[J]. 含能材料, 2017, 25(9):717-721.
LIU Huan-min, LI Zhao-qian, WANG Yan-jun, et al. Preparation and characterization of spherical propellant by microfluidic technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25 (9): 717-721.
- [16] HAN R, CHEN J, ZHANG F, et al. Fabrication of microspherical Hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology[J]. *Powder Technology*, 2020, 379.
- [17] ZHOU J, WU B, WANG M, et al. Accurate and efficient droplet microfluidic strategy for controlling the morphology of energetic microspheres[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021: 1-18.
- [18] BW A, JZ A, YG A, et al. Preparation of HMX/TATB spherical composite explosive by droplet microfluidic technology[J]. *Defence Technology*, 2021. DOI: 10.1016/j.dt.2021.11.004.
- [19] ZHOU J, WU B, ZHU R, et al. High-quality and homogeneous HMX-based aluminized explosives using droplet microfluidic technology[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(4):219-225.
- [20] GAO H, YAO X, HUANG M, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures[J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(41): 6136-6144.
- [21] HE N, ZHANG Y, LIU R, et al. Studies on 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan (DAAF)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(1): 515-520.
- [22] 王晶禹, 李旭阳, 武碧栋, 等. 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋喃 (DAAF) 的合成, 细化和热分析[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 232-241.
WANG Jing-yu, LI Xu-yang, WU Bi-dong, et al. Synthesis, refinement and thermal analysis of 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan oxide (DAAF)[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(3): 232-241.
- [23] CHELLAPPA R S, DATTELBAUM D M, COE J D, et al. Intermolecular stabilization of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) compressed to 20 GPa[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(31): 5969-5982.
- [24] 史雨. 微流控技术制备 CL-20 微球[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
SHI Yu. Preparation of CL-20 microspheres by microfluidic technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [25] 史雨, 李兆乾, 郭礼波, 等. CL-20 空心微球的微流控制备及其表征[J]. 西南科技大学学报, 2018, 33(4):6-11.
SHI Yu, LI Zhao-qian, GUO Li-bo, et al. Microfluidic controlled preparation and characterization of CL-20 hollow microspheres[J]. *Journal of Southwest University of science and technology*, 2018, 33(4): 6-11.
- [26] 周近强, 罗凯, 郭云雁, 等. 液滴微流控技术制备 TATB 基 PBX 复合微球[J]. 含能材料, 2022, 30(5):439-445.
ZHOU Jin-qiang, LUO Kai, GUO Yun-yan, et al. Preparation of TATB based PBX composite microspheres by droplet micro-

- fluidic technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 439-445.
- [27] 刘意, 朱瑞, 时嘉辉, 等. 液滴微流控技术制备亚微米级 HNS 基 PBX 复合微球 [J]. 含能材料, 2023, 31(2): 121-129.
LIU Yi, ZHU Rui, SHI Jia-hui, et al. Preparation of submicron HNS-based PBX composite microspheres by droplet microfluidics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2): 121-129.
- [28] HOU C, JIA X, WANG J, et al. Efficient Preparation and Performance Characterization of the HMX/F2602 Microspheres by One-Step Granulation Process [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017: 1-7.
- [29] 刘淑杰, 罗凯, 武碧栋, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃基炸药的粒度控制及安全性能研究 [J]. 火工品, 2022(3): 62-65.
LIU Shu-Jie, LUO Kai, WU Bi-dong, et al. Study on particle size control and safety performance of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan based explosives [J]. *Initiating explosive devices*, 2022 (3): 62-65.
- [30] 曾贵玉. 炸药微观结构对性能的影响研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
ZENG Gui-yu. Study on the influence of explosive microstructure on properties [D]. Nanjing: Nanjing University of technology, 2008.
- [31] KISSINGER H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [32] OZAWA, Takeo. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data [J]. *Bull. chem. soc. jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [33] STARINK M J. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determinations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(13): 6632-6641.
- [34] TIAN Y, WU J. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials [J]. *AIChE Journal*, 2017, 64(1).
- [35] SCHÜTH F, SCHMIDT W. Microporous and mesoporous materials [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(5): 629-638.

Preparation of DAAF/Fluororubber Composite Microspheres by Droplet Microfluidic Technology

ZHU Rui¹, LIU Yi¹, ZHANG Dong-xu¹, SHI Jia-hui¹, AN Chong-wei^{1,2}, WANG Jing-yu^{1,2}, WU Bi-dong^{1,2}

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051 China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, Taiyuan 030051 China)

Abstract: Using droplet microfluidics technology, an aqueous solution of the active agent at a concentration of 0.5% was used as the continuous phase, and an ethyl acetate solution of DAAF was employed as the dispersed phase. DAAF/F2602 composite microspheres were prepared by fluid-focused microchanneling. The effects of two-phase flow rate ratio, concentration of dispersed phase, and type of active agent on particle morphology, particle size, and roundness of DAAF/F2602 composite microspheres were investigated. The optimal process conditions, including a suspension concentration of 4%, a two-phase flow rate ratio of 16:1 and an active agent of CTAB, were obtained and compared with the aqueous suspension method. The results show that the DAAF crystalline shape of the samples obtained from two preparation methods are unchanged, the impact sensitivity is higher than 100 J, and the friction sensitivity is 0% and the friction sensibility are more than 360 N, indicating that the two samples have good safety performance. Among them, the particle sizes of DAAF/F2602 composite microspheres which obtained by the droplet microfluidization method were in the range of 20.22 to 53.85 μm , which were smaller than that obtained by the aqueous suspension method (121-356 μm). Furthermore, the particle sizes distribution was observed to be more uniform. Thethermal decomposition exhibited a delayed peak temperature by 6.45 $^{\circ}\text{C}$, and the activation energy was increased by 6.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which lead to improved thermal stability. The cone angle generated by the stacking of DAAF/F2602 composite microspheres which obtained by the droplet microfluidization method, is 34 $^{\circ}$. This angle is smaller than that of composite particles obtained by the water suspension method (40 $^{\circ}$), which indicate better dispersion property.

Key words: droplet microfluidic technology; DAAF; microspheres; coating

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023082

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22005275)

(责编: 姜梅)