

文章编号:1006-9941(2023)04-0338-09

共轴聚焦型微流控装置剪切高粘溶液连续制备双基球形发射药

谢育辛¹,杨凌枫¹,李扬¹,石先锐^{1,2},朱娟³,李兆乾¹,裴重华¹

(1.西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010;2.西安近代化学研究所,陕西西安710065;3.泸州北方化学工业有限公司,四川泸州646003)

摘要:为了探索连续化生产粒径可控的百微米范围内双基球形发射药工艺条件,以质量分数为10%的双基发射药溶液为分散相,采用共轴聚焦型微流控装置制备了400~700 μm范围内粒径可控的双基球形发射药,并研究了两相流量比(Q_c/Q_d)、芯片尺寸对其粒径和形貌的影响。通过扫描电镜、光学显微镜、密闭爆发器等测试方法,表征了样品形貌、粒径分布和定容燃烧性能。结果表明:随两相流量比(Q_c/Q_d)减小,相同芯片下制备样品的中位粒径(D_{50})先增大后减小;随芯片的连续相或分散相通道内径增大,相同两相流量比下制备样品的 D_{50} 依次增大。当分散相通道内径为0.85 mm,连续相通道内径为2.00 mm,两相流量比为200.00时,制备的样品单分散性好、表面光滑、内部密实、球形形状规则(平均球形度 $\varphi_k=0.949$)且粒径分布窄(跨度 $span=0.09$),其 D_{50} 为539.94 μm,平均颗粒密度 ρ 为1.601 g·cm⁻³。密闭爆发器实验中,压力-时间曲线表明球形样品在2种装填密度($\Delta_1=0.12$ g·cm⁻³、 $\Delta_2=0.20$ g·cm⁻³)下能稳定燃烧,动态活度-相对压力曲线符合密实球形药减面燃烧规律。

关键词:共轴聚焦型;双基球形发射药;两相流量比;芯片尺寸;密闭爆发器实验;定容燃烧性能

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022227

0 引言

球形发射药装填密度高、流散性好,常应用于中小口径武器^[1]。其中小口径武器常用的5.56,7.62 mm枪弹中,球形发射药的粒径集中在300~850 μm范围内,400~700 μm占总量的98%^[2]。球形发射药的粒径及粒径分布能直接影响小口径武器的燃速、膛压和射击精度^[3-6]。在百微米粒径范围内,球形发射药粒径的减小可以提高燃速和膛压,但高膛压会影响武器的安全性能;减小粒径分布范围则有利于武器的射击精度,这对百微米范围内的球形发射药制备工艺提出较高的要求。传统的制备工艺主要有内溶法^[7-9]和外溶法^[10],但这2种方法制备的样品存在粒径分布宽、形貌

难控的问题。因此,国内研发出许多新型制球工艺,例如,王萍等^[11]改变溶剂驱除方法,采用溶剂浸析法制备出硝化棉基微孔球形发射药。相较于传统的溶剂蒸馏法,溶剂浸析法制备的微球表面更光滑,内部的孔结构分布更均匀。而黄荣慧等^[12]将静电喷雾法应用于含能微球制备中,成功制备出粒径约为1 μm的NC/CL-20复合微球。复合微球具有高球形度和较好的单分散性。王召青等^[13]借鉴制药领域的制球方法,提出了剪切搓圆法成功制备出形貌规整、粒径约3 mm的大粒径双基球形发射药。以上方法虽有效改善了含能微球的表观形貌及尺寸均一性,但不适用于制备百微米范围内的球形发射药。

微流控技术^[14-18]因其安全、高效、低消耗等优势在含能微球的制备领域广泛应用。微流控技术生成大小均一、性质稳定的液滴的关键是其芯片结构。常用的芯片几何结构有:T型^[19](T-junction)、流动聚焦型^[20](Flow-focusing)、共轴聚焦型^[21](Co-axial flow)。成雅芝等^[22]在T型微流控装置中制备出粒径在10~20 μm的nAl@PVDF@CL-20复合微球,该微球形貌规整、具有较好的单分散性和窄粒径分布。Zhou等^[23]利用共

收稿日期:2022-09-07;修回日期:2022-10-15

网络出版日期:2023-03-21

基金项目:环境友好能源材料国家重点实验室自主课题资助(21fksy21)

作者简介:谢育辛(1998-),女,硕士研究生,主要从事球形发射药成型工艺的研究。e-mail:707811456@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

引用本文:谢育辛,杨凌枫,李扬,等.共轴聚焦型微流控装置剪切高粘溶液连续制备双基球形发射药[J].含能材料,2023,31(4):338-346.

XIE Yu-xin, YANG Ling-feng, LI Yang, et al. Continuous Preparation of Double-based Spherical Propellants by Shearing High Viscosity Solution with A Co-axial Flowing Microfluidic Installation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):338-346.

