

文章编号: 1006-9941(2024)03-0249-07

## 微流控技术制备微米级 DAP-4 基含能复合微球及性能研究

李佳伟, 李佳飞, 张东旭, 薛志华, 李柘嫫, 雷金山, 王晶禹, 武碧栋

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为提高分子钙钛矿含能材料(DAP-4)的装药工艺安全性, 采用同轴型液滴微流控技术, 改变黏结剂聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和硝化纤维素(NC)的复合比例(占DAP-4质量的2%)实现了DAP-4基含能复合微球的球形化造粒。通过扫描电镜、X射线衍射仪、差热扫描量热仪、热失重分析仪、高速摄影、撞击感度测试仪和摩擦感度测试仪等系统测试和分析了样品的宏微观形貌、晶体结构、热性能、燃烧性能、机械感度等。结果表明: 黏结剂GAP与NC的比例为4:1时, DAP-4基复合微球(GN41)的球形化效果最好; 对DAP-4进行球形化造粒后不会改变其晶体结构, 热分解峰温略有提前; DAP-4基复合微球的燃烧时间比原料有轻微延长, 总体依然表现出非常平稳的持续燃烧, 保留了其优异的燃烧性能; GN41微球在降低机械感度的同时显著改善了流动性, 提高了装药工艺安全性。

**关键词:** 微流控; 分子钙钛矿含能材料(DAP-4); 微球; 流散性; 燃烧

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023264

### 0 引言

分子钙钛矿含能材料(DAP-4)由高氯酸根阴离子、铵根阳离子和质子化三乙烯二胺阳离子( $H_2dabco^{2+}$ )组成, 因其良好的热稳定性和爆轰性能而受到含能材料研究者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。原料DAP-4流散性差, 不利于装药且机械感度较高。而利用黏结剂将药物颗粒进行球形化造粒, 可以在实现对药物降感的同时增加其流动性, 已成为目前含能材料领域实现降感的重要手段。常用的球形化造粒方法有: 静电喷雾法<sup>[3]</sup>、乳液蒸发法<sup>[5]</sup>、水悬浮法<sup>[6]</sup>、微流控技术<sup>[7]</sup>等。

近年来, 液滴微流控技术的发展为复合含能材料的制备提供了新的方法, 具有设备小型化、试剂消耗低、可以精确调控等优点。陕西应用物理化学研究所韩瑞山等<sup>[8]</sup>采用十字聚焦型微流控芯片制备了六硝基芪(HNS)微球, 并对其点火阈值、热性能进行了一系

列分析。南京理工大学朱朋<sup>[9]</sup>通过自行设计的微孔阵列芯片, 实现了延期药(B/BaCrO<sub>4</sub>)微球的制备, 提高其延期精度。中北大学周近强<sup>[10]</sup>采用十字聚焦型微流控芯片制备了窄粒径分布的三氨基三硝基苯(TATB)基复合微球; 刘意<sup>[11]</sup>利用同轴型微流控设备在制备HNS/六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)复合微球的同时保持了CL-20的晶型; 时嘉辉、张东旭等<sup>[12-15]</sup>通过改进液滴微流控平台, 成功制备得到一系列高球形度、粒径分布窄、分散性好的多组分含能复合微球。由以上研究可以看出, 液滴微流控技术在制备球形药方面具有明显优势, 但是目前采用微流控技术针对DAP-4的球形化造粒还鲜有报道。

硝化纤维素(NC)虽然容易制备, 能量高, 但是其分子作为一种半刚性链, 韧性差, 玻璃化温度高。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)具有氮含量高, 比NC有更多的柔性链段、更低的玻璃化转变温度( $T_g$ )等优点。NC和GAP具有良好的相容性, 两者复合可以兼容各自优势<sup>[16-17]</sup>。基于此, 本研究采用同轴型液滴微流控技术, 以NC/GAP为复合黏结剂制备了DAP-4基复合微球。并研究了不同黏结剂对微球形貌的影响, 对其流散性、热性能、燃烧行为、机械感度等进行了分析, 验证了液滴微流控技术对DAP-4基复合微球制备的适用性。

收稿日期: 2023-12-15; 修回日期: 2024-01-20

网络出版日期: 2024-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助(22005275)

作者简介: 李佳伟(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料改性研究。e-mail: jiawei20\_20@126.com

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

引用本文: 李佳伟, 李佳飞, 张东旭, 等. 微流控技术制备微米级 DAP-4 基含能复合微球及性能研究[J]. 含能材料, 2024, 32(3):249-255.

