

文章编号: 1006-9941(2024)03-0256-14

微流控结晶系统制备窄分布微米级硝胺炸药

夏皓轩^{1,2}, 石锦宇³, 刘津搏^{1,2}, 周星屹^{1,2}, 费翼鹏^{1,2}, 宁爵勇^{1,2}, 刘立^{1,2}, 朱朋^{1,2}, 沈瑞琪^{1,2}

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了在安全临界尺度下实现炸药结晶的调控与批量生产, 基于微流控技术组建了 ZS-1 型微流控结晶系统, 并选用二甲亚砜(DMSO)和去离子水分别作为溶剂与反溶剂, 通过改变两相流量比、炸药相浓度与总流量等结晶过程参数, 在微尺度下进行了环三亚甲基三硝胺(RDX)的粒度控制研究和环四亚甲基四硝胺(HMX)的粒度与晶型控制研究, 探索了结晶参数的高通量筛选。在 ZS-1 型微流控结晶系统上进行了微米级 RDX 的批量制备实验。结果表明, 经系统重结晶细化的 RDX 样品的 D_{50} 为 3.35 μm , 跨度(粒径分布)为 0.956, 纯度为 99.80%, 平均粒径较原料 RDX 缩小了 22.2 倍, 且产量可达每小时百克量级, 验证了微尺度下窄分布微米级炸药批量制备的可行性。

关键词: 微流控; 硝胺类炸药; 重结晶调控; 柔性制造

中图分类号: TJ5

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023276

0 引言

炸药作为一种以氧化剂和可燃剂为主体, 能独立进行化学反应并输出能量的化合物, 其结构形态对它的感度、能量、力学和相容性等应用性能有着重要影响^[1]。微纳米炸药具有较小的颗粒尺寸和较高的表面能, 其爆轰性能也因此有了改善与提升^[2-4], 然而, 微尺度效应下的高释能效率和感度特性使得微纳米炸药难以在工程上实现安全连续可控的批量制备^[5-6]。对于高能炸药, 目前迫切需要开发出一种能够兼顾工艺安全与产品质量的制备手段。

传统的炸药结晶调控方法分为离散破碎和凝聚结晶两类^[7], 工业上多在宏观的时间和空间尺度进行, 其反应环境不可避免的存在着浓度与温度梯度, 容易产

生热积累, 具有潜在危险性, 并且结晶环境的稳定性和可调性有待提高。近年来, 伴随着绿色化工、桌面式工厂等概念的提出, 化工过程微型化已逐步成为现代化工发展的新模式^[8]。与间歇式过程相比, 微流控结晶平台的占地面积更小, 易于扩大生产规模, 并且微尺度下的过程强化能在很大程度上提高结晶反应速率与批次间一致性。微流体的高比表面积和高传质传热效率不利于热点形成, 为炸药晶体结晶过程提供了更加温和可控的结晶环境, 具有本质安全性^[9]。同时, 相较于宏观手段, 微流控技术试剂消耗量小, 降低了危险物质的含量, 无疑是实现化学品绿色、安全、智能制造的关键技术^[10-12]。目前已有学者在含能材料的微尺度结晶领域开展了相关研究。赵双飞等^[13-16]通过主动式和被动式两种混合方式对炸药晶体形态的微尺度调控策略展开了较为详尽的研究。Wu 等^[17]设计并组建了振荡涡流微流控重结晶系统, 研究了工作压力、流体粘度和流量对混合效率的影响规律。通过该系统, 研究者们成功制备出了平均粒径在 290 nm 左右的环三亚甲基三硝胺(RDX), 与原料相比, 制备出的 RDX 具有更窄的粒径分布和更低的活化能。基于微流控结晶系统, 石锦宇等^[18]采用分子动力学方法, 通过分析溶剂分子对

收稿日期: 2023-12-30; 修回日期: 2024-01-27

网络出版日期: 2024-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(22075145)

作者简介: 夏皓轩(2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事微流控结晶系统与含能材料研究。e-mail: xiahaoxuan@njjust.edu.cn

通信联系人: 朱朋(1978-), 男, 研究员/博士生导师, 主要从事爆炸点火与起爆微系统、微流控芯片和微化学反应系统等研究。e-mail: zhupeng@njjust.edu.cn

引用本文: 夏皓轩, 石锦宇, 刘津搏, 等. 微流控结晶系统制备窄分布微米级硝胺炸药[J]. 含能材料, 2024, 32(3):256-269.

XIA Hao-xuan, SHI Jin-yu, LIU Jin-bo, et al. Preparation of Narrow Size-distributed Micron Nitroamine Explosives by Microfluidic Crystallization System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(3):256-269.

炸药重要晶面的作用,预测了CL-20在不同溶剂体系中的晶体形貌。

微流控结晶技术是在溶剂-反溶剂法的基础上,通过改变微通道的几何形状或施加外部作用力等形式,加强流体之间的碰撞或流体与微通道之间的碰撞,打破微流体稳定层流流动的状态,促使其产生对流并加快溶剂和反溶剂的混合,形成稳定的过饱和度与结晶环境,从而实现微纳米炸药晶体的制备。本研究通过组建ZS-1型微流控结晶系统,探索了炸药结晶过程中结晶动力学参数的在线监测,研究了RDX的粒度控制规律与环四亚甲基四硝胺(HMX)的晶型析出规律,并实现了安全临界尺度范围内窄分布炸药的批量制备,为将来含能材料的绿色、安全、智能制造提供了一种可行思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲亚砜(DMSO),分析纯,国药化学试剂有限公司;去离子水,自制;蓝墨水,上海英雄集团有限公司;环三亚甲基三硝胺(RDX),自制;环四亚甲基四硝胺(HMX),自制。

真空抽滤泵,上海予善机械有限公司,XZ-1;恒温水浴锅,常州金坛良友仪器有限公司,LHH-6;ZS-1型微流控结晶系统,自研;共轴聚焦微混合器,PTFE材质,自制,内管: $\Phi(1600,800)\mu\text{m}$,管长3cm;外管: $\Phi(3000,2000)\mu\text{m}$,管长20cm;工业电感耦合元件图像传感器相机(CCD相机),门季(上海)生物科技有限公司,MG 607 C Cool;拉曼光谱仪,奥谱天成光电有限公司,ATR3100;近红外光谱仪,上海复享光学股份有限公司,NIR17S;紫外-可见光谱仪,上海复享光学股份有限公司,PG-2000 pro;超高分辨扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司,Nova Nano SEM 450;X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司,D8-X-Ray advanced diffractometer;激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司,BT-Online 2;高效液相色谱仪(HPLC),德国赛默飞公司,Ultimate 3000。

1.2 ZS-1型微流控结晶系统的构建

微混合器是微流控结晶系统的核心,不仅直接影响微纳米晶体的质量,还会影响制备过程的连续性。根据流体在微通道中的流动形式,微流控结晶系统可分为连续流型和液滴流型^[19],而对于高能炸药的结晶调控则主要依赖于连续流。本研究选用如

图1所示的共轴聚焦式微混合器^[20]实现微纳米炸药的重结晶制备,其工作原理是利用平行流动的内外管流体之间存在的粘滞力,通过调整微混合器的流体的流动参数,使流体层之间发生不同程度的径向动量交换,产生多种流动状态。微混合器中共轴流体的流动过程如图2所示。

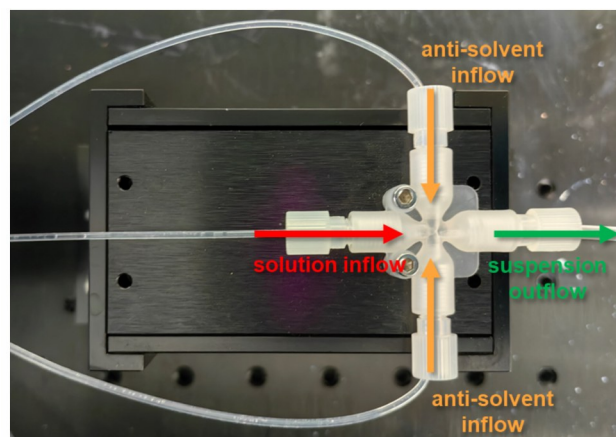


图1 共轴聚焦式微混合器实物图

Fig.1 Picture of coaxial focusing micromixer

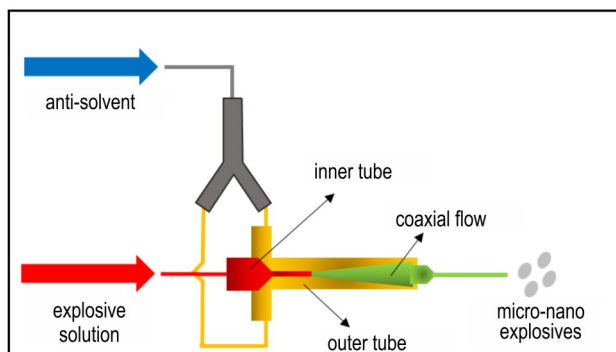


图2 共轴流动过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of coaxial flow process