聚焦型微流控芯片制备出HMX/n-Al微球,微球表面粗糙内部疏松多孔,各组份均匀分布,其安全性能和燃烧性能显著提高。这些研究表明微流控技术能有效调控含能微球的表观形貌及内部结构,改善其物理和化学特性。刘换敏等^[24]以注射泵为流体输送装置、T型结构芯片为液滴生成装置,研究了不同浓度(质量分数为3%~7.5%)和流量比对微球的影响,制备了250~350 μm 的球形发射药。所得微球在形貌与粒径的稳定性等方面均有改善,但还存在分散相浓度较低,生产效率不高,所用工艺间断,所得微球颗粒范围无法达到小口径武器需求等问题。因此,调整微流控技术的制备条件从而生成不同尺寸的球形发射药成为必然选择。相较于T型和流动聚焦型结构芯片,共轴聚焦型结构芯片的液滴生成及保护能力更强,这是由于在芯片通道中,内外两相流体平行流动且分散相流体被连续相流体连续、均匀地剪切,液滴受力均匀且不易破碎^[25]。Pan等^[26]通过共轴聚焦型微流控装置生成聚合物液滴,研究了分散相流速和连续相(聚苯乙烯-氟苯溶液)的质量分数(4%~28%)对液滴形成的影响,证实了共轴聚焦型微流控装置剪切高粘溶液的可行性。为此,本研究选用共轴聚焦型结构芯片为液滴生成装置,可精准连续输送流体的高压输液泵为流体输送装置,并提高分散相浓度(双基发射药溶液质量分数为10%),制备出粒径在400~700 μm 的双基球形发射药。研究同时探索了两相流量比、芯片尺寸对双基球形发射药制备的影响,采用扫描电镜、光学显微镜、密闭爆发器等测试方法,表征样品的形貌、粒径分布和定容燃烧性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乙酸乙酯,AR,成都市联合化工试剂研究所;双基吸收药,泸州北方化学工业有限公司;明胶,BR,成都市科隆化学品有限公司;无水硫酸钠,AR,成都市科隆化学品有限公司;去离子水,实验室自制。

主要仪器:高压输液泵,SP0530、AP0010,上海三为有限公司;扫描电子显微镜,Gemini SEM 450,德国

蔡司;三维光学显微镜,VHX-6000,日本基恩士有限公司;Phantom VEO410L高速摄像机,AMETEK Inc;UPT-1-10T优普系列超纯水器,四川优普超纯科技有限公司;全自动固体密度计,ST-300A,广东鹭工精密仪器有限公司;旋转粘度计,NDJ-5S,上海力辰邦西仪器科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 微流控实验装置的搭建

微流控实验装置分为3个单元:驱动单元、液滴生成单元和液滴收集单元,如图1所示。为实现双基球形发射药连续化制备,两相液体输入的驱动单元由高压输液泵和烧杯构成。高压输液泵精确设定微量程,同时保证装置能长时间、不间断生成液滴。关键的液滴生成单元则是共轴聚焦型结构芯片,将不锈钢针头(分散相通道)、玻璃管(连续相通道)集成为图1所示的芯片,其中玻璃通道透光性好便于观察,且耐腐蚀。5种芯片(1#、2#、3#、4#、5#)的连续相通道内径 d_c 、分散相通道内径 d_d 如下表1所示。液滴收集单元由烧杯组成。

1.2.2 双基球形发射药的制备

具体实验步骤参考文献^[24]:以质量分数为10%的双基吸收药-乙酸乙酯溶液作为分散相,加入了适量明胶和无水硫酸钠的水溶液作为连续相,两相流体分别由两台高压输液泵控制。先输送连续相流体将微流控装置通道内壁进行润湿,再输送分散相流体。图1红色椭圆圈内显示了芯片的高速摄影图像,两相溶液

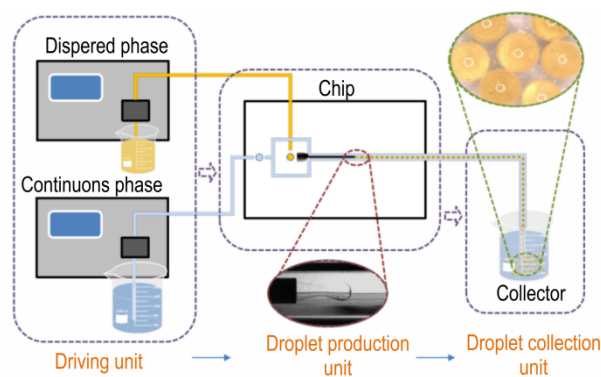


图1 微流控技术连续制备双基球形发射药的装置示意图

Fig. 1 Schematic of microfluidic device for the continuous preparation of double-based spherical propellants

表1 5种芯片的连续相、分散相通道内径

Table 1 Internal diameters of continuous phase and dispersed phase channel for 5 types of chips

chips	1#	2#	3#	4#	5#
internal diameter of the dispersed phase channel (d_d) / mm	0.60	0.85	1.10	0.85	0.85
internal diameter of continuous phase channel (d_c) / mm	2.00	2.00	2.00	2.50	3.00

在分散相通道末端汇合,利用 Rayleigh-Plateau 不稳定性形成液滴^[27],水油两相的界面张力维持液滴内部的稳定从而使液滴保持球形。液滴在聚四氟乙烯管及烧杯内进行溶剂交换从而固化成球形颗粒,经过过滤、洗涤和干燥后得到黄色透明的双基球形发射药(图1绿色椭圆圈内)。整个制备过程在 35 °C 环境下进行。

为了研究两相流量比(Q_c/Q_d)对双基球形发射药的影响,选择 2# 芯片(连续相通道内径 d_c 为 2.00 mm、分散相通道内径 d_d 为 0.85 mm)制备样品,连续相流量(Q_c)设定为 20.000 mL·min⁻¹,分散相流量(Q_d)按照梯度分别设定为 0.050, 0.075, 0.100, 0.125, 0.150 mL·min⁻¹,对应的两相流量比分别为:400.00, 266.67, 200.00, 160.00, 133.33,对应的样品依次命名为 SPL-#2-1、SPL-#2-2、SPL-#2-3、SPL-#2-4、SPL-#2-5。

为了研究芯片尺寸对球形发射药的影响,在相同两相流量比($Q_c/Q_d=200.00$)下,选择 1#、3#、4#、5# 芯片制备样品,样品依次命名为 SPL-#1、SPL-#3、SPL-#4、SPL-#5。

