

文章编号:1006-9941(2022)05-0439-07

液滴微流控技术制备 TATB 基 PBX 复合微球

周近强¹, 罗 凯², 郭云雁¹, 朱 瑞¹, 时嘉辉¹, 武碧栋¹, 安崇伟¹, 王晶禹¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 陆军步兵学院石家庄校区, 河北 石家庄 050000)

摘要: 为了调控高聚合物黏结炸药(PBXs)的形貌、粒径分布和涂层包覆效果,采用高灵敏度的液滴微流控技术制备了TATB/F2602微球。研究了黏结剂含量和流量大小对TATB/F2602微球的形貌和粒径的影响。通过扫描电镜、X射线衍射、比表面积、DSC和TG等测试方法,系统研究了微球样品的形貌、结构、成分和热行为。结果表明:黏结剂含量为5%时微球具有光滑表面、规则球形形状和高单分散性,平均圆形度为0.921(跨度为0.040);通过调控流量比逐渐增大,微球样品 D_{50} 从51.73 μm 减小到44.31 μm ,且粒径分布窄(跨度小于0.4);氟橡胶(F2602)均匀分布于TATB微球内部和表面,均匀地包覆TATB颗粒使微球样品热分解延后4.08 $^{\circ}\text{C}$;与原料TATB相比,球形化过程使TATB/F2602真密度增加到1.9780 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。液滴微流控技术可以有效调控炸药微球的形貌和粒径,为高聚物黏结炸药的球形化制备提供参考。

关键词: 高聚物黏结炸药(PBXs);液滴微流控技术;TATB;氟橡胶(F2602);粒径调控

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022006

1 引言

高聚物黏结炸药(Polymer Bonded Explosives, PBXs)是由高能单质炸药和高聚物黏结剂以及增塑剂、钝感剂等组成的聚合物基高能炸药^[1-4]。PBX具备低感度、高强度、高爆速、良好的物理安定性及机械加工成型等特点,已被广泛用于武器装药中^[5-7]。PBX制备方法有很多,如水悬浮法^[8]、喷雾法^[9]和相分离法^[10]等。然而,这些方法是在宏观尺度上进行的,精确调控参数存在一定的技术难度,导致产品存在涂层不均匀、颗粒团聚和粒径不均匀等缺点^[11]。如水悬浮法制备过程中含能晶体表面直接与水接触,然后聚合物分子析出进入水相,通过弱物理吸附作用粘附在晶体表面形成涂层不致密^[12-15]。因此,有必要寻找一种涂层效果好、高质量、粒度分布均一的PBX制备新策略。

近年来,高灵敏度的液滴微流控技术在生物、化学和医学等领域已经得到广泛应用^[16],为复合含能材料的制备提供了新的方法。该技术可以在微尺度下精确控制微流体,形成单分散液滴^[17-18],以液滴为模板制备高球形炸药。Han^[19]等采用流体聚焦微通道,以NC为黏结剂制备了高球形、流散性和体积密度的六硝基二苯基乙烯(HNS)微球。刘换敏^[20]等采用自制的T型微通道装置制备球形硝化纤维素(NC)微球,通过调控分散相流速,所得球形药的粒径从270 μm 增大到306 μm 。这些研究表明,液滴微流控技术可以获得颗粒外观形貌可控、不易团聚、粒度分布均一的球形炸药。

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种钝感炸药,机械感度和热感度较低,也是不敏感传爆药配方中的主体炸药。为了提高TATB基PBX的力学性能,很多研究对TATB基PBX炸药配方设计和制备方法进行调整设计^[21-23]。

在课题组前期研究工作中,采用液滴微流控技术成功制备了HMX基PBX炸药^[24-25]。本研究通过液滴微流控技术制备TATB基PBX炸药。以氟橡胶(F2602)为黏结剂,研究不同黏结剂含量和流量比大小对微球形貌和粒径的影响。采用扫描电镜、X射线

收稿日期:2022-01-07;修回日期:2022-02-18

网络出版日期:2022-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助(22005275)

作者简介:周近强(1995-),男,硕士,主要从事含能材料改性研究。e-mail:363735433@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研究。e-mail:wubidong@nuc.edu.cn

引用本文: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 Microfluidic Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):439-445.