微流控技术的优势之一是易于并联放大,免去了从实验室到工厂转化过程中的放大效应。通过共轴聚焦式微混合器的多路并联,组建了系统的结晶模块,批量制备时能够保证每条分路的结晶条件一致,有利于实现炸药的精细化制造。通过对每路流量的单独控制,该模块也可以实现对反应条件的高通量快速筛选。为了更加完整和高效地获取结晶过程中炸药晶体的重要信息,实现结构形态的实时调控,在结晶模块上集成了结晶过程在线监测系统。具体做法是沿流体流动方向设置多个监测位点,并在结晶模块上方安装可沿XYZ轴方向自由移动的滑台,滑台上连有CCD相机、拉曼光谱、近红外光谱和紫

外-可见光谱等多种过程分析单元,能够对设定好的位点进行在线分析,实现对炸药结晶过程中微流体流动状态、溶液温度、过饱和度、介稳区与晶体粒度的监测。图3为系统的结晶模块与在线监测模块实物图。

为了满足微混合器并联后的多路同时进样,本研究将一定数量的恒流泵、蠕动泵、压力传感器以及计算机控制系统集成,形成了如图4所示进样模块。恒流泵和蠕动泵分别满足了炸药溶液与反溶剂的进样需求。前者能够应对微通道内由于结晶或固含量增多带来的流阻变化并保证流体运输精度。而后者能在较大范围内调节微通道内流体的流量,并且出口软管处设有脉冲阻尼器,减小了微流体由于转轮交替释放而形成的脉冲作用。

为了提升系统的自动化程度与安全性,本研究将

流量控制功能和压力监测功能集成在同一软件上并形成了系统的控制模块。该模块主要包括计算机系统以及相应的控制软件,系统各组件与计算机系统之间的通信由RS485接口负责,并通过软件实现每路流体的单独控制。为了实时监测炸药制造过程中各路流体的流动状态,在每个通道出口处分别设置压力传感器,用户能通过软件实时监控并收集压力数据。当有晶体堵塞或溶剂凝固等情况发生时,压力传感器会提示过载并自动停止相应通路的进料,防止危险事故的发生。

通过对上述结晶模块、进样模块、控制模块和在线监测模块集成,构建了如图5所示的ZS-1型微流控结晶系统。该系统占地面积小(1485 mm×957 mm×1990 mm),能够实现炸药结晶过程在线监测、结晶条件高通量筛选以及窄分布炸药批量安全制备等功能。图5为该系统的实物图。

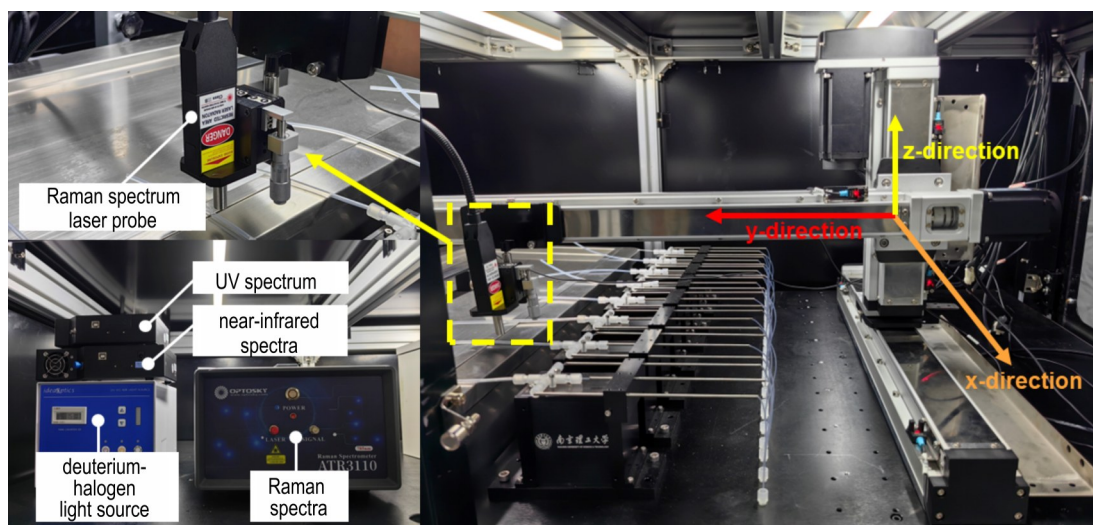


图3 在线监测与结晶模块实物图

Fig.3 Pictures of online monitoring module and crystallization module

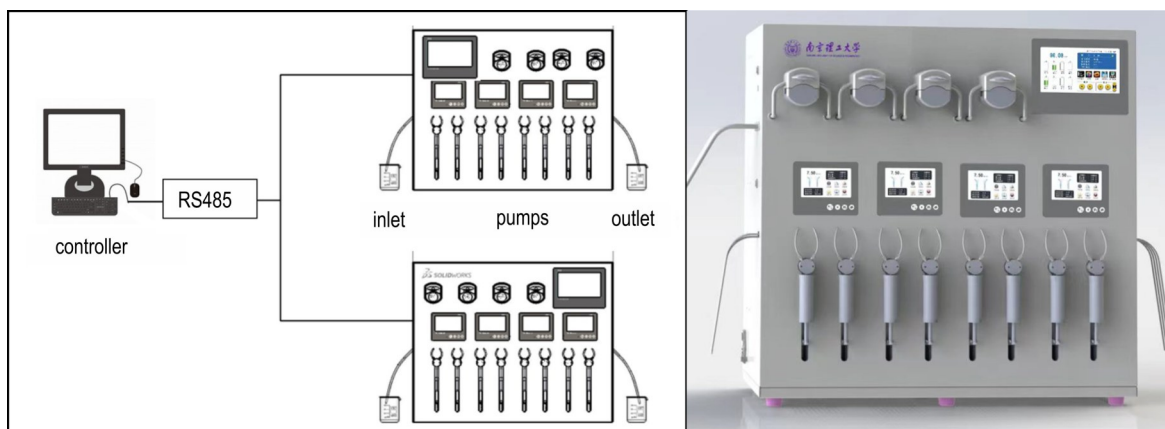


图4 进样模块示意图与实物图

Fig.4 Schematic diagram and picture of the sample module



图5 ZS-1型微流控结晶系统

Fig.5 Picture of ZS-1 microfluidic crystallization system

1.3 实验过程

1.3.1 共轴流动状态的研究

共轴聚焦式微混合器中不同的流动状态在炸药结晶过程中起着不同的扰动效果,最终会影响炸药晶体的成核与生长。为了研究流量比(R ,外管流量:内管流量)和雷诺数(Re')对共轴聚焦流混合强度的影响规律,选择蓝墨水和去离子水分别作为内外管流体,将内管流量设置为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,外管流量分别设置为 $0.1, 3, 5, 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,通过观测聚焦混合的区域,研究通道内微流体的流动状态与混合效率。

微通道内的共轴聚焦流由内外管流体共同组成,其整体 Re' 可以表示为^[21]:

$$Re' = \frac{u_t d_0'}{v_t} \quad (1)$$

式中, u_t 为内外管混合流体的总流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; d_0' 为外管的内径, m ; v_t 为内外管混合流体的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。由于内外管流体的黏度均与水接近,因此本研究计算 Re' 时以水的黏度作为混合流体的黏度。

1.3.2 结晶过程参数的在线监测

为使结晶过程清晰可控,为炸药结晶过程的控制提供理论支撑,本研究分别使用拉曼、紫外-可见与近

红外光谱仪对炸药溶液的结晶过程进行了研究。光谱测定示意图如图6所示,实验过程分别如下:

结晶介稳区的测定:称量 HMX 与 DMSO 于原料罐内,精确配置不同温度下 ($40, 45, 50, 55 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和 $60 \text{ } ^\circ\text{C}$) 的炸药饱和溶液。在微通道中接入流动比色皿, HMX 溶液由进样模块吸取后泵入比色皿内,再从比色皿的出口流回原料罐。固定拉曼激光探头与流动比色皿间的距离以及激光的功率与积分时间,开始连续采集流动比色皿内溶液的拉曼光谱。同时关闭加热,使 HMX 溶液以 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降温直至晶体析出。

炸药浓度的在线监测:精确称量 RDX 与 DMSO 于原料罐中,配置出不同浓度下 ($5, 10, 25, 50, 75, 100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的 RDX 溶液。炸药溶液经进样模块驱入流动比色皿中,利用设置在微通道上方的紫外-可见光谱仪对比色皿中流动的流体进行采样,待谱图稳定后记录各浓度下 RDX 的紫外-可见光谱曲线。