1.2.3 性能测试

溶液粘度:采用 NDJ-5S 旋转粘度计表征不同温度下 10% 双基发射药溶液的粘度。

外观形貌:采用扫描电镜(SEM)及光学显微镜对样品外表面及内部形貌进行表征。

球形度:以 Krumbein 球形度 φ_k 表征三维颗粒的球形^[28],随机选取 50 颗球形颗粒,在光学显微镜下测量其最大投影长度、垂直长度及颗粒厚度,通过公式(1)算出每颗球形颗粒 φ_k 值,并取其平均值。

$$\varphi_k = \left(\frac{h}{b}\right)\left(\frac{h}{l}\right)^2 \quad (1)$$

式中, φ_k 是 Krumbein 球形度; l 是颗粒投影的最大尺寸长度, μm ; b 是与 l 垂直的尺寸长度, μm ; h 是颗粒的厚度, μm 。

粒径分布:在光学显微镜图片中随机选取 400 颗球形颗粒,利用 Nano Measurer 软件^[29]统计每颗颗粒粒径,获得最大粒径、最小粒径、中位粒径 D_{50} ,根据公式(2),计算粒径分布跨度 $span$, $span$ 数值越小,粒径分布越窄^[31]。

$$span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2)$$

式中, $span$ 是粒径分布跨度; D_{10} 是粒度分布曲线中累积分布为 10% 时的最大颗粒的等效直径, μm ; D_{50} 是粒度分布曲线中累积分布为 50% 时的最大颗粒的等效直径, μm ; D_{90} 是粒度分布曲线中累积分布为 90%

时的最大颗粒的等效直径, μm 。

密度:根据 GJB 770B-2005^[30]中的方法 401.1 测试样品的密度,取 10 次测量结果的平均值作为样品的平均密度。

定容燃烧性能:根据 GJB 770B-2005^[30]中的方法 703.1 测试样品定容燃烧性能。密闭爆发器容积 100 mL,点火药为 2# 硝化棉,点火压力 10 MPa,装填密度 $\Delta_1=0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $\Delta_2=0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,试验温度为常温。

2 结果与讨论

2.1 温度对 10% 双基发射药溶液粘度的影响

在常温下 10% 的双基发射药溶液的粘度较高,导致液滴成型较为困难,可通过升高温度降低溶液粘度,从而利于液滴的生成。为了获得最佳实验温度,对不同温度下的 10% 双基发射药溶液进行了粘度测试,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,双基发射药溶液的粘度随温度的升高而快速降低直至平衡,在 20 °C 时其粘度为 1836 mPa·s,当温度升高到 35 °C 时,粘度降低至 451 mPa·s,升高到 40 °C 时,粘度趋于平衡,因此,后续实验研究的温度设定为 35 °C。

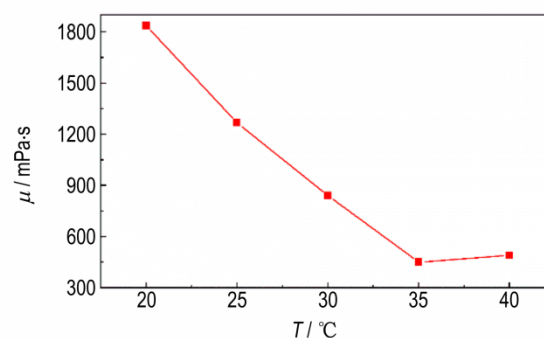


图 2 10% 双基发射药溶液在不同温度下的粘度

Fig.2 Viscosity of the 10% double-based propellant solution at different temperatures

2.2 两相流量比对双基球形发射药的影响

在共轴聚焦型结构芯片中,液滴大小决定颗粒粒径,而两相流量比(Q_c/Q_d)对生成液滴的大小至关重要。为了研究两相流量比对双基球形发射药的影响,对不同两相流量比下制备的样品(SPL-#2-1、SPL-#2-2、SPL-#2-3、SPL-#2-4、SPL-#2-5)进行了 SEM、光学显微镜测试,其外观形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出,由不同两相流量比制备的样品在光学显微镜下均呈现黄色透明的圆球状,SEM 图可看出其形貌规整且