LI Jia-wei, LI Jia-fei, ZHANG Dong-xu, et al. Preparation of Micron-scale DAP-4-based Energetic Composite Microspheres by Microfluidic Technology and its Characterization[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(3):249-255.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:高氯酸铵,AR,国药集团化学试剂有限公司;三乙烯二胺,AR,上海麦克林生化有限公司;高氯酸,AR,成都市科隆化学品有限公司;聚叠氮缩水甘油醚(GAP),泸州北方化工有限公司;硝化棉(NC),工业级,佛山俊源有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:同轴型微流控通道芯片,自制;注射泵(LSP01-1A,保定兰格恒流泵有限公司);磁力搅拌水浴锅(H-WO-5L,上海一科仪器有限公司);超声波细胞粉碎机(VOSHIN-650W,无锡沃信仪器有限公司);涡流混合器(XH-E,上海启前电子科技有限公司)。

### 1.2 实验过程

DAP-4制备:采用分子组装策略<sup>[18]</sup>制备了含能分子钙钛矿材料DAP-4。具体实验步骤如下:将5.9 g高氯酸铵,11 g三乙烯二胺溶于150 mL水中,水浴加热搅拌至60 °C,抽取16.5 mL高氯酸,通过注射泵以0.5 mL·min<sup>-1</sup>的速率将高氯酸滴加至上述溶液,维持温度60 °C反应30 min后冷却,用无水乙醇洗涤若干次,过滤烘干得到DAP-4。

微球制备:液滴微流控平台如图1所示,由两台注射泵(动力单元),同轴型微流控通道芯片,聚四氟乙烯管组成。微球制备方法参考文献[19]。分散相为DAP-4的悬浮液,浓度为0.6 g·mL<sup>-1</sup>,其中黏结剂溶解在分散相中,复合黏结剂(GAP+NC)占DAP-4质量的2%。为提高固化效果将连续项加热至40 °C,固定分散相和连续项的流速分别为0.2 mL·min<sup>-1</sup>和20 mL·min<sup>-1</sup>。GAP和NC的比例分别为0:5,1:4,1:1,4:1,并根据黏结剂的比例将制备的DAP-4基复合微球分别命名为GN05,GN14,GN11,GN41。

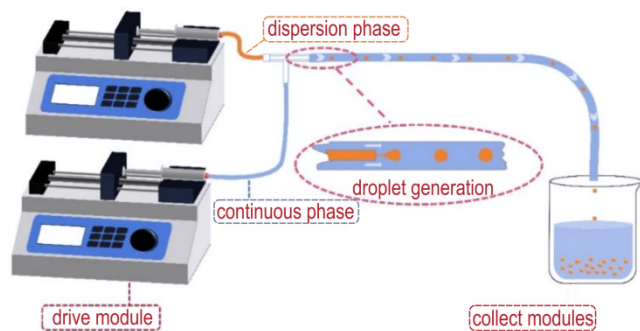


图1 液滴微流控平台示意图

Fig.1 Schematic diagram of droplet microfluidic platform

### 1.3 测试与表征

采用光学显微镜、扫描电镜(SEM,捷克TESCAN MIRA LMS)和激光扫描共聚焦显微镜(ZEN3.1, Germany)观察样品形貌。

采用X射线衍射仪(XDX-2700,辽宁省丹东市昊源公司)对样品进行晶型分析。

采用差示扫描量热法(DSC, DSC800,上海英诺精密仪器公司,中国)研究了样品的热性能。

采用热重分析(TGA, Mettler Toledo, 瑞士)样品的热失重过程进行测试分析。

根据EN 13631-3:2004标准,在温度为20~25 °C、相对湿度为≤40% RH的条件下,使用BAM撞击和摩擦感度测试仪测试了原材料和微球的机械感度。

原料和微球的燃烧测试在装有拍摄窗的防爆室中进行,采用高速摄影(帧率设置:2000帧)以记录整个燃烧过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析(XRD)

为明确样品的成分采用X射线衍射仪对样品的晶型进行表征,2 $\theta$ 测试角度范围5°~60°。结果如图2所示,DAP-4的特征峰分别出现在21.41°,24.75°,27.72°,35.32°,36.84°和37.38°,对应于DAP-4的(222)、(400)、(420)、(440)、(531)和(600)晶面(CCDC:No.1528108)<sup>[20]</sup>。这表明DAP-4已成功合成。微球制备过程中DAP-4并没有溶解,制备环境相对温和(温度维持在40 °C左右),微球制备前后峰的位置均没产生变化,并没有造成DAP-4晶型的改变,但是由于黏结剂的包覆,所制备的微球样品和原料相比,特征峰均有一定程度的减弱。