溶剂与反溶剂流量比的在线监测:类似地,利用近红外光谱仪采集不同 DMSO 与去离子水流量比下的近红外光谱曲线。其中,内管 DMSO 的流量设置为

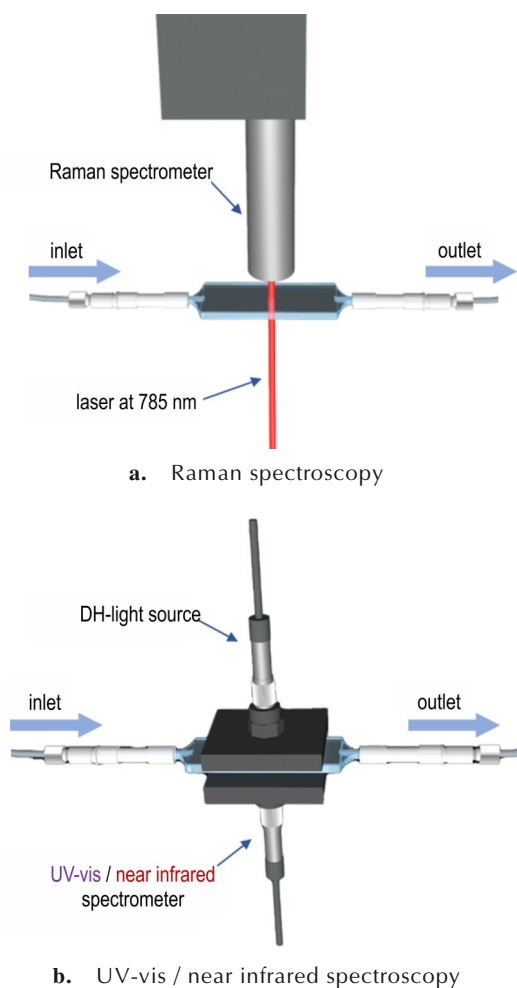


图6 光谱测定过程

Fig.6 Spectral measurement processes

1 mL·min⁻¹, 逐渐增大外管去离子水的流量(1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 mL·min⁻¹与 10 mL·min⁻¹), 同时对比色皿中的流体采样, 即可得到对应流量比下的近红外光谱曲线。

1.3.3 样品制备

为了在 ZS-1 型微流控结晶系统上验证炸药的结晶调控和批量制备的可行性, 本研究选用 DMSO 和去离子水分别作为溶剂和反溶剂, 进行了 RDX 的粒度控制研究, HMX 的粒度与晶型控制研究和 RDX 的批量制备实验。具体实验过程如下: 将炸药溶解于 DMSO 溶液中, 炸药溶液和反溶剂在泵的驱动下流入微通道中, 迅速结晶并形成悬浮液, 收集到的悬浮液经真空抽滤和油浴烘干后可得到炸药物晶体。通过分别控制每路流体的结晶参数, 研究 R 、总流量(Q , 内外管流量之和)以及炸药相浓度(c)对 RDX 粒径的影响规律与作用机制, 实现结晶参数的快速筛选。并且通过调节 R 、

c 和后处理方式, 研究微尺度下 HMX 的转晶规律与粒度变化规律。最后利用该系统进行 RDX 的批量制备实验, 验证其产能及产品质量。

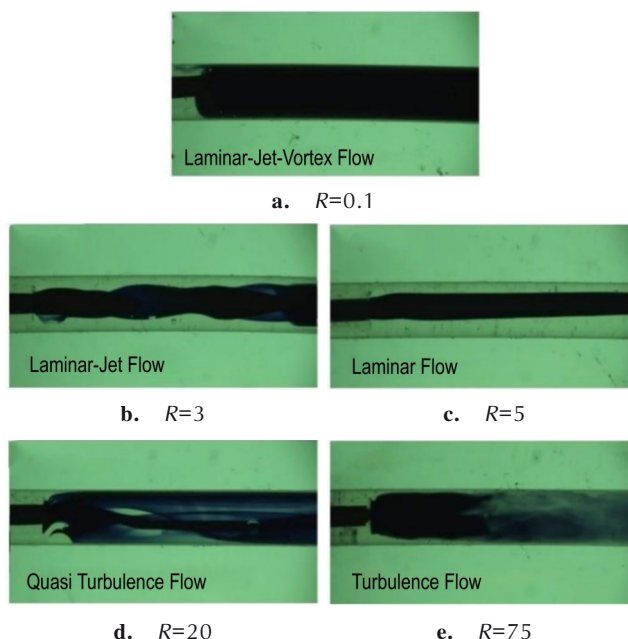
1.4 表征方法

共轴聚焦流的流动状态观测采用 CCD 相机。RDX 与 HMX 样品的表面形貌分析采用 SEM。RDX 与 HMX 样品的粒度与粒径分布采用激光粒度分析仪测定。HMX 样品的晶型分析采用 XRD。RDX 样品的纯度分析采用 HPLC, 测试时称取 RDX 参比样和试样各两份, 每份试样 10 mg, 采用 C18 色谱柱, 流动相为甲醇-水(50:50), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 30 °C, 检测波长 210 nm。

2 结果与讨论

2.1 共轴聚焦式微混合器中流体的流动状态

观察共轴聚焦流在 5 种 R 下(0.1, 3, 5, 20 和 75)的流动状态, 可见到如图 7 所示的 5 种流动模式。图 7 显示, 在共轴聚焦式微混合器中, 当 $R=0.1$ 时, 流体呈现出成层流-涡流状态, 经计算此时的雷诺数 $Re'=12$; 当 $R=3$ 时, 流体处于层流-射流状态, 此时 $Re'=42$; 当 $R=5$ 时, 内外流体保持平行流动, 流体整体处于层流状态, 此时 $Re'=64$; 当 $R=20$ 时, 微通道内部分流体由层流向湍流转变, 形成类湍流状态, 此时 $Re'=223$; 当 $R=75$ 时, 通道内层流被完全破坏, 形成湍流状态, 此时 $Re'=807$ 。

图7 不同 R 下共轴聚焦流的 5 种流动模式Fig.7 Five flow regimes of coaxial flow at different R

由此可见随着微通道中外管流量的增加,混合流体的流动模式逐渐由层流-涡流变为湍流,混合效率也随之提高,说明可通过调节 Re' 和 R 调整微混合器中流体的流动状态,进而改变微通道内晶体的结晶环境。与液滴流形式相比,共轴聚焦流中内外流体的流量不受微通道结构限制,能够在较大流量比范围内(0.1~1000)调控微流体的 Re' 并形成各种结晶环境,利于精确调控炸药晶体的形貌和粒度并研究不同参数条件下的结晶过程。

2.2 ZS-1型微流控结晶系统的在线监测能力验证

2.2.1 HMX-DMSO体系的结晶介稳区

结晶介稳区是超溶解度与溶解度曲线之间的区域。本研究中随着HMX溶液的降温,HMX晶体逐渐析出,此时,由于溶液体系中出现固体颗粒且数量越来

越多,因此采集到的拉曼光谱信号强度逐渐发生变化。随着HMX溶液在流动比色皿内循环,连续采集其拉曼光谱,得到炸药溶液的拉曼光谱曲线随时间的变化趋势(图8a)。由图8a可知,光强在第27.5分钟时刻突然衰减并持续降低,认为此拐点的时刻即为晶核的析出时刻,以此可计算得到降温结晶临界温度,起始溶解温度与该温度的差值即为介稳区宽度。进一步地,绘制出HMX在DMSO溶剂中的介稳区(图8b)。可见,在当前实验条件下,HMX-DMSO体系的介稳区宽度随温度的升高而逐渐变宽。

2.2.2 RDX浓度与溶剂-反溶剂流量比的在线监测

分别采集了不同浓度RDX在DMSO溶剂中的紫外-可见光谱曲线(图9a)与不同DMSO与去离子水流量比下的近红外光谱曲线(图9b)。由紫外-可见光谱

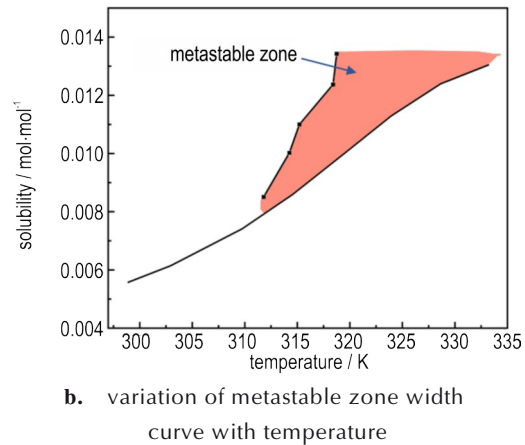
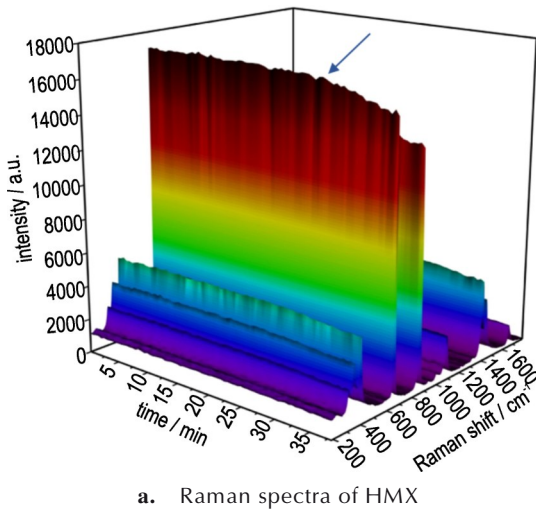