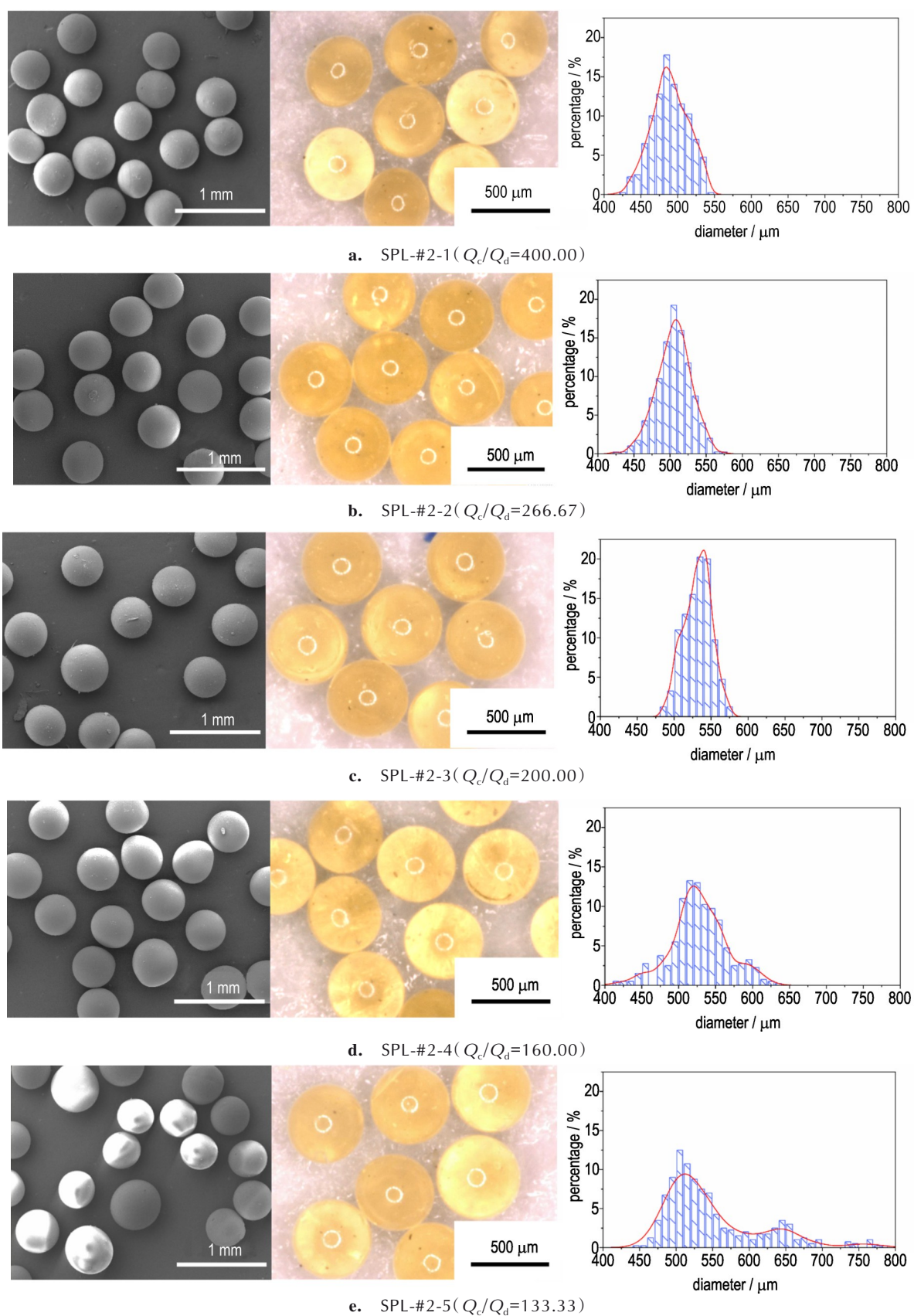


图3 不同两相流量比下制备样品的SEM、光学显微镜图像及粒径分布图

Fig. 3 SEM images, optical microscope images and particle size distribution diagrams of the samples prepared at different two-phase flow ratios

单分散性较好。可见两相流量比对双基球形发射药表观形貌及单分散性影响不大。

为了进一步表征样品(SPL-#2-1、SPL-#2-2、SPL-#2-3、SPL-#2-4、SPL-#2-5)形貌,在不同两相流量比下制备的样品颗粒中各随机挑选50颗进行球形度(φ_k)测试,对应的 φ_k 值如表2所示。由表2可以看出,5种样品的平均 φ_k 值均大于0.900,分别为0.916,0.923,0.949,0.948,0.927,这表明不同两相流量比下制备的双基球形发射药球形度均较高。

为了表征样品(SPL-#2-1、SPL-#2-2、SPL-#2-3、SPL-#2-4、SPL-#2-5)的粒径分布,在不同两相流量比下制备的样品颗粒中各随机选取400颗,利用Nano Measurer软件^[29]进行粒径统计,结果如表3、图3所示。由表3可以看出,随着两相流量比减小,样品的中位粒径 D_{50} 先增大后减小, D_{50} 由489.07 μm 增大至539.94 μm 后减小到525.84 μm 。由表3可知,样品

颗粒粒径分布的跨度 *span* 分别为0.14,0.12,0.09,0.19,0.30,均小于0.40,表明样品粒径分布窄^[31-33]。由图3样品颗粒的粒径分布曲线可知,样品SPL-#2-1、SPL-#2-2、SPL-#2-3的粒径分布范围分别为410~550 μm ,420~580 μm ,480~580 μm ,其峰值粒径分别在485,505,540 μm ,与其 D_{50} 相对应。而样品SPL-#2-4、SPL-#2-5的粒径分布范围相对较宽,分别为410~640 μm ,440~790 μm ,在520,510 μm 处出现对应 D_{50} 的峰值粒径,其中样品SPL-#2-5在645 μm 处还出现了强度较弱的峰,该峰可忽略不计。这是由于分散相流量较小时,液滴在分散相通道口处以滴流方式稳定生成;随着分散相流量的增大,连续相流体对分散相流体的剪切作用逐渐减小,在分散相通道口形成的液滴粒径增大;分散相流量提高到0.125 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,液滴难以在分散相通道口脱落,液滴生成模式由滴流转变为射流,导致生成的液滴大小不稳定,得到的样品 D_{50} 相对减小且粒径分布相对变宽。研究表明,在两相流量比 $Q_c/Q_d=200.00$ 时,制备的双基球形发射药(样品SPL-#2-3)中位粒径最大且分布最集中。

为了表征样品的密实程度,选择粒径分布最集中的样品SPL-#2-3,对其外表面及内部结构进行SEM测试,结果如图4所示。由图4可以看出,样品SPL-#2-3的表面光滑,存在少量微小孔洞,这可能是分散相液滴进行溶剂交换时留下的通道(图4a);同时其颗粒内部结构致密,没有观察到明显的空隙和较大的孔洞,断面部分基本无较大缺陷(图4b)。根据GJB 770B-2005^[30]中的方法401.1测试得的平均颗粒密度 $\rho=1.601 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比已报道的双基球形发射药^[34]的颗

表2 样品的球形度(φ_k)

Table 2 Sphericity(φ_k) of the obtained samples

samples	two-phase flow ratio (Q_c/Q_d)	maximum φ_k	minimum φ_k	average φ_k
SPL-#1	200.00	0.994	0.808	0.902
SPL-#2-1	400.00	0.988	0.834	0.916
SPL-#2-2	266.67	0.994	0.821	0.923
SPL-#2-3	200.00	0.996	0.852	0.949
SPL-#2-4	160.00	0.998	0.829	0.948
SPL-#2-5	133.33	0.994	0.845	0.927
SPL-#3	200.00	0.996	0.826	0.922
SPL-#4	200.00	0.997	0.853	0.940
SPL-#5	200.00	0.991	0.889	0.943

Note: Q_c/Q_d is two-phase flow ratio. φ_k is the sphericity of sample.

