

文章编号: 1006-9941(2017)09-0717-05

## 微流控技术制备球形发射药及其表征

刘换敏<sup>1</sup>, 李兆乾<sup>1</sup>, 王彦君<sup>2</sup>, 董朝阳<sup>2</sup>, 裴重华<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003)

**摘要:** 利用微流控技术, 采用 T 型微通道装置, 以水为连续相, 以硝化棉的乙酸乙酯溶液为分散相, 制备球形发射药。研究了连续相和分散相的流速比以及分散相的溶棉比对发射药成球效果的影响。结果表明: 固定溶棉比(溶剂与硝化棉的质量比)为 50 : 2.5, 连续相流速( $Q_c$ )为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 分散相流速( $Q_d$ )在  $30 \sim 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 所得液滴均匀稳定, 且随着分散相流速增大, 所得球形药的粒径从  $270 \mu\text{m}$  增大至  $306 \mu\text{m}$ ; 固定水油两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 溶棉比在  $50 : 2.0 \sim 50 : 3.0$ , 分散相溶棉比越小, 所得球形药的粒径越大, 其粒径从  $250 \mu\text{m}$  增大到  $350 \mu\text{m}$ 。扫描电子显微镜(SEM)结果表明, 利用微流控技术制得硝化棉球形药表现形貌规整, 粒径分布窄, 单分散性好。

**关键词:** 微流控技术; 球形发射药; 流速比; 溶棉比; 单分散性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.003

## 1 引言

球形发射药因其装填密度高、流散性好、易于钝感、易损性低而应用于小口径轻武器。球形发射药的传统制备工艺主要有内溶法<sup>[1-2]</sup>和外溶法<sup>[3]</sup>。内溶法制球是在加热和搅拌条件下, 利用界面张力直接成球形液滴, 液滴固化得到微球, 所得球形药的尺寸分布宽, 废药率高, 增加了生产成本<sup>[1-2]</sup>。为提高微球内部孔结构的均匀性, 王萍等<sup>[4]</sup>对溶剂蒸馏制备硝化棉基球形药后期溶剂驱除方式进行了改进, 由升温蒸馏改为水溶液常温浸析, 所得产物球形度较高, 表面光滑, 粒径集中在  $20 \mu\text{m}$ 。外溶法成球工艺所用溶剂少, 但所得球形药的结构和成分不均匀、燃烧规律性差, 影响弹道性能的稳定性, 且大多需要经过挤出造粒等工序, 工序复杂, 生产周期长<sup>[3]</sup>。因此为了降低弹道性能的偏差, 通过精密制造获得粒径均一、大小可控、组织结构均匀的球形发射药非常关键, 微流控技术的问世为此提供了契机, 该技术制备出的微球单分散性好、粒径

均一、成分和形态可控<sup>[5]</sup>。作为一种制备微球及其他微型颗粒的新兴技术, 其装置操作简单, 溶剂用量少, 反应时间短, 易于精确控制, 在液滴微反应器<sup>[6-7]</sup>、临床诊断<sup>[8]</sup>、药物运输和释放<sup>[9-10]</sup>、细胞分析<sup>[11-12]</sup>等领域应用广泛。目前, 利用微流控技术已可制备包括聚合物材料在内的多种材料的微球。因此本研究拟通过微流控技术来制备球形发射药。

微流控技术的关键在于其芯片结构, 常用的芯片微通道的几何结构有: T 型微通道<sup>[13]</sup>(T-junction), 流动聚焦型<sup>[14]</sup>(Flow focusing)和共轴聚焦型<sup>[15]</sup>(Co-flow)和台阶式微通道<sup>[16]</sup>(Terrace)。由于 T 型结构是最简单和最早用于研究微液滴形成条件的微通道结构, 相对于其他通道结构研究较成熟, 故本研究采用 T 型微通道装置制备球形发射药。在微流控芯片中, 流体流动呈层流状态, 生成液滴大小主要取决于两相流速比和分散相的溶棉比(溶剂与硝化棉的质量比, 简称 S/N), 水相与油相流速比对微球表现形貌、粒径大小的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: 乙酸乙酯, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所; D 级硝化棉(NC), 工业级, 泸州北方化学工业有限公司。