图8 拉曼光谱曲线与介稳区宽度曲线
Fig.8 Raman spectral curve and metastable zone width curve

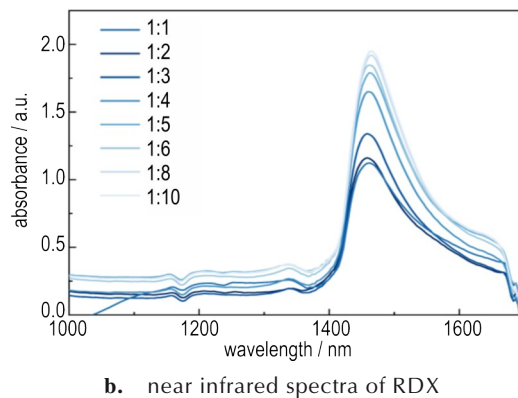
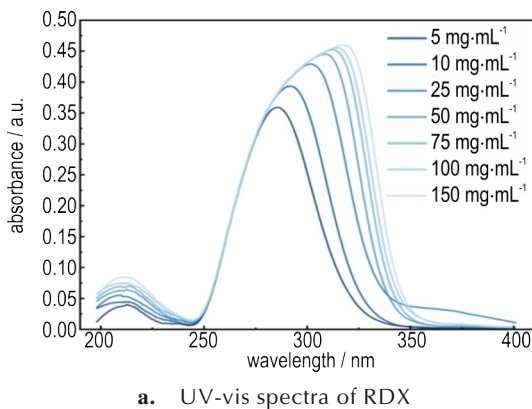


图9 紫外-可见与近红外光谱曲线
Fig.9 Spectral curves of UV-vis spectra and near infrared

曲线可知, RDX在DMSO溶剂中有两个较为明显的特征峰, 分别在211 nm与285 nm处。其中, 211 nm处的峰曲线高度随RDX浓度的增加而升高; 285 nm处的峰曲线随RDX浓度的增加而明显红移。类似地, 由近红外光谱曲线可知, DMSO与去离子水的混合体系在1465 nm处有一个特征峰曲线, 并且高度随着去离子水比例的增大而逐渐升高。

可见, 利用系统的在线监测模块, 可以得到当前环境下RDX浓度和混合体系过饱和度的比对曲线, 并实现结晶过程中浓度与过饱和度变化情况的在线

监测。

2.3 结晶参数对RDX形貌与粒度的影响

2.3.1 流量比对RDX结晶的影响

在溶剂-反溶剂法结晶过程中, R 会影响混合体系的过饱和度, 进而改变晶体的成核与生长速率。为分析 R 对RDX结晶形貌与粒径的影响并获得利于RDX批量制备的结晶参数, 在 c 为 $25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, Q 为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 将 R 分别设置为0.5, 1, 2, 3, 5, 9和19制备RDX, 得到了不同RDX晶体的形貌与粒径如图10~11所示。

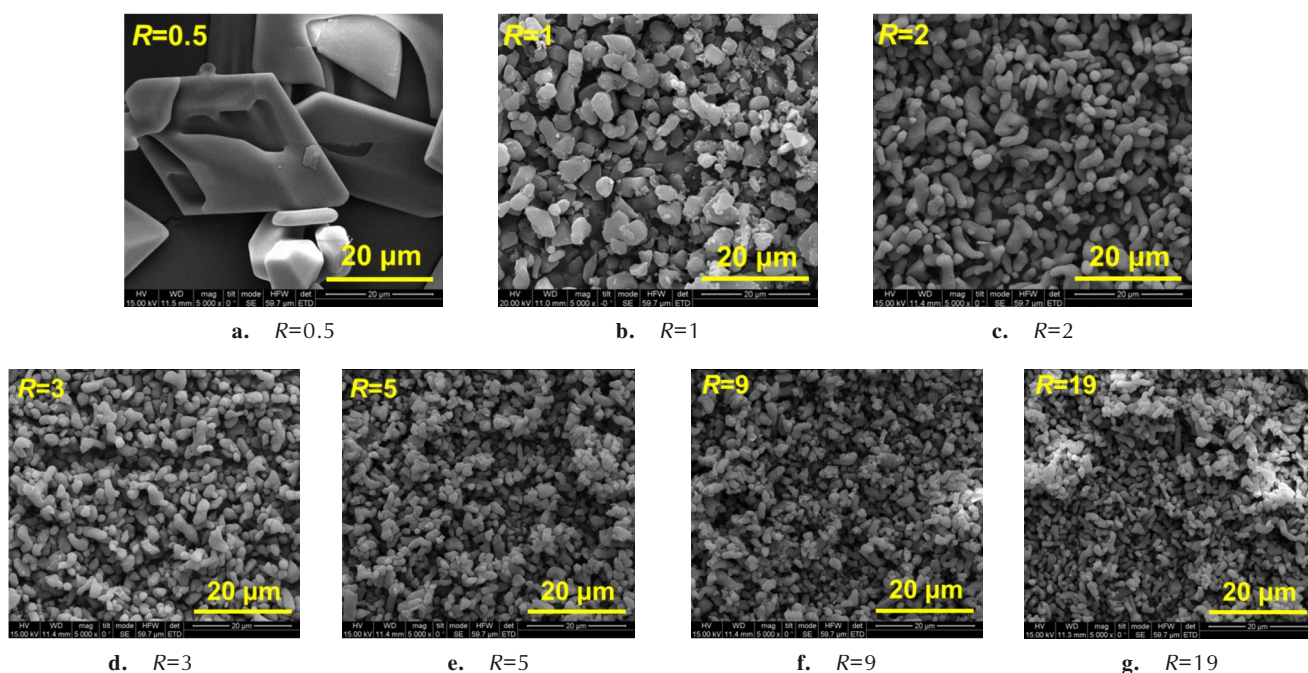
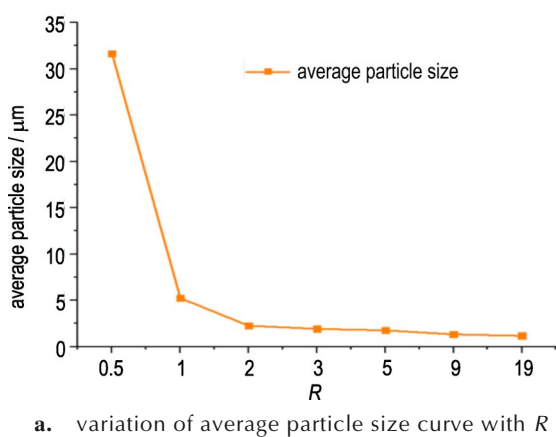
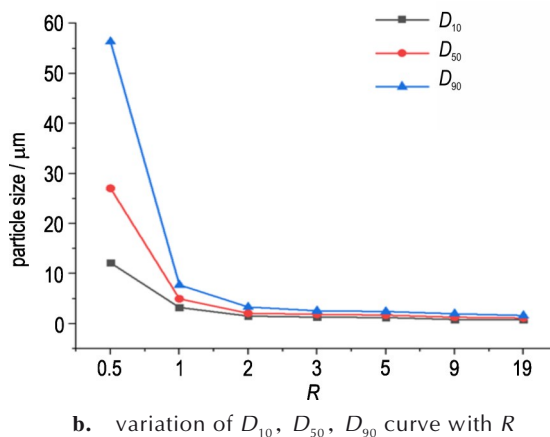


图10 不同 R 下RDX的SEM图

Fig.10 SEM images of RDX at different R (flow rate ratios)



a. variation of average particle size curve with R



b. variation of D_{10} , D_{50} , D_{90} curve with R

图11 不同 R 下RDX的 D_{10} , D_{50} , D_{90} 的变化曲线

Fig.11 Curves of D_{10} , D_{50} , D_{90} of RDX at different R

图 10 显示,当 $R=0.5$ 时,RDX 晶体呈不规则状且内部存在明显缺陷,但当 R 增大到 1 时,RDX 晶体的尺寸明显减小,内部缺陷消失,形状也更趋向于球晶,后续继续增加微通道中反溶剂的比例($2 \leq R \leq 19$)对 RDX 晶体的形貌影响较小,始终呈光滑球状。结合图 11,随着 R 增大,RDX 的粒度逐渐减小,平均粒径从 $31.67 \mu\text{m}$ 缩小到 $1.17 \mu\text{m}$ (图 11a);同时 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 的数值也随着 R 的增大而逐渐趋近(图 11b),说明了 RDX 晶体的 SPAN 数减小,即粒径分布变窄(其中 SPAN 用于描述粒径分布宽度, $\text{SPAN}=(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为一个样品的累计粒度分布数达到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径)。但当 R 增大到 1 以上时,RDX 粒度的下降速率减慢,最终平均粒径趋于 $1 \mu\text{m}$ 。