表3 样品的粒径表

Table 3 Particle size of samples

samples	internal diameter (d_d/d_c)	two-phase flow ratio (Q_c/Q_d)	$D_{50} / \mu\text{m}$	maximum particle size / μm	minimum particle size / μm	<i>span</i>
SPL-#1	0.60/2.00	200.00	478.74	544.58	441.24	0.11
SPL-#2-1	0.85/2.00	400.00	489.07	540.13	418.97	0.14
SPL-#2-2	0.85/2.00	266.66	506.46	573.62	422.46	0.12
SPL-#2-3	0.85/2.00	200.00	539.94	577.04	483.72	0.09
SPL-#2-4	0.85/2.00	160.00	525.84	630.52	411.01	0.19
SPL-#2-5	0.85/2.00	133.33	526.54	787.25	449.80	0.30
SPL-#3	1.10/2.00	200.00	589.72	648.06	533.16	0.12
SPL-#4	0.85/2.50	200.00	625.26	690.80	560.29	0.09
SPL-#5	0.85/3.00	200.00	700.08	753.20	612.59	0.10

Note: d_d/d_c is the inner diameter of the dispersed phase and the continuous phase channel of chip. Q_c/Q_d is two-phase flow ratio. D_{50} is the median particle size of the sample. *span* is the size distribution span of the sample.

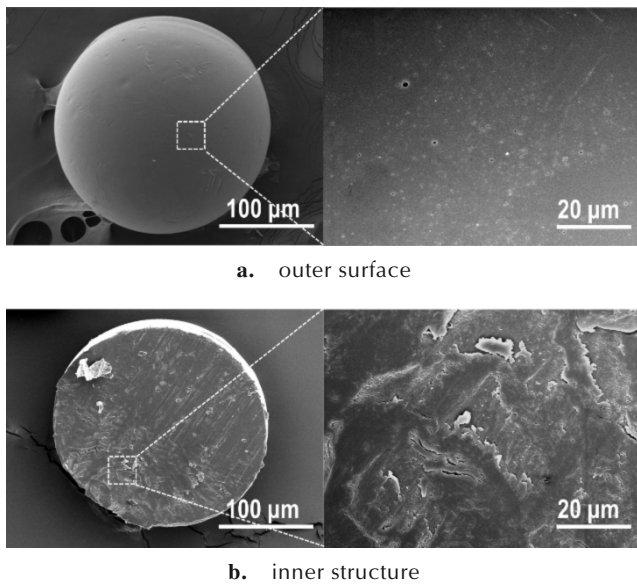


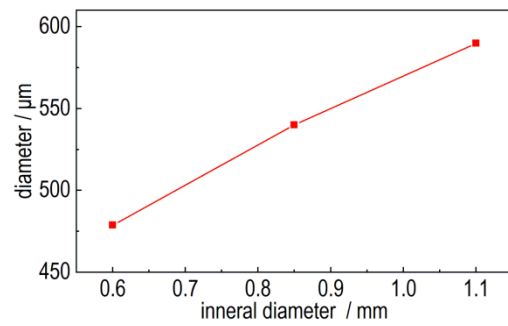
图4 样品 SPL-#2-3 的表面及其内部结构的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the outer surface and inner structure of particles for sample SPL-#2-3

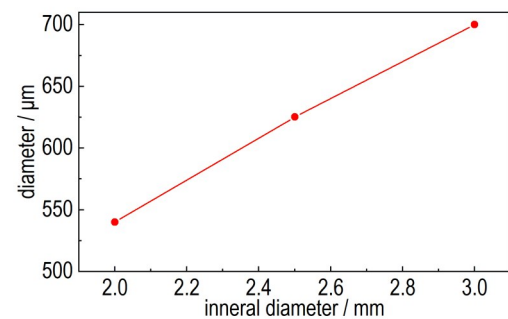
粒密度 $\rho=1.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 略大, 这表明由共轴聚焦型微流控装置制备的双基球形发射药具有良好的致密性。

2.3 芯片尺寸对双基球形发射药的影响

芯片尺寸同样决定了液滴的大小, 而共轴聚焦型结构芯片尺寸主要由连续相、分散相通道内径决定。为了研究芯片尺寸对双基球形发射药粒径的影响, 对 5 种芯片 (1#、2#、3#、4#、5#) 制备的对应样品 (SPL-#1、SPL-#2-3、SPL-#3、SPL-#4、SPL-#5) 进行粒径统计, 结果如表 3、图 5 所示。由表 3、图 5a 可以看出, 当连续相通道内径相同 (d_c 为 2.00 mm), 分散相通道内径梯度增大时 (d_d 分别为 0.60, 0.85, 1.10 mm), 对应样品 (SPL-#1、SPL-#2-3、SPL-#3) 的 D_{50} 、最大粒径和最小粒径依次增大, D_{50} 从 478.74 μm 增大到 589.72 μm , 最大粒径从 544.58 μm 增大到 648.06 μm , 最小粒径从 441.24 μm 增大到 533.16 μm 。样品粒径分布窄, 跨度均小于 0.40。由图 5b 可以看出, 当分散相通道内径相同 (d_d 为 0.85 mm), 连续相通道内径梯度增大时 (d_c 分别为 2.00, 2.50, 3.00 mm), 对应样品 SPL-#2-3、SPL-#4、SPL-#5 的 D_{50} 、最大粒径和最小粒径同样表现依次增大, D_{50} 从 539.94 μm 增大到 700.08 μm , 最大粒径从 577.04 μm 增大到 753.20 μm , 最小粒径从 483.72 μm 增大到 612.59 μm , 样品粒径分布窄, 跨度也均小于 0.40。这是由于在两相流量比不变的情况下, 连续相或分散相通道内径增大, 对应通道的流体流速减小, 导致液滴的形成时间增长, 从而增大了液滴粒



a. dispersed phase channel (d_d)



b. continuous phase channel (d_c)