衍射、比表面积、DSC和TG等研究了TATB/F2602微球的形貌、成分、结构和热性能,验证了液滴微流控策略制备TATB基PBX的适用性,以期为类似聚合物包覆提供了理论和实验参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:原料TATB,工业级,甘肃银光化工有限公司;氟橡胶(F2602),工业级,由佛山俊源化工有限责任公司生产;乙酸乙酯,分析纯,天津天达化工有限公司生产;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(日本捷克斯洛伐克公司);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);JW-M100全自动真密度测试仪(中国精微高博公司);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)。

2.2 实验过程

液滴微流控平台分为驱动单元(注射泵和注射器)、液滴生产单元(流体聚焦式芯片)和液滴收集单元(烧杯和恒温磁力搅拌水浴锅)三个部分,如图1所示。其中,关键部分流体聚焦式微芯片选用玻璃材料,透光性好便于观察,且耐腐蚀。芯片的分散相通道的宽度和深度设计为350 μm 和200 μm ,连续相通道宽度和深度设计为500 μm 和200 μm 。

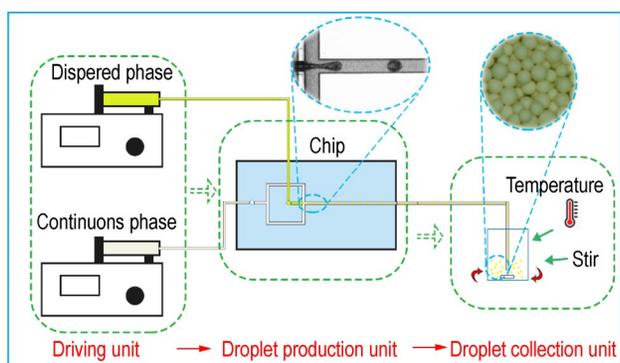


图1 液滴微流控平台的示意图

Fig. 1 Droplet microfluidic platform

具体实验步骤:第一步,在乙酸乙酯中加入黏结剂F2602和细化TATB^[26],超声和搅拌使黏结剂充分溶于乙酸乙酯,得到悬浮液;第二步,在去离子水中加入适量十二烷基苯磺酸钠(SDBS),超声和搅拌至表面活性

剂充分溶解,得到连续相;第三步,将所配制的分散相和连续相分别置于带注射器的注射泵,设置好连续相与分散相流量。蓝色椭圆圈内显示了芯片的高速摄影图像,分散相与连续相在流体聚焦芯片“十”字处相互作用,分散相被剪切形成微液滴,微液滴通过微通道引导进入烧杯,磁力搅拌水浴锅对烧杯进行温度和搅拌速度控制;第四步,对烧杯中接收液进行过滤、洗涤和干燥,得到淡黄色TATB/F2602球形颗粒(蓝色圆圈内)。液滴微流控平台具有操作简单、低试剂消耗、环保和易收集等优点。

3 结果与讨论

3.1 黏结剂含量对微球粒径的影响

图2显示了使用不同黏结剂含量制备的微球样品,黏结剂含量分别为1%、3%、5%和7%,分别命名为MT-X%,其中X%表示F2602含量。由图2可见,使用不同黏结剂含量均能成功制备球形颗粒。其中,图2a和2b中红圈处显示微球存在不规则形状。对比图2a~2d可以发现,随着黏结剂含量的增加,微球的球形形状更规则,并且表面变得更加平整和光滑。这可能是由于F2602的析出充当“桥”的作用,随着黏结剂浓度的增加,TATB颗粒之间析出的“桥”更多,形成三维球形骨架,为微球球形结构的支撑提供更多作用力^[27-28]。此外,高倍SEM图显示微球表面存在许多孔隙结构。以上结果表明,液滴微流控法可以调控炸药组分含量并有效调控微球的形貌。

此外,将微球样品松散分布在载玻片上,通过光学显微镜(电子倍数25-200X)对MT-X%样品的宏观形貌进行了拍摄。如图3所示,显示了微球样品为淡黄色的球形颗粒,单分散性好。然而,MT-1%和MT-3%样品存在不规则球形颗粒,如图3a和3b的红色圈处。可见,随着黏结剂浓度的增加,球形形状变得规则。其中,使用5%和7%F2602的微球样品具有最优异的球形形貌。通过BT-1600图像粒度分析系统对MT-X%样品的圆形成度进行分析,结果如表1所示。以上微球样品平均圆形成度均大于0.900,跨度均小于0.05,说明微球样品具有较高的均一性。其中,MT-5%的平均圆形成度为0.921,高于其他微球样品,说明F2602添加量为5%时,微球形貌更好。相比于文献[9]中使用喷雾法制备TATB/Viton微球,液滴微流控法制备的TATB微球具更好的单分散性和球形形貌。