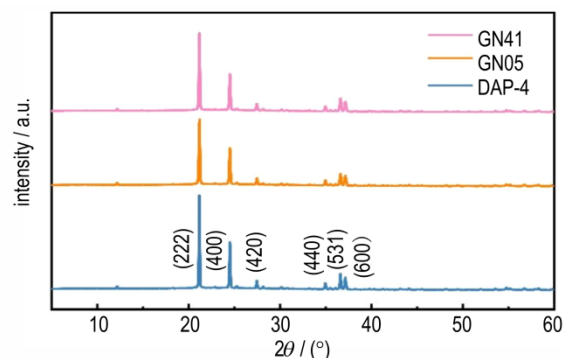


图2 DAP-4、GN05微球及GN41微球的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres



## 2.2 宏观形貌分析

为研究所制备微球的宏观形貌,采用光学显微镜、扫描电镜和激光共聚焦显微镜对样品进行了测试。微米级 DAP-4 如图 3 所示,其晶体呈规则的立方体,棱角清晰。DAP-4 基复合微球的光学显微镜如图 4 所示,由于不同的黏结剂性质存在差异,在微球的制备过程中黏结剂的种类对微球形貌有着比较大的影响。其中单一使用 NC 作为黏结剂制备的 GN05 微球凹陷最为严重,随着 GAP 的添加,微球的球形度逐渐改善,当 GAP 和 NC 的比例为 4:1 时,GN41 微球基本没有缺陷,形貌最规则。出现这种情况的原因是:NC 分子链是一种半刚性链,韧性较差,由于溶剂交换最先发生在液滴的表面,此时会在液滴表面形成一层半刚性外壳。在后续收缩固化的过程中,半刚性的外壳不足以抵抗内部析出的 NC 纤维拉扯以及外部的扰动,因而外壳的纤维会产生断裂,造成凹陷。而 GAP 的加入使得 NC 的分子链和其交缠在一起,极大地改善了 NC 的柔韧性,此时整个球体结构的收缩固化过程变

为一种柔性收缩,从而形成球形度良好的微球。

为进一步表征 GN41 微球的形貌,其扫描电镜图像如图 5a 所示,由于溶剂之间的相互传质,以及 DAP-4 晶体颗粒之间的堆积,GN41 微球的表面会有或大或小的孔隙,从微球的切面可以看出 GN41 微球为实心微球。GN41 微球的球形度通过激光共聚焦显微镜的二维伪色图来表征(图 5b),不同的颜色代表微球各

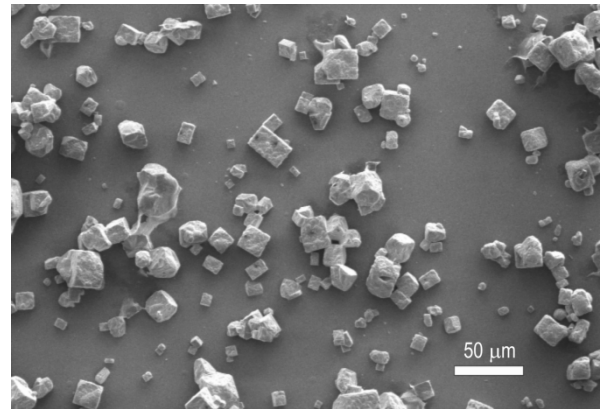
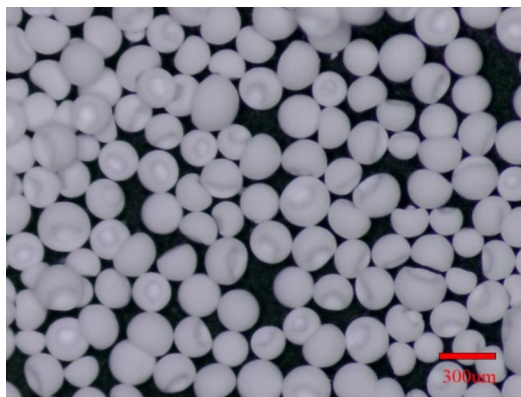
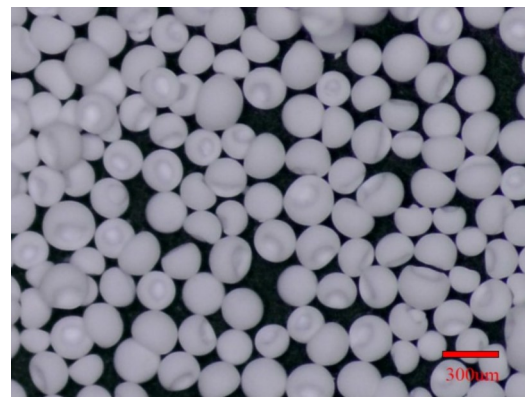