收稿日期: 2017-02-13; 修回日期: 2017-03-10

基金项目: 新型结构含能材料四川省省属高校科研创新团队(15TD0014)

作者简介: 刘换敏(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事球形发射药成型工艺的研究。e-mail: 978204071@qq.com

通信联系人: 裴重华(1968-), 男, 教授, 主要从事含能材料及仿生结构的研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

主要仪器: 30 mL 注射器, 河南曙光健士医疗器械集团股份有限公司; 数字控制注射泵 (LSP02-1B), 保定兰格恒流泵有限公司; 日立公司 TM-1000 扫描电子显微镜; 北京中科科仪有限公司 SBC-12 小型离子溅射仪; 马尔文 2000 激光粒度分析仪。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 微流控芯片的制备

取 1 片载玻片, 在载玻片上制作 T 型通道; 分散相通道、连续相通道、输出通道分别采用内径为 300, 500, 800  $\mu\text{m}$  的塑料管; 将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 预聚体和固化剂按一定质量比混合均匀; 把混合均匀的 PDMS 浇铸到组合好的载玻片上; 将浇铸好的载玻片在室温条件下静置 4 h, 待混合胶状物中没有明显的小气泡时, 在 60  $^{\circ}\text{C}$  条件下加热固化。固化成型后, 取出模塑用管路, 形成简易的 T 型通道。

### 2.2.2 球形发射药的制备

实验采用的是 T 型微通道装置, 如图 1 所示。装置的输入端有两相: 分散相 (dispersed phase) 和连续相 (continuous phase), 分散相为 NC 的乙酸乙酯溶液, 即油相, 连续相为水, 即水相, 该两相分别由两台实验室注射泵控制。首先启动控制连续相的注射泵, 将注射器中的连续相溶液推入到微流控主通道内。同时启动控制分散相的注射泵, 将注射器中的乙酸乙酯溶液推入到微流控芯片的油相输入通道, 直至末端。两相溶液在分散相输入通道末端汇合, 形成油-水界面, 油相末端液体受到油-水界面张力和水相剪切力的共同作用。水相提供均匀的剪切力促使油相液体脱离输入管末端, 形成独立的 NC 液滴, 而两相的界面张力有助于 NC 液滴保持球形, 以维持 NC 液滴内部的稳定性。随着注射泵不断推进, 形成的 NC 液滴随着连续相不断前进, NC 液滴在前进的过程中, 在界面张力的作用下, 趋于球形, 同时, NC 液滴也逐渐固化, 待液滴固化 9 ~ 15 min, 沉积到收集装置底部。待液滴固化

沉积完全, 去除上部溶液及杂质, 得到的底部固体颗粒即为目标产物。整个实验过程在常温下进行。

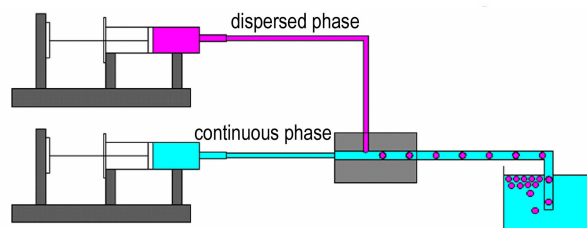


图 1 微流控技术制备微球的装置示意图

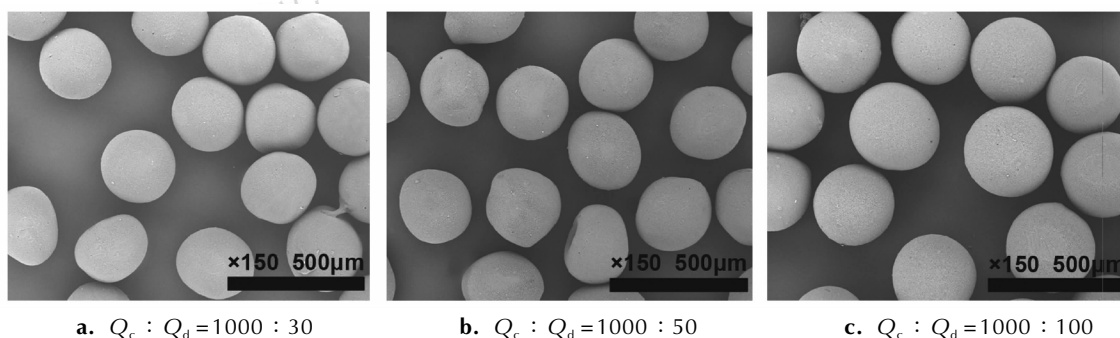
Fig. 1 Schematic of microfluidic device for preparing microspheres