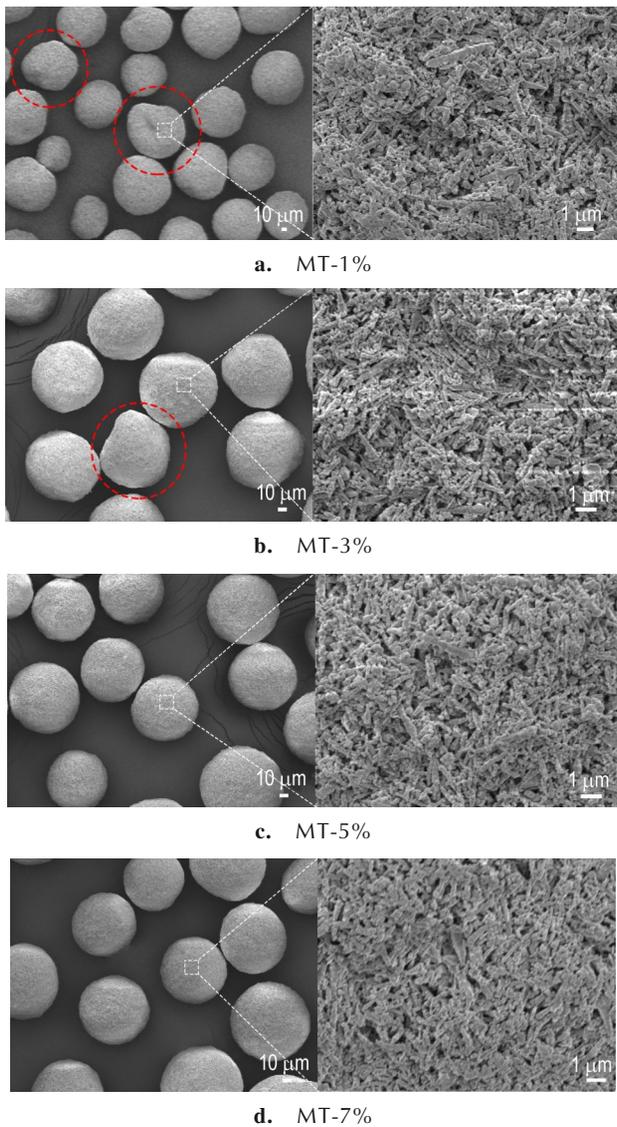


图2 不同黏结剂含量微球样品的SEM图

Fig.2 SEM of microsphere samples with different binder content

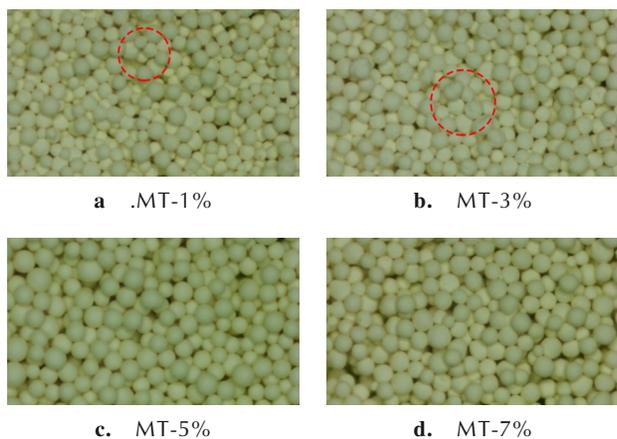


图3 不同黏结剂含量微球样品的光学显微镜图

Fig.3 Optical microscope of microsphere samples with different binder content

表1 MT-1%, MT-3%, MT-5% 和 MT-7% 的圆形成度

Table 1 Roundness of MT-1%, MT-3%, MT-5% and MT-7%

samples	maximum roundness	minimum roundness	average roundness	span
MT-1%	0.961	0.863	0.915	0.042
MT-3%	0.950	0.748	0.906	0.046
MT-5%	0.963	0.846	0.921	0.040
MT-7%	0.929	0.891	0.912	0.034