图 3 微米级 DAP-4 的 SEM 图

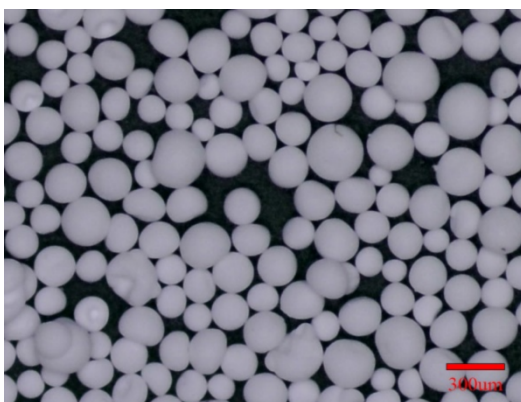
Fig.3 SEM image of micron-sized DAP-4



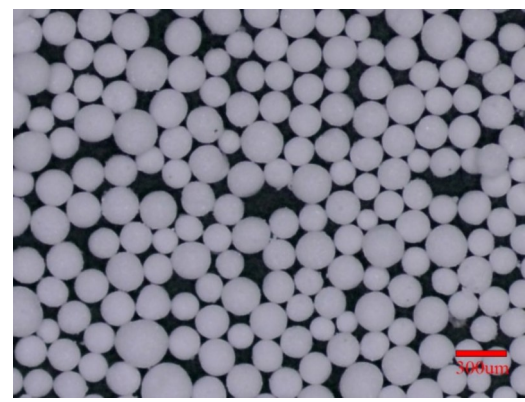
a. GN05



b. GN14



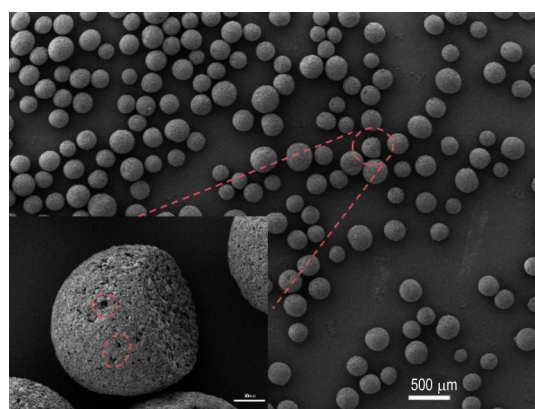
c. GN11



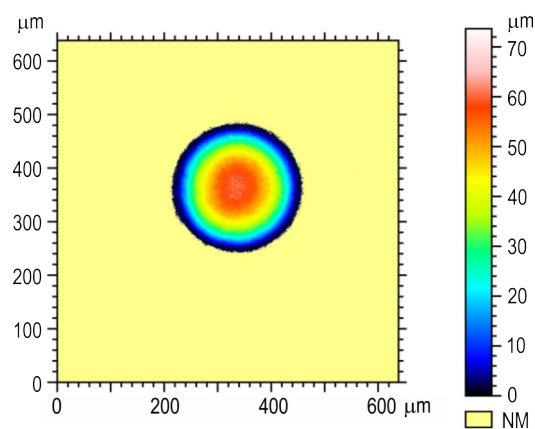
d. GN41

图 4 不同黏结剂比例所得微球的光学显微镜图片( $\times 20$ )

Fig.4 Optical microscopic images of microspheres obtained with different adhesive binder ratios ( $\times 20$ )