## 3 结果与讨论

### 3.1 两相流速比对微球的影响

固定溶棉比为 50 : 2.5, 连续相流速 ( $Q_c$ ) 为 1000  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 分散相流速 ( $Q_d$ ) 依次设定为 30, 50, 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分别在这三种条件下利用微流控装置制备球形发射药, 在实验过程中观察到, 制得的液滴以滴流<sup>[17]</sup>方式生成且均匀稳定; 当分散相流速提高到 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  以上时, 由于连续相对分散相的挤压和剪切作用减小, 此时液滴脱离分散相变得困难, 液滴生成方式由滴流转变为射流<sup>[17]</sup>, 射流状态下生成的液滴不稳定。对所得样品进行 SEM 测试, 观察不同流速比条件下的球形药形貌特征, 如图 2 所示。从图 2 中观察到所得球形药的单分散性很好, 且随着分散相流速增大, 球形药的粒径也随之增大, 其粒径从 270  $\mu\text{m}$  增大至 306  $\mu\text{m}$ 。

分析图 2 中不同流速比制备的硝化棉球形药, 结果显示溶棉比为 50 : 2.5, 两相相流速比为 1000  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  : 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 制得的硝化棉球形药的效果最好。故对该条件下制备的硝化棉球形药及其内部结构进行 SEM 测试, 结果如图 3 所示。从



a.  $Q_c : Q_d = 1000 : 30$

b.  $Q_c : Q_d = 1000 : 50$

c.  $Q_c : Q_d = 1000 : 100$

图 2 不同流速比下制得的硝化棉球形药的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of nitrocellulose spheres at different flow rate ratios

图3中观察到硝化棉球形药的表面气孔很小、比较光滑,而且其内部结构比较密实、组织结构均匀。

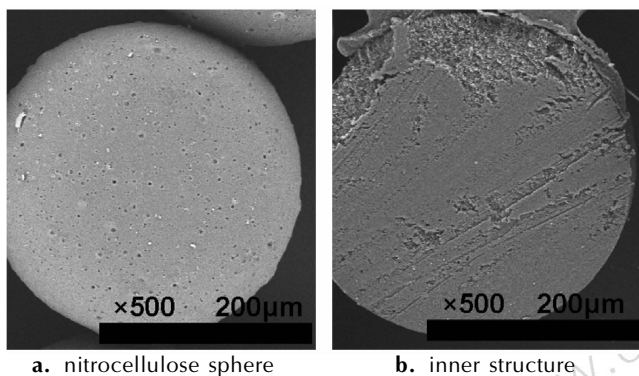


图3 硝化棉球形药及内部结构的 SEM 图

Fig.3 SEM images of nitrocellulose sphere and inner structure

采用激光粒度分析仪对溶棉比为 50 : 2.5, 两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  时所得硝化棉球形药进行粒径测试,测得的粒度分布如图4所示。激光粒度仪可测量的粒度范围为  $0.02 \sim 2000 \mu\text{m}$ ,在测试大颗粒(大于  $100 \mu\text{m}$ )时会存在一定的系统误差,但测得的中位径仍具有一定的参考性,由此可以定性分析粒径的大小及其分布状况。测试结果显示,硝化棉球形药单分散性好,球形药的粒径集中在约  $306 \mu\text{m}$  处。

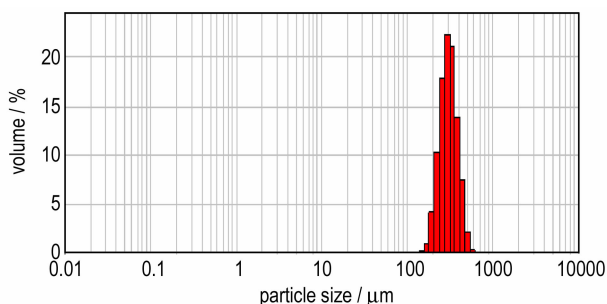


图4 硝化棉球形药粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of nitrocellulose spheres