3.2 不同流量比对微球粒径的影响

液滴微流控主要优点是其高重现性和精确的尺寸控制,通过调控两相流量比大小,可以调控粒径分布。对样品 MT-5% 分别进行三组不同流量比实验:固定分散相流量为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 增大连续相流量 (2.5 , $2.75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 使流量比逐渐增大, 分别为 12.5 , 13.75 和 15 , 依次命名为 MT-5%-1、MT-5%-2 和 MT-5%-3, 其样品形貌和粒径如图 4 和表 2 所示。可见, 不同流量比制备微球均具有高球形形状和单分散性。随着流量比的增大, 微球样品的 D_{50} 、最大粒径和最小粒径依次减小, D_{50} 从 $51.73 \mu\text{m}$ 减小到 $44.31 \mu\text{m}$, 最大粒径从 $80.60 \mu\text{m}$ 减小到 $62.09 \mu\text{m}$, 最小粒径从 $39.83 \mu\text{m}$ 减小到 $32.54 \mu\text{m}$ 。这主要是因为流量比增大, 分散相受到连续相的剪切力逐渐增大, 从而形成粒径更小的微液滴。同时, 微球样品粒径分布的跨度均小于或等于 0.40 , 说明微球样品粒径分布窄。因此, 液滴微流控技术可以有效调控 TATB/F2602 微球粒径分布。

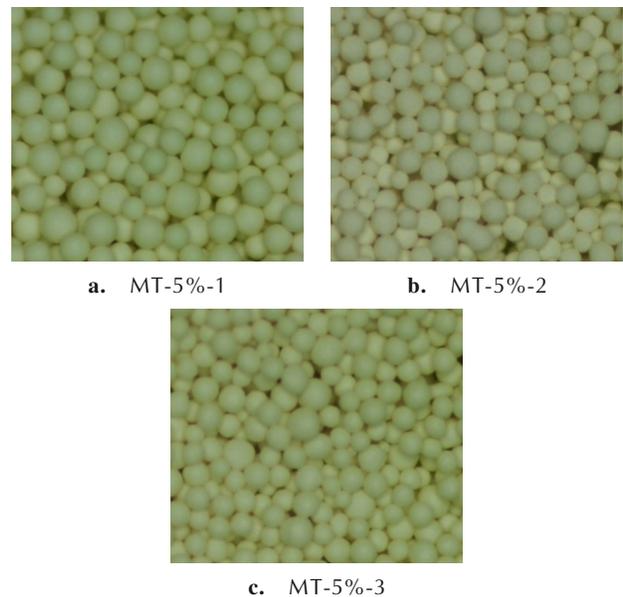


图4 不同微球的光学显微镜图

Fig.4 Optical microscope images of different microspheres

表2 不同微球粒径表

Table 2 Particle size of microspheres with different flow ratio

sample	flow ratio (v_{con}/v_{dis})	D_{50} / μm	maximum particle size/ μm	minimum particle size/ μm	span
MT-5%-1	12.50	51.73	80.60	39.83	0.40
MT-5%-2	13.75	49.64	73.53	36.90	0.36
MT-5%-3	15.00	44.31	62.09	32.54	0.35

3.3 微球成分分析

为研究微球样品成分和元素分布,采用XRD和EDS对MT-5%微球样品进行成分分析,结果如图5所示。XRD测试显示了原料TATB、细化TATB和MT-5%-1的曲线,如图5a。细化TATB和MT-5%-1微球的特征峰明显与原料TATB的特征峰对应,晶型均未改变。由于细化后的TATB颗粒粒径变小,导致细化TATB特征峰减弱。为了测试MT-5%-1微球中F2602的分布,对单个MT-5%-1微球进行切割,并选定微小位置区域(黄色方框),通过EDS探测F元素分布与成分含量,结果如图5b所示。从微球的截面可以发现微球内部为实心结构,发现F元素均匀的分布在微球的截面和表面。绿色代表的F元素较弱,主要原因是F2602在炸药配方含量中占比较低。F2602的均匀分布得益于分散相中TATB颗粒首先与聚合物分子充分接触,然后在油相溶液中发生完全相互作用,这意味着TATB晶体表面被聚合物溶液充分饱和。然而,相比于水悬浮法造型粉呈现颗粒边缘黏结剂比较密