a. SEM



b. pseudo-color image

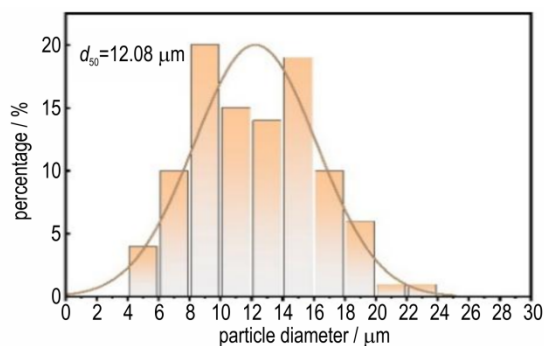
图5 GN41微球的SEM图及伪色视图

Fig.5 SEM image and pseudo-color image of GN41 microsphere

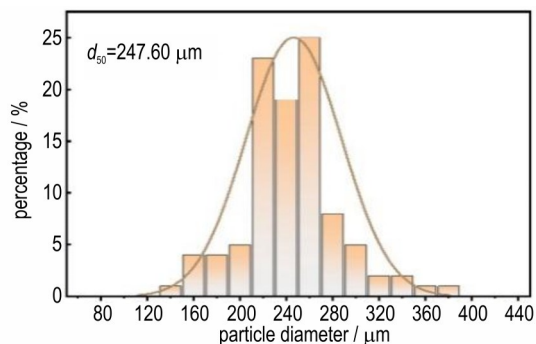
个位置距离参考面的距离,随机测量一个GN41微球显示基本成圆环状分布,证明了GN41微球的球形度良好。

### 2.3 粒径统计及流散性分析

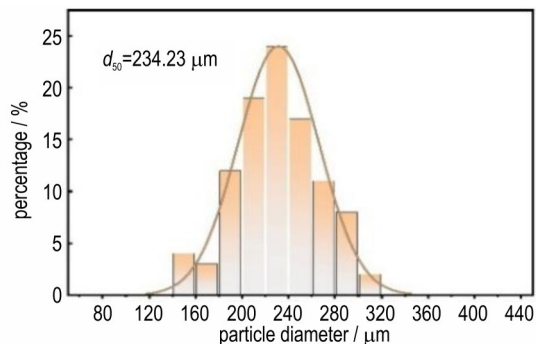
为更好地表征GN41微球的粒径分布,将DAP-4(未造粒)、GN05微球(单一黏结剂造粒)作为双空白样,采用Image J软件随机对100颗样品的粒径进行统计,得到样品的粒径分布如图6所示,其中DAP-4、GN05微球、GN41微球的 $d_{50}$ 分别为12.08, 247.60, 234.23  $\mu\text{m}$ 。窄粒径分布采用样品的离散度(SPAN)表示,SPAN数据越小,粒径分布越窄。由表1显示,DAP-4、GN05微球、GN41微球的SPAN分别为0.95, 0.41和0.39,GN41微球呈窄粒径分布。采用休止角来量化样品的流散性,休止角越小,表明样品流散性越好。将50 mg的样品从10 cm的高度倒置在平面上,测量样品的自然堆积角度(图7)。DAP-4、GN05微球和GN41微球的自然堆积角度分别为 $45^\circ$ 、 $31^\circ$ 和 $27^\circ$ ,



a. DAP-4



b. GN05



c. GN41

图6 DAP-4、GN05微球和GN41微球的粒径分布统计图

Fig.6 Particle size distribution of DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres

表1 DAP-4、GN05微球及GN41微球的粒径分布和离散度

Table 1 Particle size distribution and dispersion for DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres

samples	$d_{10} / \mu\text{m}$	$d_{50} / \mu\text{m}$	$d_{90} / \mu\text{m}$	SPAN
DAP-4	6.859	12.08	18.404	0.95
GN05	190.240	247.60	291.815	0.41
GN41	184.651	234.23	276.123	0.39

Note:  $d_{10}$  is the particle size corresponding to the cumulative particle size distribution of 10%.  $d_{50}$  is the particle size corresponding to the cumulative particle size distribution of 50%.  $d_{90}$  is the particle size corresponding to the cumulative particle size distribution of 90%.

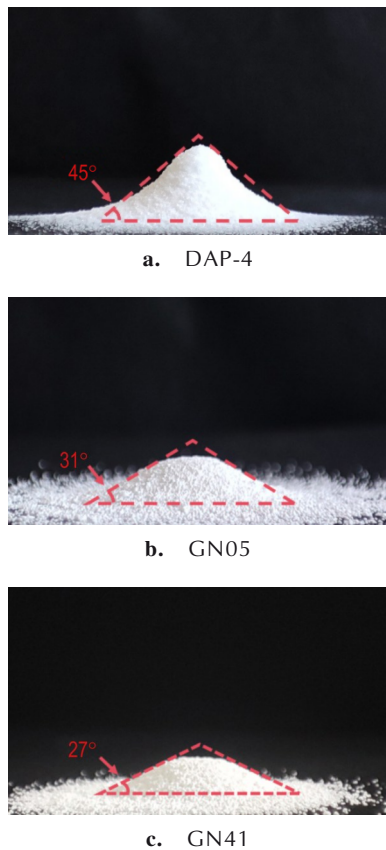


图7 DAP-4、GN05微球和GN41微球的流散性测试图

Fig. 7 Flowability test diagram of DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres