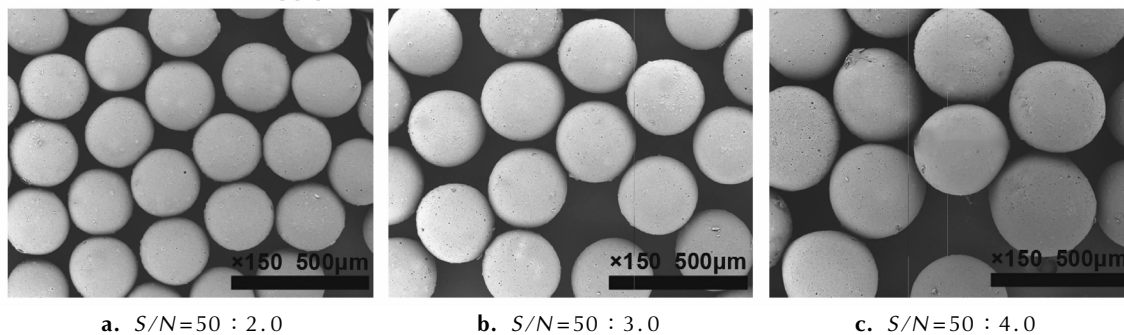


图5 不同溶棉比下制得的硝化棉球形药的 SEM 图

Fig.5 SEM images of nitrocellulose spheres at different S/N

### 3.2 溶棉比 ( $S/N$ ) 对球形药粒径的影响

固定分散相和连续相的流速比,通过调节分散相的溶棉比制备出了不同粒径的硝化棉球形药。连续相和分散相均用 30 mL 注射器盛装,控制水油两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。连续相组分固定不变,随着溶棉比的增大,所得球形药的粒径减小。本实验制备出的球形发射药粒径集中在  $250 \sim 350 \mu\text{m}$  之间,并且其表观形貌规整,粒径分布窄,单分散性好(图5)。固定分散相和连续相的流速,溶棉比 ( $S/N$ ) 为 50 : 3.0 时,可以制备出粒径为  $350 \mu\text{m}$  左右的硝化棉球形药;溶棉比为 50 : 2.0 时,制备出的硝化棉球形药粒径约  $250 \mu\text{m}$ 。固定两相流速比,在微通道尺寸固定不变时,溶棉比为 50 : 3.0 ~ 50 : 2.0 范围内呈滴流状生成液滴,此时液滴均匀,固化得到的球形药粒径分布窄,且溶棉比越小,所得球形药粒径越大;当溶棉比在 50 : 3.0 以下时,在剪切力的作用下,液滴较难脱离分散相,液滴以射流状生成,此时所得液滴均匀性差,固化得到的球形药表面略粗糙、粒径分布宽。因此,在一定范围内通过调节分散相的溶棉比可控制硝化棉球形药的粒径。

### 3.3 溶棉比 ( $S/N$ ) 对球形药堆积密度 ( $\rho_b$ ) 的影响

固定连续相和分散相的流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,连续相组分固定不变,通过调节分散相的溶棉比制备出了不同粒径的硝化棉球形药。测试不同溶棉比下制得的球形硝化棉的堆积密度,溶棉比为 50 : 2.0, 50 : 2.5, 50 : 3.0, 50 : 3.5, 50 : 4.0 时,其密度依次为 0.77, 0.80, 0.81, 0.80,  $0.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。溶棉比为 50 : 2.5 ~ 50 : 3.5 时,硝化棉球形药的堆积密度呈上升趋势,是因为此时,球形药粒径变化不大,约  $200 \mu\text{m}$ ,如图5a与图5b所示。此时,随分散相中硝化棉含量增多,球形药密度随之增大;而当溶棉比为 50 : 4.0 时,球形药粒径增大,达  $350 \mu\text{m}$ ,如图5c所示,此时球体堆积时,相互之间的