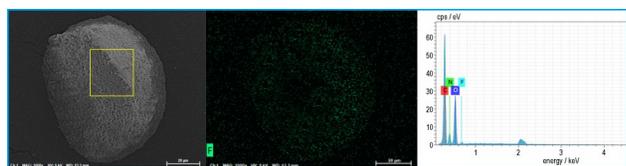
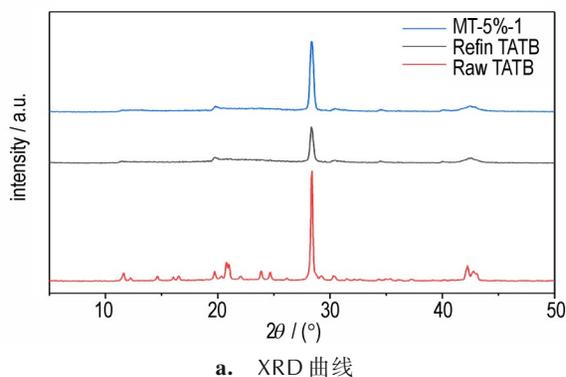


图5 MT-5%-1样品的成分分析

Fig.5 Composition analysis of MT-5%-1 sample

集^[8]。可见,使用液滴微流控技术可以有效改善TATB基PBX的包覆质量,并使颗粒聚集成球。

3.4 热行为分析

为了研究原料和样品的热分解行为,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定升温速率从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,获得了DSC和TG曲线,如图6所示。由图7可以看出,样品和原料的热分解过程类似,DSC曲线有一个强放热峰,分解峰温度相差不大。原料TATB热分解峰为 $383.70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。细化TATB的热分解峰提前到 $375.91\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是由于细化TATB粒径变小促进了热分解。与细化TATB相比,MT-5%-1的热分解峰($379.99\text{ }^{\circ}\text{C}$)延后了 $4.08\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要是因为氟橡胶(热分解峰 $488\text{ }^{\circ}\text{C}$)在TATB颗粒表面形成致密的涂层,延后了细化TATB的分解。然而,使用喷雾法制备的TATB/Viton纳米复合材料^[9]中的纳米TATB热分解峰提前 $3.53\text{ }^{\circ}\text{C}$,对比说明液滴微流控法包覆效果更好。图6b显示了样品、原料TATB和细化TATB均存在一个质量损失阶段($200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$),与DSC曲线中TATB分解的放热相对应。其中,MT-5%的质量损失仅为 86.7% ($200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$),这主要是因为MT-5%-1配方中氟橡胶未能

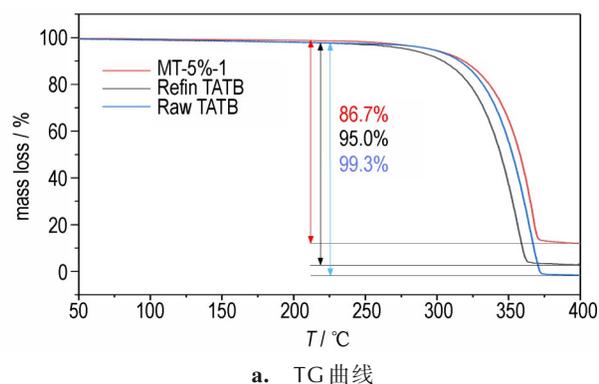
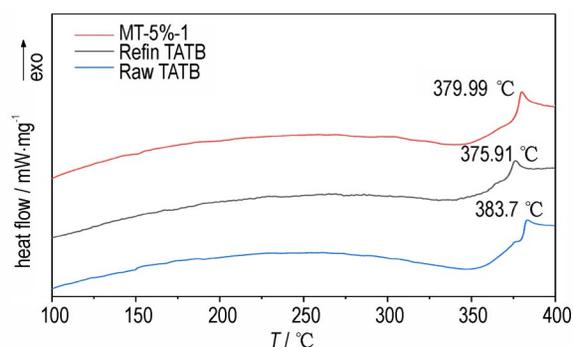