图5 分散相、连续相通道内径对样品的 D_{50} 的影响

Fig.5 Effect of the internal diameter of dispersed phase and continuous phase channel on D_{50} of samples

径。因此通过改变芯片尺寸能有效调控液滴的大小。

对 5 种芯片制备的样品进行球形度测试, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 样品 SPL-#1、SPL-#2-3、SPL-#3、SPL-#4、SPL-#5 球形度高, 对应的平均 φ_k 均大于 0.900, 分别为 0.902, 0.949, 0.922, 0.940, 0.943。这表明通过改变芯片的两相通道尺寸能制备出不同粒径的高球形度双基球形发射药。

2.4 定容燃烧性能

定容燃烧性能是发射药重要的性能指标。为了表征共轴聚焦型微流控装置制备的双基球形发射药定容燃烧性能, 采用 100 mL 密闭爆发器, 对不同装填密度 ($\Delta_1=0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $\Delta_2=0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 下的样品 SPL-#2-3 进行测试, 结果如图 6 所示。

由图 6a 可以看出, 2 种装填密度的压力-时间 ($p-t$) 曲线光滑无转折, 这表明在高、低 2 种装填密度下, 样品 SPL-#2-3 都能稳定燃烧。由图 6a、6b 可以看出, $\Delta_1=0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时测试达到的最大压强 $p_m=151.42 \text{ MPa}$, 燃烧时间为 3.84 ms, 在 $T_{pr}=1.86 \text{ ms}$ 时, 压力增长率达到最大 $dp/dt=78.994 \text{ MPa}\cdot\text{ms}^{-1}$; 装填密度提高到 $\Delta_2=0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 测试达到的最大压强随之增大到 $p_m=267.68 \text{ MPa}$, 燃烧时间缩短到 2.70 ms, 在 $T_{pr}=1.42 \text{ ms}$

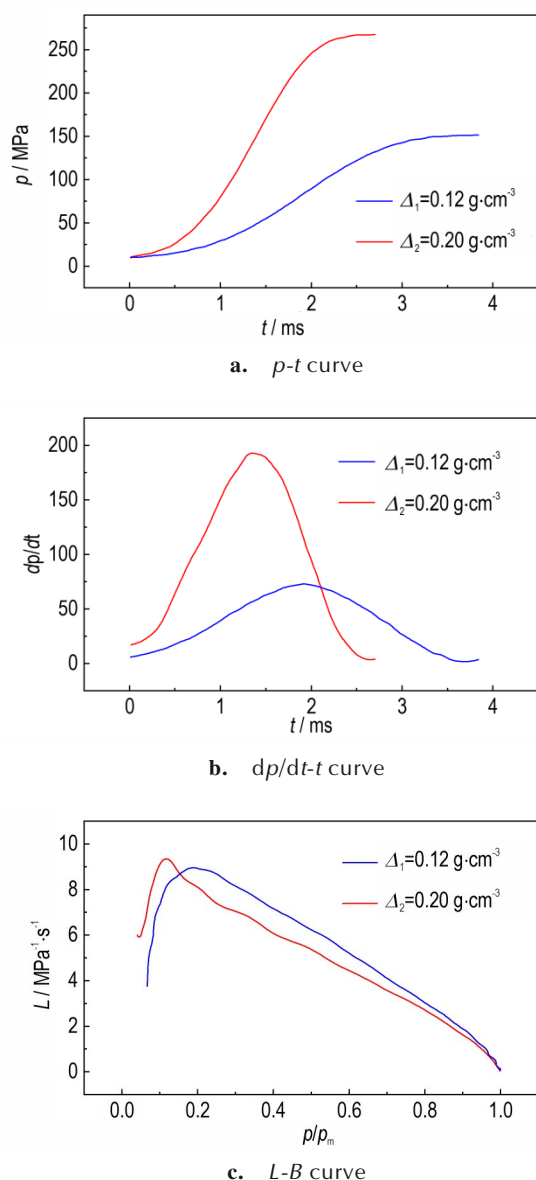


图6 不同装填密度下的样品 SPL-#2-3 密闭爆发器测试曲线
Fig.6 Closed bomb test curves of sample SPL-#2-3 with different loading density

时,压力增长率达到最大 $dp/dt=195.676 \text{ MPa}\cdot\text{ms}^{-1}$ 。动态活度-相对压力 ($L-p/p_m(B)$) 曲线是衡量发射药燃烧规律的重要指标。由图 6c 可以看出,在燃烧初期 ($0 < B < 0.2$), 发射药的燃烧活性急速增大, L 值几乎呈直线上升, 这反映了双基球形发射药全面点火的过程, $\Delta_1=0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 其活度在 $B=0.18$ 时达到最大 $L=8.97 \text{ MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_2=0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 其活度在 $B=0.13$ 时达到最大 $L=10.28 \text{ MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; 当 $0.2 < B < 1$ 时, 其燃烧活度快速下降, 反映了双基球形发射药燃面减面性, 其燃烧规律同样证明了颗粒内部较为密实, 与已报道的密实双基球