空隙增大,导致堆积密度下降。因此,分散相的溶棉比为 50 : 2.5 ~ 50 : 3.5 时可制得较高堆积密度的硝化棉球形药。

## 4 结 论

(1) 利用 T 型微通道装置精确控制液滴的生成,成功地制备了单分散性好的百微米级球形发射药,且所得球形药的表观形貌规整,粒径分布窄,单分散性好。

(2) 固定连续相流速为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在微通道尺寸固定不变,两相的驱动压力接近时,分散相流速和分散相的溶棉比影响球形药大小。水油两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,溶棉比为 50 : 3.0 时,液滴生成高度分散、均一稳定,且固化所得的球形发射药粒径最大且分散性好、粒径均一、球形度高。固定分散相溶棉比为 50 : 2.5,分散相流速由  $30 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  增大到  $100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  过程中,所得微球的粒径从  $270 \mu\text{m}$  增大至  $306 \mu\text{m}$ ,微球外观形貌由不规则逐渐变得规则均匀;固定水油两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,溶棉比从 50 : 3.0 增大到 50 : 2.0,微球粒径从  $350 \mu\text{m}$  减小到  $250 \mu\text{m}$ ,微球表观形貌光滑。

(3) 水油两相流速比为  $1000 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} : 100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,溶棉比在 50 : 2.5 ~ 50 : 3.5 时,生成的液滴高度分散、均一稳定,且所得的球形发射药的堆积密度在溶棉比为 50 : 3.0 时最高。故在微通道尺寸固定不变时,获得高密度、粒径均一、单分散性好的球形药的最佳溶棉比为 50 : 3.0。

### 参考文献:

- [1] Cox C D, Liggett T. Spherical production of small particle nitrocellulose: US, US3671515[P]. 1972.
- [2] Fung K F. High productivity spheroid nitrocellulose: US, US5144020[P]. 1992.
- [3] Ohtate E, Higuchi A. Nitrocellulose composition and process for producing the same: US, US4460411[P]. 1984.
- [4] 王萍, 张磊, 蔺向阳, 等. 溶剂浸析法制备硝化棉基微孔球形药[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1107-1110.  
WANG Ping, ZHANG Lei, LIN Xiang-yang, et al. Preparation of nitrocellulose-based micro-pores spherical powder by solvent leaching method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(11): 1107-1110.
- [5] 林炳承. 纳米科学与技术: 微纳流控芯片实验室[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2015: 153-182.  
LIN Bing-cheng. *Nanoscience and Nanotechnology: Lab on a Microfluidic Chip*[M]. The First Edition. Beijing: Science Press, 2015: 153-182.
- [6] Xu J, Xu X, Zhao H, et al. Microfluidic preparation of chitosan microspheres with enhanced adsorption performance of copper (II)[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 183(13): 201-210.
- [7] Zamoramora V, Velasco D, Hernández R, et al. Chitosan/agarose hydrogels: cooperative properties and microfluidic preparation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111(1): 348-355.
- [8] Wei X, Tian T, Jia S, et al. Target-responsive DNA hydrogel mediated "stop-flow" microfluidic paper-based analytic device for rapid, portable and visual detection of multiple targets[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(8): 4275-4282.
- [9] Pessi J, Santos H A, Miroshnyk I, et al. Microfluidics-assisted engineering of polymeric microcapsules with high encapsulation efficiency for protein drug delivery[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 472(1-2): 82-87.
- [10] Kong F, Zhang X, Hai M. Microfluidics fabrication of monodisperse biocompatible phospholipid vesicles for encapsulation and delivery of hydrophilic drug or active compound[J]. *Langmuir*, 2014, 30(13): 3905-3912.
- [11] Gao D, Wei H, Guo G S, et al. Microfluidic cell culture and metabolism detection with electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(13): 5679-5685.
- [12] Wang B L, Ghaderi A, Zhou H, et al. Microfluidic high-throughput culturing of single cells for selection based on extracellular metabolite production or consumption[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(5): 473-478.
- [13] Janhn A, Reiner J E, Vreeland W N, et al. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(6): 925-934.
- [14] Zhang S, Yun J, Shen S, et al. Formation of solid lipid nanoparticles in a microchannel system with a cross-shaped junction[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(23): 5600-5605.
- [15] Baroud C N, Gallaire F, Dangle R. Dynamics of microfluidic droplets[J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(16): 2032-2045.
- [16] Sugiura S, Nakajima M, Seki M, et al. Prediction of droplet diameter for microchannel emulsification[J]. *Langmuir*, 2002, 18(10): 3854-3859.
- [17] 刘志鹏, 徐进良, 张伟. T 型微通道内液滴流型分布及不稳定性分析[J]. 微纳电子技术, 2008, 45(5): 275-281.  
LIU Zhi-peng, XU Jin-liang, ZHANG Wei. Flow patterns and instabilities of monodisperse droplet formation in a microfluidic T-junction device[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2008, 45(5): 275-281.