图6 原料TATB、细化TATB和MT-5%-1的DSC和TG曲线

Fig.6 DSC and TG curves of Raw TATB, Refined TATB and MT-5%-1

分解。此外,细化 TATB 比 TATB/F2602 微球中的 TATB 比经历了更早的分解,这与 DSC 测试结果一致,进一步说明了氟橡胶很好地包覆在细化 TATB 颗粒表面。

3.5 微球 BET 和真密度测试

3.5.1 BET 分析

TATB/F2602 微球是由微小的 TATB 颗粒聚集而成的,为研究微球的紧密程度,通过 BET 法测试了 MT-5%-1 复合材料的比表面积和介孔孔径等性质,从而可以更好地表征材料的形貌结构。如图 7 所示,用 BET 法计算的 MT-5%-1 复合材料的比表面积为 $1.197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。 N_2 吸附-解附等温线得到的曲线为典型 IV 型^[29],介孔材料的吸附过程中伴随有吸附-脱附滞后现象,形成滞后环。滞后环种类属于 H4 型^[30],即表明微球中为狭缝孔,是一些类似由层状结构产生的孔。高倍 SEM 图像(图 2a)也表明 TATB 为长短不一的薄片状,说明薄片状的 TATB 颗粒被黏结剂吸附聚集而形成层状结构。由 BJH 孔径分布图可以看到出现两个峰,5 nm 左右出现一个假峰,65 nm 左右出现一个峰。结果显示,MT-5% 的最可几孔径约为 65 nm。

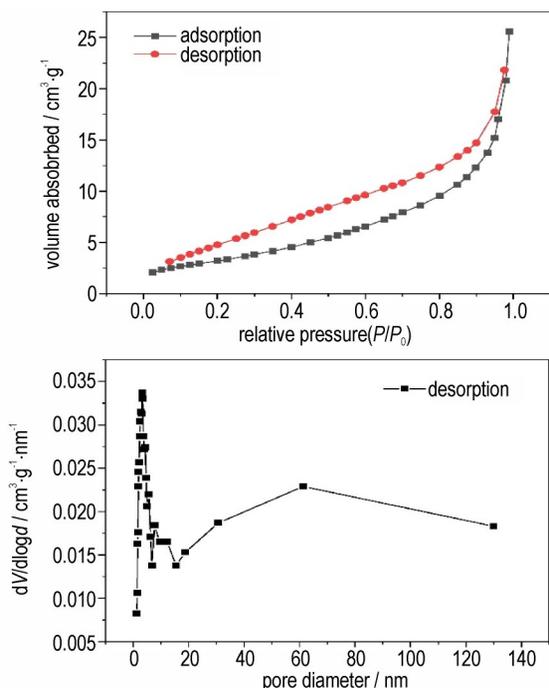


图 7 MT-5%-1 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption curve and pore diameter distribution curve of MT-5%

3.5.2 真密度测试

真密度(True Density)是指材料在绝对密实的状态下单位体积的固体物质的实际质量,即去除内部孔

隙或者颗粒间的空隙后的密度。真密度是粉体颗粒的一项重要物理性能指标,其数值大小决定于材料化学组成纯度及固态致密性,其值直接影响含能材料质量、性能及用途。通过 JW-M100 全自动真密度测试仪表征了原料 TATB 和 MT-5%-1 的真密度(均测试十次),平均真密度分别为 1.9197 和 $1.9780 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。结果表明,球化过程提高了 TATB 的真密度,提高了 TATB 的装药和按压性能。

4 结论

采用液滴微流控技术调控 TATB 基 PBXs 炸药形貌和粒径,制备得高球形 TATB 基 PBX 炸药。通过 SEM、EDS、BET、XRD、DSC、TG 和真密度等测试系统研究了样品的形貌、成分、结构和热行为,得到了以下结论:

(1)液滴微流控技术可以通过调控黏结剂含量和流量比大小有效调控微球形貌和粒径分布,制备微球形度高、粒径分布窄、单分散性好。其中,F2602 含量为 5% 时具有更好的形貌,平均圆形度为 0.921(垮度为 0.04)。此外,流量比增大,微球粒径减小,流量比分别为 12.50、13.75 和 15.00 对应微球 D_{50} 分别为 51.73 、 $49.62 \mu\text{m}$ 和 $44.31 \mu\text{m}$ 。