粒径变小的原因是随着 R 增大,混合体系的过饱和度增加,同时增加的还有 RDX 晶体的成核速率与生长速率,但由于成核指数大于生长指数,成核速率的增速总是大于生长速率,这也使得晶体附近的 RDX 分子更倾向于形成新的晶核,而不是将已有的晶核生长的更大。但当过饱和度增大到一定程度时,过高的过饱

和度导致新生成的 RDX 晶核较小,这些晶核在溶液中迅速生长,使得溶液的过饱和度下降,从而抑制了新晶核的产生,降低了成核速率,但成核速率总体上还是大于生长速率,最终导致 RDX 晶体的粒度趋于平稳。

可见,在共轴聚焦式微混合器中增大 R 有利于减小 RDX 晶体的粒径并改善其形貌,但当 $R \geq 1$ 时,继续增加反溶剂的用量对 RDX 晶体的粒度和形貌影响甚微,并且会带来更多的废液,不利于批量生产,所以后续实验中将 R 设置为 1。

2.3.2 总流量对 RDX 结晶的影响

在共轴聚焦式微混合器中,炸药的粒径分布同时受到分子扩散速率和表面反应速率的影响,而在 R 、 c 和温度等条件均固定的情况下,微流体的表面反应速率保持恒定, Q 对微流体结晶过程的影响主要体现在分子扩散速率上^[21]。为了分析微通道中总流量对 RDX 粒径的影响,本研究将 R 设置为 1, c 设置为 $25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,对不同 Q 下($10, 20, 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)得到的 RDX 样品进行了 SEM 与粒度表征,结果如图 12~13 所示($Q=80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时微通道内只有微量晶体析出)。

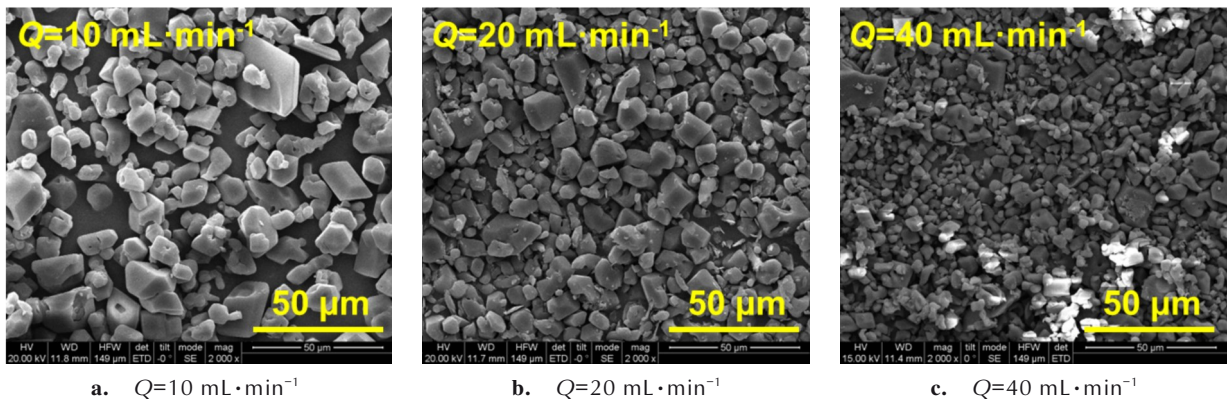


图 12 不同总流量下 RDX 的 SEM 图

Fig.12 SEM images of RDX under different total flow rates

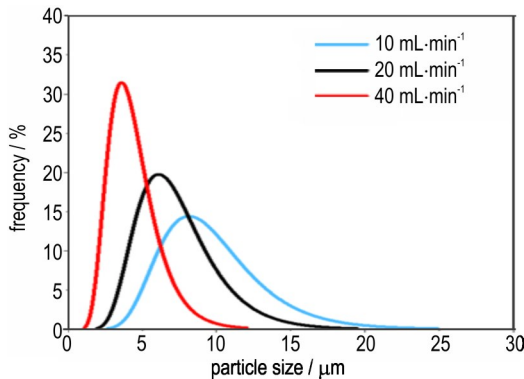


图 13 不同总流量下 RDX 的粒径分布曲线

Fig.13 PSD (particle size distribution) curves of RDX under different total flow rates

图 12~13 显示,随着 Q 从 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,RDX 晶体的形貌未发生明显变化,但粒径的分布范围变窄,平均粒径也由 $9.73 \mu\text{m}$ 缩小到 $4.47 \mu\text{m}$,这一现象表明在此范围内提高 Q 有利于缩小 RDX 晶体的粒径与粒径分布。这是因为当 $Q \leq 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,流速增加使得微通道内的 Re 和混合效率提高,RDX 分子的扩散延迟时间也随之降低,这有利于炸药分子的扩散。较高的分子扩散速率使得规定时间内,晶体能够在微通道内形成更多的接触界面,过饱和度更多地用于新晶核的形成而非原晶体的生长,这导致了 RDX 晶体成核速率的增大和

粒径的缩小。但当 Q 增大到 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 未通过微混合器直接得到含有 RDX 晶体的悬浮液, 说明此条件下溶液与反溶剂的混合程度不够, 这是因为该流速下溶液与反溶剂在微通道中的滞留时间过短, 从而导致微混合器混合效率的降低和 RDX 结晶反应的不完全。

可见 Q 对 RDX 结晶过程的影响主要体现在粒度上, 当 $Q \leq 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 增大 Q 有利于提高微通道

中流体的混合效率并缩小 RDX 晶体的尺寸。

2.3.3 浓度对 RDX 结晶的影响

在微通道中, 溶质浓度会直接影响混合体系的过饱和度, 进而影响炸药的结晶过程。为了探索 c 对 RDX 粒度的影响, 本研究设置 Q 为 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, R 为 5, 进样时将 c 分别设置为 10, 25, 50, 75 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 100 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。图 14 与图 15 为不同浓度条件下 RDX 晶体的 SEM 与粒径分布图。