由于DAP-4和GN05的球形度都弱于GN41,故前两者的堆积角度均大于后者。上述数据表明,采用复合黏结剂制备的DAP-4微球可以极大地改善样品的流散性。

#### 2.4 热性能分析

为研究GN41微球的热稳定性,在 $N_2$ 氛围中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行TG热失重测试,如图8a所示,在160~280 $^\circ\text{C}$ 区间中,样品GN41的失重速率略微慢于样品GN05。这是因为GAP的分解温度高于NC的分解温度<sup>[21]</sup>,在分解过程中NC先分解,之后GAP再分解,从而宏观表现出样品G41的失重快于样品GN05,在此温度段内,两者的失重率分别为2.1%和1.9%,这与样品中黏结剂的含量相吻合。之后由于DAP-4的分解,样品均出现快速分解阶段,但是样品GN05和GN41的快速分解阶段比样品DAP-4有所提前。为进一步分析样品的热性能,采用DSC在 $N_2$ 氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对样品测试。结果显示所有样品在274 $^\circ\text{C}$ 附近均出现一个微小的吸热峰,这是由于DAP-4从低温相向高温相转变引起<sup>[22]</sup>。此外,

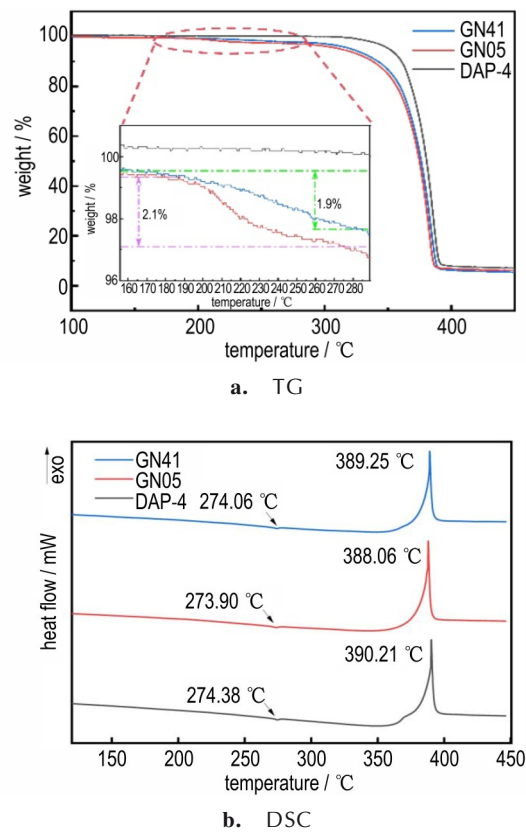


图8 DAP-4、GN05微球和GN41微球的TG和DSC曲线

Fig. 8 TG and DSC curves of DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres

从图8b中可以看出微球GN05和GN41的热分解峰温分别为388.06 $^\circ\text{C}$ ,389.25 $^\circ\text{C}$ ,与样品DAP-4的分解峰温390.21 $^\circ\text{C}$ 相比,对样品进行包覆后的分解峰温均有提前。结合TG曲线进行分析,此现象出现是因为NC和GAP作为一种含能黏结剂,提前分解释放的能量造成了局部的热累积,从而促进了DAP-4的提前分解。

#### 2.5 燃烧性能分析

定量称取20 mg样品,将其压入透明石英管中,均被压成2 mm的药柱。将火苗出现的第一帧照片记录为0 ms,火焰消失的第一张照片记录为燃烧结束。如图9所示,GN05微球和GN41微球的火焰持续时间分别为878 ms和789 ms,与DAP-4的火焰持续时间753 ms相比,分别延长了125 ms和36 ms,这表明GN41微球更好地保持了DAP-4的燃烧性能。虽然由于黏结剂的加入降低了整体药柱的能量,使其燃烧速度有轻微的减缓,但是微球样品依然可以保持非常稳定的自持续燃烧。在进入稳定燃烧阶段后,火焰长度基本保持不变,这也可以侧面反映出在整个药柱中黏结剂的分散是均匀的。