(2)TATB/F2602 微球中 F 元素均匀分布于微球表面和内部,氟橡胶均匀包覆 TATB 颗粒。由于氟橡胶在 TATB 颗粒表面形成良好的涂层,相比于细化 TATB,微球样品中 TATB 的热分解延后了 $4.08 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3)液滴微流控技术以液滴为模板使细化 TATB 颗粒聚集呈球,微球内部呈狭缝孔。相比于原料 TATB,球形化过程使微球真密度增加到 $1.9780 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,增强了 TATB 的装药和按压性能。

参考文献:

- [1] 何冠松,林聪妹,刘佳辉,等.TATB 基 PBXs 界面黏结改善研究进展[J].含能材料,2016,24(3):306-314.
HE Guan-song, LIN cong-mei, LIU Jia-hui, et al. Research Progress on interfacial adhesion improvement of TATB based PBXs[J] Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao), 2016, 24(3): 306-314
- [2] 刘晨,蓝林钢,陈华,等.TATB 基 PBXs 张开裂裂纹起裂及扩展行为[J].含能材料,2019,27(3):190-195.
LIU Chen, LAN Lin-gang, CHEN Hua, et al. Initiation and propagation behavior of open mode crack in TATB based PBXs[J] Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(3): 190-195
- [3] 张哲,雷红兵,郝嘎子,等.TATB 对 AP 的包覆降感[J].火炸药学报,2019,42(3):284-288.

- ZHANG Zhe, LEI Hong-bing, HAO Ga-zi, et al. Coating and desensitization of AP by TATB [J]. *Journal of fire and explosives*, 2019, 42(3): 284-288
- [4] YEAGER J D, DATTELBAUM A M, ORLER E B, et al. Adhesive properties of some fluoropolymer binders with the insensitive explosive 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 352 (2): 535-541.
- [5] HE G S, XIN L, BAI L F, et al. Multilevel core-shell strategies for improving mechanical properties of energetic polymeric composites by the "grafting-from" route-ScienceDirect [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191: 107967.
- [6] WATKINS E B, VELIZHANIN K A, DATTELBAUM D M, et al. Evolution of carbon clusters in the detonation products of the triamino-trinitro-benzene(TATB)-based explosive PBXs 9502[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(41), 23129-23140.
- [7] LIN C, BING H, YANG Z, et al. Construction of self-reinforced polymer based energetic composites with nano-energetic crystals to enhance mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 150: 106604.
- [8] 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): 25-26+31. JIANG Ji-yong, ZHANG Jian-hu, LIU Jia-hui. Effect of molding powder preparation process on mechanical properties of TATB based PBX[J]. *Guangzhou chemical industry*, 2019, 47(21): 25-26+31.
- [9] XU W, PANG Z, WANG J, et al. Preparation and characterization of TATB/VitonA nanocomposites [J]. *Journal of Nano-materials*, 2018, 2018: 1-9.
- [10] LI Y, YANG Z, ZHANG J, et al. Fabrication and characterization of HMX@TPEE energetic microspheres with reduced sensitivity and superior toughness properties [J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 142(1): 253-263.
- [11] 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.
- [12] 魏华, 焦清介, 郭学永. 石蜡/Estane5703复合钝感包覆CL-20的研究[J]. 含能材料, 2017, 25(4): 321-325. WEI Hua, JIAO Qing-jie, Guo Xue-yong. Study on paraffin/estane5703 composite insensitive coating CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25 (4): 321-325.
- [13] 张伟斌, 田勇, 戴斌, 等. TATB造型颗粒微细结构X射线亚微层析成像[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 173-176. ZHANG Wei-bin, TIAN Yong, DAI bin, et al. X-ray sub-micron tomography of TATB shaped particle microstructure [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 173-176.
- [14] 武碧栋, 解佳妮, 李旭阳, 等. DAAF基不敏感PBXs的热安全性[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 936-941. WU bi-dong, XIE Jia-ni, LI Xu-yang, et al. Thermal safety of daaf based insensitive PBXs [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 936-941
- [15] 李小东, 张锡铭, 杨武, 等. CL-20/FOX-7基PBXs的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2019, 27(7): 587-593. LI Xiao-dong, ZHANG Xi-ming, YANG Wu, et al. Preparation and characterization of CL-20/FOX-7 based PBXs [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27 (7): 587-593.
- [16] WOOTTON R, DEMELLO A J. Analog-to-digital drug screening [J]. *Nature*, 2012, 483(7387): 43-44.
- [17] VELEV O, PREVO B, BHATT K H. On-chip manipulation of free droplets [J]. *Nature*, 2003, 426(6966): 515-521.
- [18] SHI J, ZHU P, ZHAO S, et al. Continuous spheroidization strategy for explosives with micro/nano hierarchical structure by coupling microfluidics and spray drying [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412(1): 128613.
- [19] HAN R, CHEN J, ZHANG F, et al. Fabrication of microspherical Hexanitrostilbene(HNS) with droplet microfluidic technology [J]. *Powder Technology*, 2020, 379: 184-190.
- [20] 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 Chang-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.
- [21] XIAO J, HUANG Y, YINGJIE H U, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of TATB/fluorine-polymer PBXs along different surfaces [J]. *Science in China Series B Chemistry*, 2005, 48(6): 504-510.
- [22] ZENG C, YANG Z, ZHANG J, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of PBXs composites via surface modification on energetic crystals [J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1308-1321.
- [23] 宫正, 涂小珍, 曾贵玉, 等. 纳米TATB炸药贮存老化机理[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 234-240. GONG Zheng, TU Xiao-zhen, Zeng Gui-yu, et al. Storage aging mechanism of nano TATB explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29 (3) : 234-240.
- [24] WU B, ZHOU J, GUO Y, et al. Preparation of HMX/TATB spherical composite explosive by droplet microfluidic technology [J]. *Defence Technology*, 2021.
- [25] 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.
- [26] 吴永炎, 李勇力, 王晶禹, 等. 纳米TATB的制备和研究[J]. 火工品, 2013, 2: 44-46. WU Yong-yan, LI Yong-li, WANG Jing-yu, et. Preparation and research of nano TATB [J]. *Initiating explosive*, 2013, 2: 44-46.
- [27] HE G, LI X, BAI L, et al. Multilevel core-shell strategies for improving mechanical properties of energetic polymeric composites by the "grafting-from" route-ScienceDirect [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191(15), 107967.
- [28] ZENG C, LIN C, ZHANG J, et al. Grafting hyperbranched polyester on the energetic crystals: Enhanced mechanical properties in highly-loaded polymer based composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184 (10) : 107842-107842.
- [29] YUN T, WU J. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials [J]. *AIChE Journal*, 2017, 64 (1) : 286-293.
- [30] F Schüth, Schmidt W. Microporous and mesoporous materials [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(5): 629-638.