## Preparation and Characterization of Spherical Propellant by Microfluidic Technology

LIU Huan-min<sup>1</sup>, LI Zhao-qian<sup>1</sup>, WANG Yan-jun<sup>2</sup>, DONG Chao-yang<sup>2</sup>, PEI Chong-hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base and Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Luzhou North Chemical Industry Co., LTD, Luzhou 646003, China)

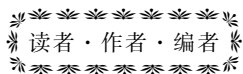
**Abstract:** A T-shaped micro-channel device with continuous phase of aqueous solution and dispersed phase of ethyl acetate solution was used to prepare the spherical propellants based on the microfluidic technology. The effects of flow rate ratios and nitrocellulose/solvent ratios on the preparation of spherical propellants were studied, respectively. Results showed that when the nitrocellulose/solvent ratio was fixed to 50 : 2.5 and the flow rate of continuous phase was fixed to 1000  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , the particle size was increased from 270  $\mu\text{m}$  to 306  $\mu\text{m}$  with the increase of the flow rate of dispersed phase from 30  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  to 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . When the flow rate ratio of the two phase was fixed to 1000  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  : 100  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  and the nitrocellulose/solvent ratio of the dispersed phase was from 50 : 2.0 to 50 : 3.0, the particle size was increased from 250  $\mu\text{m}$  to 350  $\mu\text{m}$ . The characterization results of SEM show that the nitrocellulose spheres prepared by the microfluidic technology had regular morphology, narrow size distribution and good monodispersity.

**Key words:** microfluidic technology; spherical propellant; flow rate ratio; nitrocellulose/solvent ratio; monodispersity

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.003



## CNKI 推出《中国高被引图书年报》

日前,中国知网(CNKI)中国科学文献计量评价研究中心推出了一套《中国高被引图书年报》,该报告基于中国大陆建国以来出版的 422 万余本图书被近 3 年国内期刊、博硕、会议论文的引用频次,分学科、分时段遴选高被引优秀学术图书予以发布。据研制方介绍,他们统计并分析了 2013-2015 年中国学术期刊 813 万余篇、中国博硕士学位论文 101 万余篇、中国重要会议论文 39 万余篇,累计引文达 1451 万条。根据统计数据,422 万本图书至少被引 1 次的图书达 72 万本。研制方根据中国图书馆分类法,将 72 万本图书划分为 105 个学科,分 1949-2009 年和 2010-2014 年两个时间段,分别遴选被引最高的 TOP 10% 图书,共计选出 70911 本优秀图书收入《中国高被引图书年报》。统计数据显示,这 7 万本高被引优秀图书虽然只占全部图书的 1.68%,却获得 67.4% 的总被引频次,可见这些图书质量上乘,在同类图书中发挥了更加重要的作用。该报告还首次发布各学科"学科 h 指数"排名前 20 的出版单位的评价指标,对客观评价出版社的社会效益--特别是学术出版物的社会效益具有重要的参考价值。

该报告从图书被引用的角度出发,评价图书的学术影响力,弥补了以销量和借阅等指标无法准确评价学术图书的缺憾,科学、客观地评价了图书、图书作者以及出版单位对各学科发展的贡献。

《中国高被引图书年报》把建国以来出版图书全部纳入评价范围属国内首创,是全面、客观评价图书学术影响力的工具,填补了目前图书学术水平定量评价的空白,在帮助图书馆建设特色馆藏和提高服务水平、帮助出版管理部门了解我国学术出版物现状、帮助科研机构科研管理、帮助读者购买和阅读图书等方面,均具有较强的参考价值,也为出版社评估出版业绩、决策再版图书、策划学科选题提供有用的信息。

《中国高被引图书年报》由《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司出版。该产品的形式为光盘电子出版物,分为理学、工学、农学、医学、人文科学和社会科学 6 个分卷,随盘赠送图书,欢迎您咨询、订购。咨询电话:010-82710850 82895056 转 8599, email: aspt@cnki.net