扁药 $L-B$ 曲线类似^[35]。这表明采用共轴聚焦型微流控装置能制备出稳定燃烧的密实双基球形发射药。

3 结论

采用共轴聚焦型微流控装置, 调控两相流量比 (Q_c/Q_d) 大小、芯片尺寸, 能连续制备出 $400\sim 700 \mu\text{m}$ 范围内粒径可控的双基球形发射药, 其球形度高 (平均 ϕ_k 均大于 0.900)、粒径分布窄 (跨度 $span$ 均小于 0.4)、单分散性好。

(1) 调控两相流量比能改变液滴的生成模式从而调控颗粒的大小及粒径分布, 颗粒 D_{50} 随两相流量比的减小而先增大后减小, 当 $Q_c/Q_d=200.00$ 时, 颗粒粒径分布最窄, 且 D_{50} 最大, 为 $539.94 \mu\text{m}$ 。

(2) 调控芯片尺寸能改变液滴的生成时间从而调控颗粒大小, 颗粒 D_{50} 随分散相或连续相通道内径的增大而增大。

(3) 密闭爆发器测试曲线表明共轴聚焦型微流控装置制备的双基球形发射药内部密实, 其燃烧规律为减面燃烧且燃烧稳定。

参考文献:

- [1] 孟凡军. 球形药成型和表面钝感“一步法”工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
MENG Fan-jun. Study on the “one-step method” process of spherical drug molding and surface dullness [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [2] RITTER J J, PETRE C, BELAND P, et al. Influence of particle size and temperature on the burning rate of small caliber ball powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 791-798.
- [3] ERCAN D. Semi-empirical prediction of internal pressure distribution and muzzle velocity in the rifled barrel of a light weapon[J]. *Measurement*, 2015, 70: 123-128.
- [4] ERCAN D, CELAL E, HALIL I, et al. Thermo-mechanical analysis of double base propellant combustion in a barrel[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102: 1287-1299.
- [5] ERCAN D. Effects of grain size and temperature of double base solid propellants on internal ballistics performance [J]. *Fuel*, 2015, 146: 95-102.
- [6] 刘佳, 马忠亮, 代淑兰, 等. 弹药因素对 5.8 mm 步枪射击精度影响的因素及试验研究[J]. 兵工学报, 2015, 36(8): 1569-1573.
LIU Jia, MA Zhong-liang, DAI Shu-lan, et al. Theoretical and experimental study on the influence of ammunition on firing accuracy of 5.8 mm rifle [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36 (8): 1569-1573.
- [7] WU Y, GE Z, LUO Y. Properties and application of a novel type of glycidyl-azide polymer modified double-base spherical powders [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 107-115.
- [8] 羿庄城, 柴宽, 吴艳光, 等. 含不同燃速催化剂的 NC/GAP 复合

- 球形药的制备与热分解性能[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 759-765.
- YI Zhuang-cheng, CHAI Kuan, WU Yan-guang, et al. Preparation and thermal decomposition properties of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 759-765.
- [9] 贺云, 赵其林, 陈春林, 等. 含六硝基合钴酸钾消焰剂的球(扁)形发射药性能研究[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(9): 259-263.
- HE Yun, ZHAO Qi-lin, CHEN Chun-lin, et al. Study on properties of spherical propellant containing GK flame reducing propellant[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(9): 259-263.
- [10] 李丁, 付小龙, 李吉祯, 等. 浇铸改性双基推进剂硝化棉球形药的制备工艺[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 78-81.
- LI Ding, FU Xiao-long, LI Ji-zhen, et al. Preparation process of composite ball NC for cast modified double-base propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(6): 78-81.
- [11] 王萍, 张磊, 蔺向阳, 等. 溶剂浸析法制备硝化棉微孔球形药[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.
- [12] 黄荣慧, 闫石, 王现锋, 等. 静电喷雾法制备超细CL-20基复合含能微球及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2017, 40(6): 49-54.
- HUANG Rong-hui, YAN Shi, WANG Xian-feng, et al. Fabrication of ultrafine CL-20-based composite energetic microspheres by electrostatic spray method and study on the performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(6): 49-54.
- [13] 王召青, 刘勋, 董朝阳, 等. 大颗粒球形发射药的制备及性能测试[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 98-101.
- WANG Zhao-qing, LIU Xun, DONG Chao-yang, et al. Preparation and properties test of spherical gun propellant with large diameter[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 98-101.
- [14] KIM J W, HAN S H, CHOI Y H, et al. Recent advances in the microfluidic production of functional microcapsules by multiple-emulsion templating[J]. *Lab On A Chip*, 2022, 22(12): 2259-2291.
- [15] ELVIRA K S, SOLVAS X C, WOOTTON R R, et al. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(11): 905-915.
- [16] CHIU D T, DEMELLO A J, DI C D, et al. Particle migration due to viscoelasticity of the suspending liquid and its relevance in microfluidic devices[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2017, 49: 341-360.
- [17] 于瑾, 徐司雨, 姜茵雨, 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. Application and development trend of microfluidic technology in preparation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 439-451.
- [18] 朱朋. 微流控合成与制备含能材料的发展思考[J]. 含能材料, 2022, 30(5): 415-416.
- ZHU Peng. Development of microfluidic synthesis and preparation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 415-416.
- [19] DAVID B, JULAUNICA T, KALA B, et al. Microfluidic synthesis and post processing of non-spherical polymeric microparticles[J]. *Microfluidics & Nanofluidics*, 2012, 12(1-4): 657-662.
- [20] IBRAHIM A M, PADOVANI J I, HOWE R T, et al. Modeling of droplet generation in a microfluidic flow-focusing junction for droplet size control[J]. *Micromachines*, 2021, 12(6): 590.
- [21] LIAN J Y, LUO X Y, HUANG X, et al. Investigation of microfluidic co-flow effects on step emulsification: Interfacial tension and flow velocities[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 568: 381-390.
- [22] 成雅芝, 王前, 任慧, 等. 微流控组装 nAl@PVDF@CL-20 复合含能微颗粒的制备与表征[J]. 含能材料, 2022, 30(4): 341-348.
- CHENG Ya-zhi, WANG Qian, REN Hui, et al. Preparation and characterization of nAl@PVDF@CL-20 composite energetic particles assembled via microfluidic method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 341-348.
- [23] ZHOU J Q, WU B D, 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.
- [24] 刘焕敏, 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.
- [25] 傅有钦, 张伟, 陈强, 等. 基于液滴微流控技术的复合乳粒形貌调控[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(3): 419-425.
- FU Yu-yi, ZHANG Wei, CHEN Qiang, et al. Morphology control of composite emulsion based on droplet microfluidic technology[J]. *Journal of University Chemical Engineering*, 2022, 36(3): 419-425.
- [26] PAN D, ZHANG Y J, ZHANG T X, et al. Flow regimes of polymeric fluid droplet formation in a co-flowing microfluidic device[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 42: 100392.
- [27] GRAESSEL K, BACHER C, GEKLE S. Rayleigh-Plateau instability of anisotropic interfaces. Part 1. An analytical and numerical study of fluid interfaces[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, 910.
- [28] 蔺向阳. 含能高分子材料球形化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 150-154.
- LIN Xiang-yang. Spherical chemical technology of energetic polymer materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 150-154.
- [29] XU Y T, LIN W T, YUAN D D, et al. "1+1>2": Highly efficient removal of organic pollutants by composite nanofibrous membrane based on the synergistic effect of adsorption and photocatalysis[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 124(29): 76-85.
- [30] 国防科学技术工业委员会. GJB770b-2005: 火药实验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.