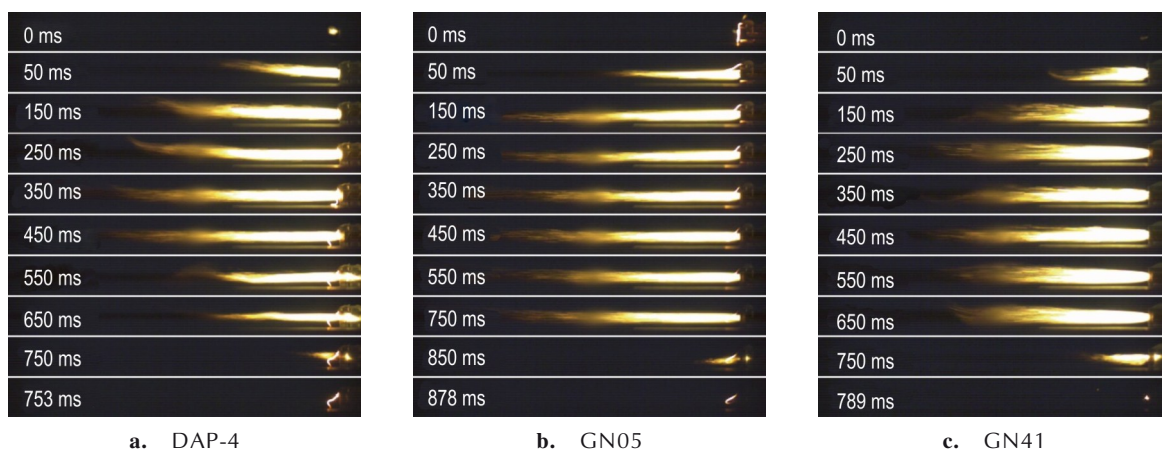


图9 DAP-4、GN05微球和GN41微球的燃烧实验图

Fig.9 Combustion test diagrams of DAP-4, GN05 microspheres and GN41 microspheres

## 2.6 机械感度测试

机械感度是衡量含能材料安全性的重要指标,分别采用BAM撞击和摩擦感度测试仪来对样品进行测试,结果如表2所示。相较于DAP-4,GN05和GN41微球的机械感度有所下降,其中撞击感度提高了5 J,摩擦感度提高了4 N。这是由于黏结剂的均匀包覆,在受到外界的机械冲击时,药物颗粒之间的直接摩擦、挤压变为药物颗粒与黏结剂包覆层的摩擦、挤压,使撞击或摩擦能量得到一定的缓冲,避免了热点的产生<sup>[23]</sup>,从而使DAP-4的感度得到了一定的降低。

表2 DAP-4、GN05微球和GN41微球机械感度

Table 2 Mechanical sensitivity for DAP-4, GN05 microsphere and GN41 microsphere

samples	IS / J	FS / N
DAP-4	20	36
GN05	25	40
GN41	25	40

Note: IS is the impact sensitivity. FS is the frictiona sensitivity.

## 3 结论

(1)通过搭建液滴微流控平台,实现了DAP-4微球的制备。随着其中GAP比例的增加,微球的球形度逐渐改善。当GAP和NC的比例为4:1时,GN41微球的球形度最好。

(2)微球GN05和GN41的热分解峰温分别为388.06 °C, 389.25 °C,与样品DAP-4的分解峰温390.21 °C相比,GAP和NC的提前分解造成微球内部热累积,分解温度均有轻微提前。

(3)微球GN41自然堆积的休止角为27°,与

DAP-4和GN05相比分别降低18°和4°。表明采用微流控技术制备的GN41微球极大地改善了DAP-4的流散性,提高了DAP-4的装药性能。

(4)通过燃烧实验表明,GN05、GN41比DAP-4的燃烧时间有轻微延长,分别延长了125 ms和36 ms,GN41微球更好地保持了DAP-4的燃烧性能。在机械感度方面,GN05、GN41和DAP-4相比,撞击感度提高了5 J,摩擦感度提高了4 N。表明GN41微球可以在更好保持DAP-4燃烧性能的同时,一定程度上降低其机械感度,提升了DAP-4的安全性。