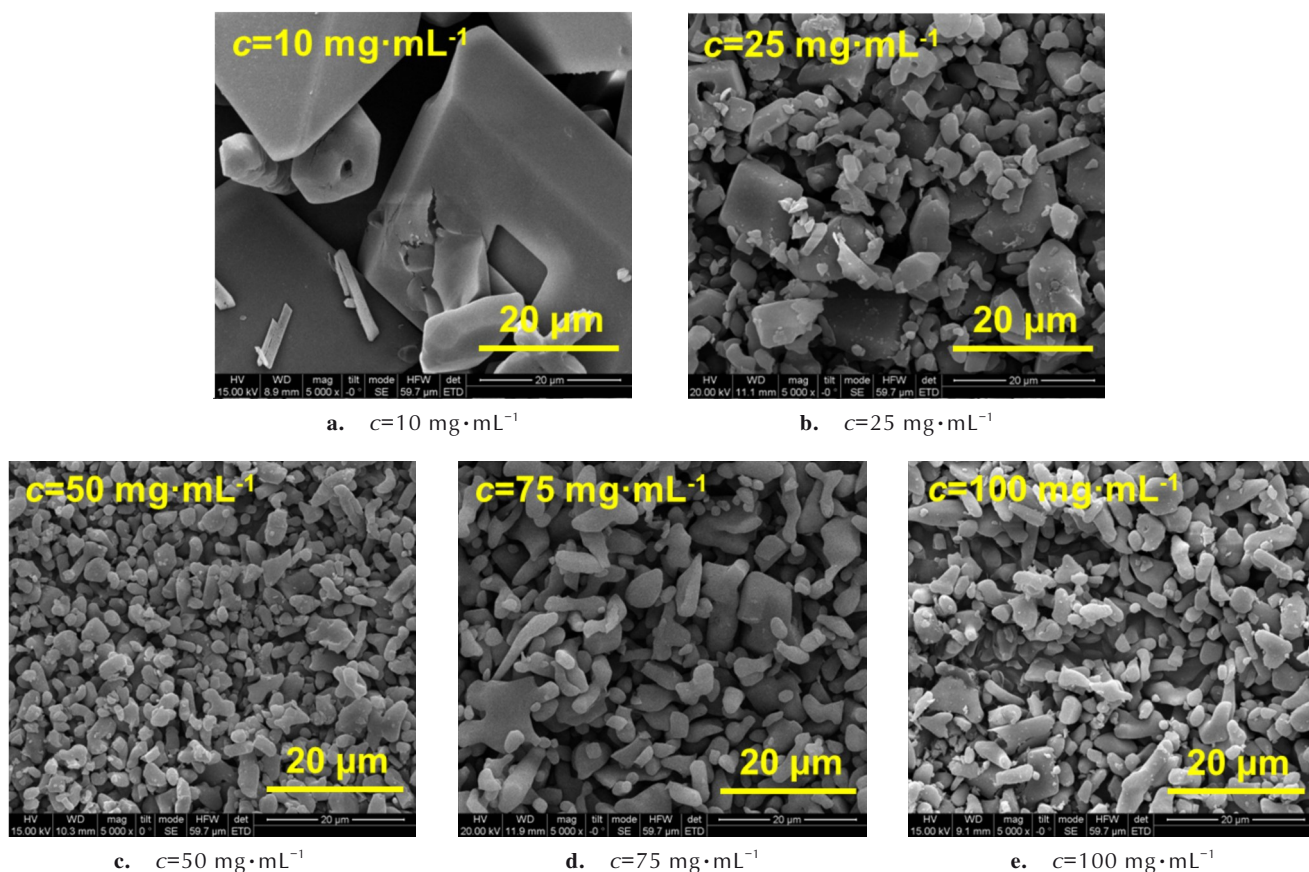


图 14 不同浓度下 RDX 的 SEM 图

Fig.14 SEM images of RDX at different concentrations

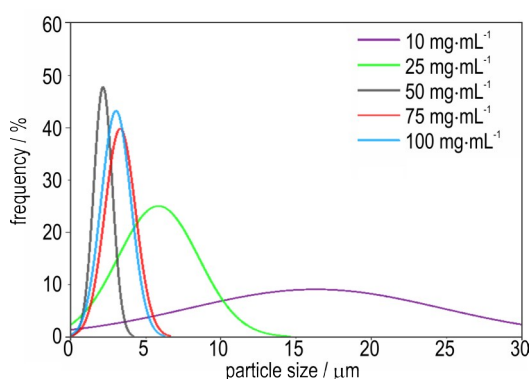


图 15 不同浓度下 RDX 的粒径分布曲线

Fig.15 PSD curves of RDX at different concentrations

由图 14~15 可知, 低浓度下 ($c=10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 制得的 RDX 晶体形状不规则且部分晶体表面存在缺陷; 但随着 c 从 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增大到 $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, RDX 晶体中的大颗粒逐渐消失, 形貌也得到改善, 平均粒径由 $16.29 \mu\text{m}$ 减小到 $2.17 \mu\text{m}$, SPAN 数由 1.14 降低到 0.74, 说明此范围内 RDX 的粒径与粒径分布随 c 增大而逐渐减小; 当 c 增大到 $75 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, RDX 晶体的粒度有变大的趋势, 平均粒径增大到 $3.31 \mu\text{m}$; 随后继续增大 c 到 $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, RDX 晶体的粒度几乎保持不变。

这是因为低浓度下 ($c=10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 混合溶液的过

饱和度较低,结晶过程中的表面反应速率远小于分子扩散速率,晶体的成核速率也慢于生长速率,此时容易得到较大的颗粒和较宽的粒径分布。当 c 从 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 提高到 $50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,微通道内的过饱和度也随之上升,RDX的粒径逐渐减小。而随着 c 从 $50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增大到 $75\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,炸药分子的表面沉淀反应速率依然小于扩散速率,但较高的混合效率同时促进了RDX的成核和生长过程,这是导致其粒径增大的主要原因。当 c 增大到 $100\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,过饱和度的增加使得表面沉淀反应速率进一步提高,但结晶过程中的分子扩散速率保持不变,分子扩散过程成为了晶核生长的限制条件,反应类型也从反应限制型变为扩散限制型,所以继续提升 c 对晶体粒径的影响不大。

可见,随着微通道中RDX溶液的浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增大到 $100\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,其粒径呈先减小后增大的趋势,其中 $c=50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时RDX的粒度最小且形貌最佳,此时平均粒径为 $2.17\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.4 结晶参数对HMX晶型与粒度的影响

HMX存在 α -、 β -、 γ -、 δ -四种晶型,其中 β -HMX在常温常压下最稳定且机械感度最低,是炸药配方中的理想晶型。为了得到形貌规整、窄分布的微米级

β -HMX,本研究参考文献[22]中宏观尺度下的HMX转晶实验,进行了微尺度下HMX的晶型与粒度调控,具体实验条件如表1所示。图16为不同参数条件下得到的HMX样品的XRD图谱。

根据Ostwald相变规则^[23],溶液中发生结晶时,为了使体系的自由能最小化,最先析出的是最接近体系初始状态的热力学亚稳晶型,而非热力学稳定晶型。因此在混合体系中,首先析出的是亚稳晶型 γ -HMX。在溶液介导的作用下, γ -HMX通过亚稳晶型的溶解、稳定晶型的成核与生长完成向 β -HMX的转化。

表1 不同样品的实验条件

Table 1 Experimental conditions of different samples

| sample | $c / \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ | R | post processing operations |
|--------|------------------------------------|-----|--------------------------------|
| 1# | 200 | 2 | stir for 5 min |
| 2# | 200 | 2 | stir for 10 min |
| 3# | 200 | 2 | stir for 15 min |
| 4# | 100 | 1 | suction filtration immediately |
| 5# | 200 | 1 | suction filtration immediately |
| 6# | 300 | 1 | suction filtration immediately |

Note: c is the concentration of HMX. R is the flow rate ratio of anti-solvent to solvent

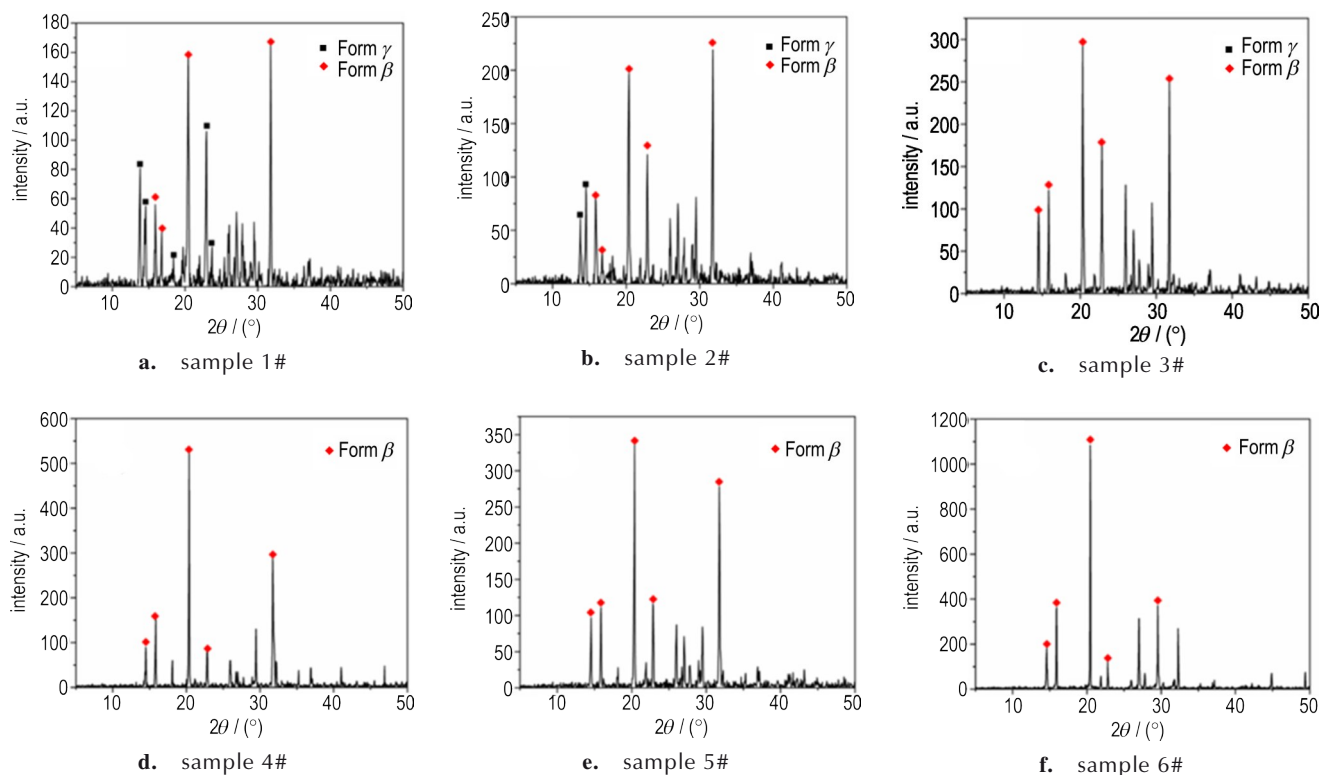


图16 不同样品的XRD图

Fig.16 XRD diagrams of samples

实验结果表明,相较于高流量比体系, $R=1$ 时 HMX 的转晶较为完全。可见在微流控结晶的过程中, R 对溶液介导中亚稳态晶型的溶解和稳定晶型的成核具有较大影响,控制着多晶型的转化效率。这可能是由于当 $R=1$ 时,微通道中溶剂与反溶剂相对均衡,溶质的相态变化处于“结晶-溶解-结晶”的动态平衡,溶剂对晶体各晶面的吸附作用较为均一,使得各晶面均能够稳定生长,从而最终获得稳定的 β -HMX。