- The Science, Technology and Industry Commission for National Defense. GJB770b-2005: Gunpowder experimental method [S]. Beijing: Military Standard Publication and Distribution Department of the Ministry of Science, Technology and Industry for National Defense, 2005.
- [31] 江学良, 王维, 杨浩, 等. 单分散窄分布 PMMA 微球的制备工艺研究[J]. 湖北大学学报, 2014, 36(2): 138-142.
JIANG Xueliang, WANG Wei, YANG Hao, et al. Research on preparation of monodisperse and narrow distribution PMMA microspheres[J]. *Journal of Hubei University*, 2014, 36(2): 138-142.
- [32] 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.
- [33] 刘苏宁, 李勇, 孙宁磊, 等. 窄粒径分布的镍钴锰三元材料前驱体材料及其制备方法: CN108807976A[P], 2018.
LIU Su-ning, LI Yong, SUN Ning-lei, et al. The material of Ni-Co-Mn ternary precursor with narrow particle size distribution and its preparation method: CN108807976A[P]. 2018.
- [34] DEGIRMENCI E. Effects of grain size and temperature of double base solid propellants on internal ballistics performance [J]. *Fuel*, 2015, 146(15): 95-102.
- [35] 张一鸣, 丁亚军, 罗元香, 等. 分层结构微孔球扁药制备条件对其燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 248-252.
ZHANG Yi-ming, DING Ya-jun, LUO Yuan-xiang, et al. Effects of preparation conditions on combustion performance of microcellular oblate spherical propellants with layered structure [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2017, 25(3): 248-252.

Continuous Preparation of Double-based Spherical Propellants by Shearing High Viscosity Solution with A Co-axial Flowing Microfluidic Installation

XIE Yu-xin¹, YANG Ling-feng¹, LI Yang¹, SHI Xian-rui^{1,2}, ZHU Juan³, LI Zhao-qian¹, PEI Chong-hua¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China)

Abstract: In order to explore the processing parameters for the continuous production of double-based spherical propellants with particle sizes in the range of hundred microns, a Co-axial flowing microfluidic installation was used to process the dispersed phase of a 10 % double-based propellant solution and prepare the double-based spherical propellants with a controllable particle size in the range of 400-700 μm . The effects of two-phase flow ratio (Q_c/Q_d) and chip size on the morphology and particle size of double-based spherical propellants were investigated. Moreover, the morphology, particle size distribution, and constant volume combustion performance of samples were characterized using scanning electron microscopy, optical microscope, and closed bomb test, respectively. Results show that, the median particle size (D_{50}) of the samples prepared into the same type of chip increases first and then decreases with the decrease of two-phase flow ratio. As the internal diameter of the continuous phase or the dispersed phase channel increases, the D_{50} of the samples obtained at the same two-phase flow ratio increases successively. When the internal diameter of the continuous phase and the dispersed phase channels are 2 and 0.85 mm, and the two-phase flow ratio is 200.00, the resultant sample displays high monodispersity, smooth surfaces, dense inside, regular spherical shapes (average sphericity $\varphi_k=0.949$) and narrow size distribution ($span=0.09$). Its D_{50} is 539.94 μm , and the average particle density is 1.601 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. In the closed bomb test, the pressure-time curve shows that the samples with two varied packing densities ($\Delta_1=0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\Delta_2=0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) can burn stably, and the dynamic vivacity-relative pressure curve follows the regressive burning law of the dense spherical propellants.

Key words: Co-axial flow; double-based spherical propellant; two-phase flow ratio; chip size; closed bomb test; constant volume combustion performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022227

Grant support: The Independent Project of the State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials (No. 21fksy21)

(责编: 王馨逸)