Preparation of TATB-based PBX Composite Microspheres by Droplet Microfluidic Technology

ZHOU Jin-qiang¹, LUO Kai², GUO Yun-yan¹, ZHU Rui¹, SHI Jia-hui¹, WU Bi-dong¹, AN Cong-wei¹, WANG Jing-yu¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North Central University, Taiyuan 030051, China; 2. Shijiazhuang Campus, Army Infantry College, Shijiazhuang, Province, 050000, China)

Abstract: To control the morphology, particle size distribution and coating covering effect of high polymer binder explosives (PBXs), TATB/F2602 microspheres could be prepared via high sensitivity droplet microfluidic technology, and investigated the effects of binder content and flow rate on the morphology and particle size of TATB-based microspheres. Moreover, it studied the morphology, structure, composition and thermal behavior of microsphere samples systematically using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, specific surface area, DSC and TG, respectively. Results show that, when the binder content is 5%, the microspheres have smooth surfaces, regular spherical shapes and high spherical monodispersity, and the average roundness is 0.921 (span=0.04). With the increase of flow ratio, the D_{50} of microsphere sample decreased from 51.73 to 44.31 μm , and the particle size distribution is narrow (span<0.4). Fluororubber (F2602) is uniformly distributed in the interior and surface of TATB microspheres, and uniform coating of TATB particles delay the thermal decomposition of microspheres by 4.08 $^{\circ}\text{C}$. Compared with raw TATB, the true density of TATB/F2602 increases to 1.9780 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ during spheroidization. The droplet microfluidic technology can effectively control the morphology and particle size of explosive microspheres, and provide experimental reference for the spherical preparation of polymer bonded explosives.

Key words: polymer bonded explosives (PBXs); droplet microfluidic technology; TATB; Fluororubber(F2602); particle size control

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022006

(责编:高毅)