对于高流量比体系($R \geq 2$),可通过搅拌等方式完成由 γ -HMX到 β -HMX的转晶过程,然而搅拌时间会影响最终转晶的程度。当搅拌时间较短时(≤ 10 min),悬浮液中的 HMX 晶体转晶不完全,导致样品中存在两种晶型的混杂(样品 1#、样品 2#);而继续延长搅拌时间至 15 min 能够实现 HMX 的完全转晶,最终获得纯度较高的 β -HMX(样品 3#)。

样品 3#~6#均为所需晶型 β -HMX,为了进一步得到样品的粒径与形貌特征,对其进行粒径分析与 SEM

表征,如表 2 与图 17 所示。结果表明,搅拌会影响混合体系中 HMX 晶体的生长环境,使得炸药晶体的粒径变大,粒径分布变宽。同时,随着 c 从 $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增大到 $300 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,其粒径呈增大趋势,表明 c 也会影响体系达到过饱和度的快慢从而影响产品最终形貌,所以保持较低的炸药相浓度有利于获得小粒径的 β -HMX 晶体。

表 2 β -HMX 晶体粒度数据

Table 2 Particle size data of β -HMX crystals

| sample | $D_{10} / \mu\text{m}$ | $D_{50} / \mu\text{m}$ | $D_{90} / \mu\text{m}$ | SPAN |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 3# | 9.935 | 14.28 | 32.23 | 1.561 |
| 4# | 3.727 | 5.298 | 13.26 | 1.799 |
| 5# | 7.180 | 10.42 | 18.75 | 1.110 |
| 6# | 12.78 | 18.57 | 50.45 | 2.027 |

Note: $D_{10(50,90)}$ is the corresponding particle size of a sample when its cumulative particle size distribution percentage reaches 10% (50%, 90%). SPAN is used to describe the width of particle size distribution, $\text{SPAN} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$.

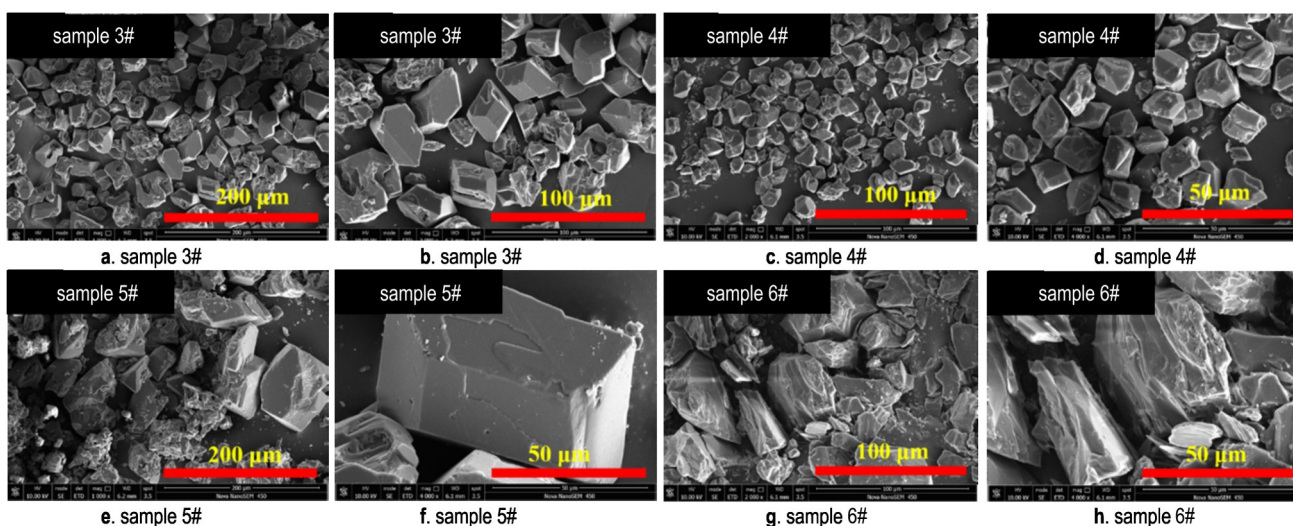


图 17 β -HMX 晶体的 SEM 图

Fig.17 SEM images of β -HMX crystals

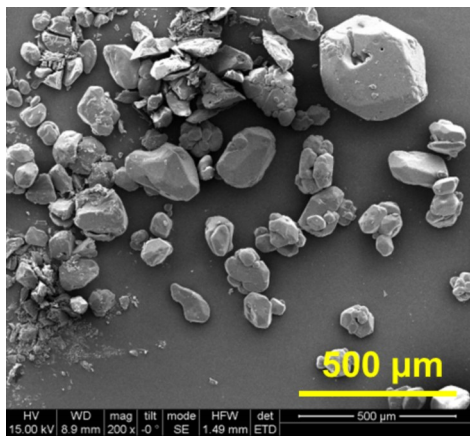
2.5 ZS-1 型微流控结晶系统的性能验证

结合 2.3 对 RDX 粒度变化规律与结晶参数的探索,利用 ZS-1 型微流控结晶系统进行了 RDX 的批量制备实验,并验证其产能及产品质量。综合考虑生产效率、产品质量和废液处理,选择工艺参数为: $c=50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $Q=20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $R=1:1$ 。图 18 和图 19 分别为重结晶前后 RDX 的 SEM 与粒径分析结果。

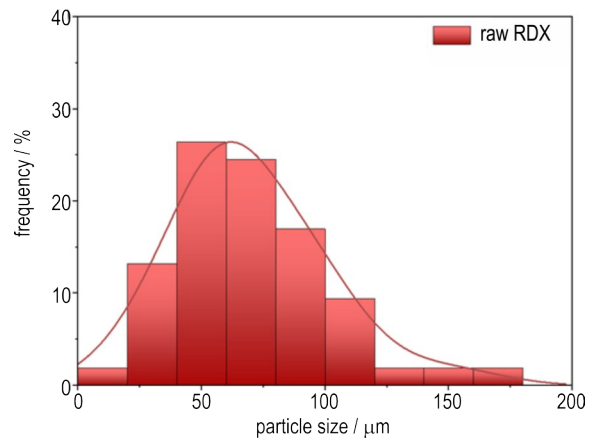
通过对比发现,原料 RDX 的粒径范围为 $13.2 \sim 318.5 \mu\text{m}$,粒度较大且粒径分布较宽;而经微尺度调控后,RDX 样品的粒径范围缩小为 $1.5 \sim 8.8 \mu\text{m}$,其中

D_{50} 与 SPAN 数分别为 $3.35 \mu\text{m}$ 和 0.956 ,晶体表面也变得更加光滑。产能方面,该制备条件下 RDX 的产量为 $207.7 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$,收率为 86.5% 。

为了测定重结晶后 RDX 产品的纯度以及溶剂残余量,使用高效液相色谱法对其进行了纯度分析。记录色谱图及峰面积,利用峰面积归一化法进行 RDX 的纯度测定,结果如图 20 所示。最终两次测得 RDX 的相对含量分别为 99.85% 与 99.75% ,溶剂 DMSO 残余量分别为 0.10% 与 0.14% 。可见,经 ZS-1 型微流控结晶系统细化后的 RDX 也具有较高的纯度与较低的溶剂残余量。



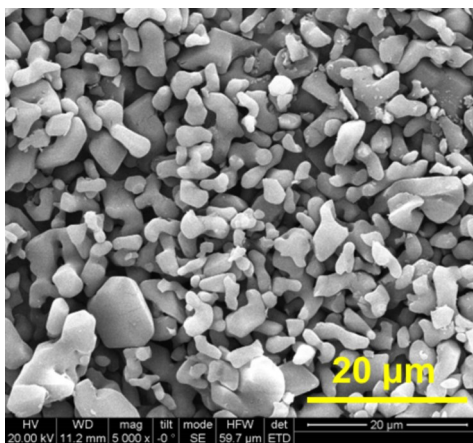
a. SEM image of raw RDX



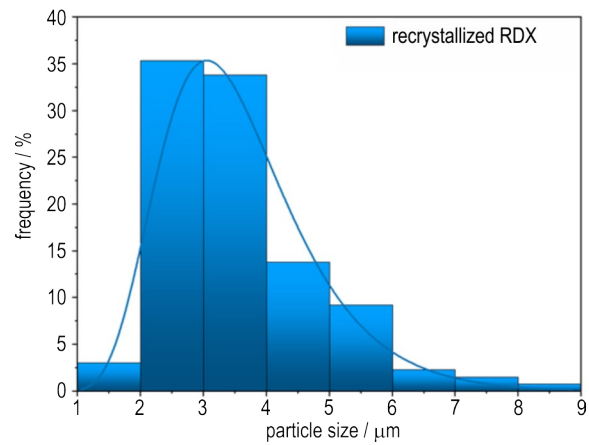
b. PSD curve of raw RDX

图 18 原料 RDX 的 SEM 图与粒径分析结果

Fig.18 SEM and particle size analysis results of raw RDX



a. SEM image of recrystallized RDX



b. PSD curve of recrystallized RDX

图 19 重结晶后 RDX 的 SEM 图与粒径分析结果

Fig.19 SEM and particle size analysis results of recrystallized RDX

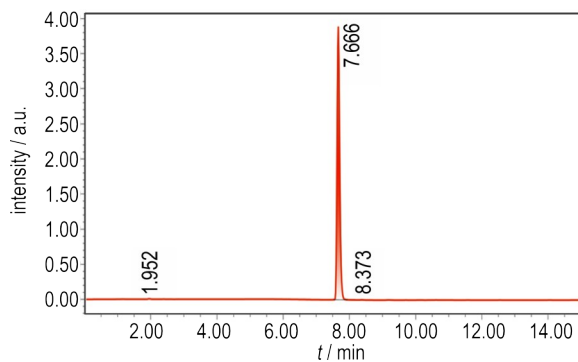


图 20 重结晶后 RDX 的 HPLC 图

Fig.20 HPLC diagram of recrystallized RDX

以上结果表明 ZS-1 型微流控结晶系统能够明显改善炸药晶体的形貌与粒度,得到窄分布的微米级 RDX,并且具备批量制备能力。同时,由于共轴聚焦式微反应器的泛用性,该系统也可用于其他含能材料的

合成与制备,并且能满足人机隔离与安全连续可控的需求,有一定的推广价值。

3 结论

本研究构建了 ZS-1 型微流控结晶系统,利用该系统探索了炸药结晶过程的在线监测,实现了 RDX 和 HMX 的结晶调控与结晶参数的高通量筛选,并以 RDX 为例,验证了微尺度下高品质炸药批量制备的可行性。得到结论如下:

(1) 利用系统的在线监测模块,绘制出了 HMX 在 DMSO 中的介稳区,并实现了 RDX 浓度与过饱和度变化情况的在线监测。

(2) 对于微米级 RDX,其粒径和 SPAN 数会随着流量比的增大而减小,但粒径的减小幅度逐步降低,最终

趋近于 $1\ \mu\text{m}$; 总流量小于 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 微通道内总流量的增大会导致 RDX 粒度和粒径分布逐渐减小; 随着浓度的增大, RDX 晶体的粒径呈现先减小后增大的变化趋势, 其中浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时平均粒径最小, 为 $2.17\ \mu\text{m}$ 。

(3) 对于微米级 HMX, 通过调控两相流量比可以实现微尺度下的晶型转换。当 $R=2$ 时首先析出 γ -HMX, 经连续搅拌可以完成转晶; 而当 $R=1$ 时经抽滤可以直接得到纯度较高的 β -HMX, 不同实验条件下得到的 β -HMX 样品平均粒径在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$, 其中浓度较低时有利于获得小粒径的 β -HMX 晶体。

(4) 经验证, 本研究构建的 ZS-1 型微流控结晶系统在保持反应器微尺度的同时, 可以批量制备并得到 $D_{50}=3.35\ \mu\text{m}$, SPAN 数为 0.956, 平均纯度为 99.80% 的 RDX 样品, 且单台设备的产量可达每小时百克量级。

参考文献:

- [1] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874-888.
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [2] AN C, XU S, ZHANG Y, et al. Nano-HNS particles: mechanochemical preparation and properties investigation [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018 (Pt. 2): 9436089-1-9436089-7.
- [3] CHEN T, JIANG W, DU P, et al. Facile preparation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane/glycidylazide polymer energetic nanocomposites with enhanced thermolysis activity and low impact sensitivity[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(10): 5957-5965.
- [4] YANG Z, GONG F, HE G, et al. Perfect energetic crystals with improved performances obtained by thermally metastable interfacial self-assembly of corresponding nanocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1657-1665.
- [5] 刘杰, 李凤生. 微纳米含能材料科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
LIU Jie, LI Feng-sheng. Science and technology of micro/nano energetic materials[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [6] 任慧, 焦清介. 微纳米含能材料[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015.
REN Hui, JIAO Qing-jie. Micron-nanometer energetic materials[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [7] 曾贵玉, 聂福德. 微纳米含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de. Micro/nano energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [8] 骆广生, 吕阳成, 王凯. 微化工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020: 64-65.
LUO Guang-sheng, LÜ Yang-cheng, WANG Kai. Micro chemical engineering and technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020: 64-65.
- [9] CHOW A W. Lab-on-Chip: Opportunities for chemical engineering [J]. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 2002, 48(8): 1590.
- [10] LIU Y, JIANG X. Why microfluidics? Merits and trends in chemical synthesis[J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17(23): 3960-3978.
- [11] REYES D R, IOSSIFIDIS D, AUROUX P A, et al. Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology [J]. *Analytical chemistry*, 2002, 74(12): 2623-2636.
- [12] MARK D, HAEBERLE S, ROTH G, et al. Microfluidic lab-on-a-chip platforms: Requirements, characteristics and applications [J]. *Microfluidics based microsystems: fundamentals and applications*, 2010: 305-376.
- [13] ZHAO S, WU J, ZHU P, et al. Microfluidic platform for preparation and screening of narrow size-distributed nanoscale explosives and supermixed composite explosives [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (39): 13191-13204.
- [14] ZHAO S, YAN F, ZHU P, et al. Micro-segmented flow technology applied for synthesis and shape control of lead styphnate micro-particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(3): 286-293.
- [15] 朱朋, 赵双飞, 沈瑞琪, 等. 一种基于被动式微混合器的纳米炸药制备系统及方法: CN110330393B[P], 2021.
ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, SHEN Rui-qi, et al. A preparation system and method of nano explosives based on passive micromixer: CN110330393B[P], 2021.
- [16] 朱朋, 石锦宇, 沈瑞琪, 等. 一种基于主动式微混合器的炸药连续制备系统及方法: CN112047791B[P], 2022.
ZHU Peng, SHI Jin-yu, SHEN Rui-qi, et al. A continuous explosives preparation system and method based on active micromixer: CN112047791B[P], 2022.
- [17] WU J W, XIA H M, ZHANG Y Y, et al. An efficient micromixer combining oscillatory flow and divergent circular chambers [J]. *Microsystem Technologies*, 2019, 25: 2741-2750.
- [18] SHI J, ZHU P, ZHAO S, et al. Microfluidic strategy for rapid and high-quality control of crystal morphology of explosives [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(6): 1093-1103.
- [19] 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): 511-526.
SHI Jin-yu, ZHU Peng, SHEN Rui-qi. Reviews on the structure and morphology control of explosives based on microfluidic technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 511-526.
- [20] 朱朋, 石锦宇, 沈瑞琪, 等. 基于共轴聚焦微混合器的微纳米炸药制备系统及方法: CN113694782B[P], 2023.
ZHU Peng, SHI Jin-yu, SHEN Rui-qi, et al. Preparation system and method of micro/nano explosive based on coaxial focusing micromixer: CN113694782B[P], 2023.
- [21] 赵双飞. 典型窄分布炸药的微流控制备方法与晶形调控研究 [D]. 2020, 南京理工大学.
ZHAO Shuang-fei. Study on preparation and shape control of typical explosives with narrow size distribution by microfluidics [D]. 2020. Nanjing University of Science and Technology.
- [22] 徐帅, 安崇伟, 叶宝云, 等. HMX 重结晶过程中的晶型析出与转变研究 [J]. 火工品, 2019, (1): 46-49.

XU Shuai, AN Chong-wei, YE Bao-yun, et al. Study on the crystal and conversion of HMX in the process of recrystallization[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2019, (1): 46-49.

[23] OSTWALD W. Studien über die bildung und umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: übersättigung und überkaltung[J]. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1897, 22(1): 289-330.

Preparation of Narrow Size-distributed Micron Nitroamine Explosives by Microfluidic Crystallization System

XIA Hao-xuan^{1,2}, SHI Jin-yu³, LIU Jin-bo^{1,2}, ZHOU Xing-yi^{1,2}, FEI Yi-peng^{1,2}, Ning-Jue-yong^{1,2}, LIU Li^{1,2}, ZHU Peng^{1,2}, SHEN Rui-qi^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Nano-Micro Energetic Devices, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210094, China; 3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To achieve the crystallization regulation and batch production of explosives at the safety-critical scale, the ZS-1 microfluidic crystallization system was established based on the microfluidic technology. The experiments were carried out with DMSO as the solvent and deionized water as the anti-solvent. By changing the crystallization process parameters such as the two-phase flow rate ratio, explosive concentration and total flow rate, the particle size control of RDX and the polymorphic transformation of HMX at the microscale was studied, and high-throughput screening of crystallization parameters was explored. Batch preparation experiment of micron RDX was carried out on the ZS-1 microfluidic system. The results show that the average particle size of RDX is deduced by 22.2 times after recrystallization. Specifically, the D_{50} of RDX samples is 3.35 μm , the SPAN number is 0.956 and the purity is 99.80%, and the hourly output of single system reaches 207.7 g. The ZS-1 microfluidic crystallization system verifies the feasibility of batch preparation of narrow size-distributed micron explosives at the microscale.

Key words: microfluidic; nitramine explosives; recrystallization; flexible manufacturing

CLC number: TJ5

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023276

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No.22075145)

(责编:高毅)