## 参考文献:

- [1] FENG X J, ZHANG K, SHANG Y. et al. Thermal decomposition study of perchlorate-based metal-free molecular perovskite DAP-4 mixed with ammonium perchlorate[J]. *Case Stud Therm Eng*, 2022, 34: 102013.
- [2] ZHOU J, DING L, ZHAO F Q. et al. Thermal studies of novel molecular perovskite energetic material (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>) [NH<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>][J]. *Chin Chem Lett*, 2020, 31(2): 554-558.
- [3] ZHU S D, CAO X, CAO X Q. et al. Metal-doped (Fe, Nd, Ce, Zr, U) graphitic carbon nitride catalysts enhance thermal decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite[J]. *Mater Des*, 2021, 199: 109426.
- [4] SONG C G, LI X D, YANG Y. et al. Formation and characterization of core-shell CL-20/TNT composite prepared by spray-drying technique [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(6): 1936-1943.
- [5] LI Y B, YANG Z J, ZHANG J H. et al. Fabrication and characterization of HMX@TPEE energetic microspheres with reduced sensitivity and superior toughness properties [J]. *Compos Sci Technol*, 2017, 142: 253-263.
- [6] 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 technology on mechanical properties of TATB based PBX[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(21): 25-26+31.
- [7] 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. DAAF/ fluororubber composite microspheres were prepared by droplet microfluidic technique [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1105-1115.
- [8] HAN R S, LU F P, ZHANG F, et al. Thermal and ignition properties of hexanitrostilbene (HNS) microspheres prepared by droplet microfluidics [J]. *Defence Technology*, 2023, 25: 166-173.
- [9] ZHOU X Y, ZHU P, SHI J Y, et al. Self-assembly assisted by microdroplet templates confinement for the preparation of ultramixed composite energetic particulates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140204.
- [10] 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. TATB based PBX composite microspheres were prepared by droplet microfluidic technique [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 439-445.
- [11] LIU Y, GUO Y Y, ZHU R, et al. Crystal phase control and ignition properties of HNS/CL-20 composite microspheres prepared by microfluidics combined with emulsification techniques [J]. *Particuology*, 2024, 85: 241-251.
- [12] WU B D, SHI J H, WEI M S, et al. Process and performance of DAAF microspheres prepared by continuous integration from synthesis to spherical coating based on microfluidic system [J]. *Defence Technology*, 2024, 32: 629-643.
- [13] ZHANG D X, SHI J H, WU B D, et al. Using microfluidic technology to prepare octogen high-energy microspheres containing copper-aluminum composite particles with enhanced combustion performance [J]. *Mater Des*, 2023, 229: 111874.
- [14] WU B D, ZHOU J Q, GUO Y Y, et al. Preparation of HMX/TATB spherical composite explosive by droplet microfluidic technology [J]. *Defence Technology*, 2023, 21: 62-72.
- [15] LIU S J, WU B D, LI Z M, et al. Multilevel strategies for the composition and formation of DAAF/HNIW composite crystals [J]. *Crystengcomm*, 2021, 23 (44): 7750-7759.
- [16] 丁海琴, 菅晓霞, 肖乐勤, 等. 聚叠氮缩水甘油醚改性 NC 的制备与性能 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 78-82.
- DING Hai-qin, JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, et al. Preparation and properties of polyazide glycidyl ether modified NC [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 78-82.
- [17] 罗婷婷. NC/GAP 基亚微米复合含能纤维的制备及性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2020.
- LUO Ting-ting. Preparation and properties of NC/GAP submicron composite energetic fibers [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [18] 张梦瑶, 倪德彬, 于国强, 等. 钙钛矿含能材料 DAP-4 的制备工艺 [J]. 火炸药学报, 2022, 45(4): 479-485.
- ZHANG Meng-yao, NI De-bin, YU Guo-qiang, et al. Preparation technology of perovskite energetic material DAP-4 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 479-485.
- [19] LIU Y, GUO Y Y, LIU S J, et al. Preparation of flame-retardant HNS/DAAF energetic composite microspheres using droplet microfluidic technology [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 107788.
- [20] CHEN S L, YANG Z R, WANG B J, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Sci China Mater*, 2018, 61: 1123-1128.
- [21] 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.
- [22] HAN K H, ZHANG X M, DENG P, et al. Study of the thermal catalysis decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite with titanium carbide MXene [J]. *Vacuum*, 2020, 180: 109572.
- [23] 王彩玲, 赵省向. 不同粒度 AP 的机械感度 [J]. 火炸药学报, 2006, (6): 27-29.
- WANG Cai-ling, ZHAO Sheng-xiang. Mechanical sensitivity of AP with different particle size [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, (6): 27-29.

## Preparation of Micron-scale DAP-4-based Energetic Composite Microspheres by Microfluidic Technology and its Characterization

LI Jia-wei, LI Jia-fei, ZHANG Dong-xu, XUE Zhi-hua, LI Zhe-qiang, LEI Jin-shan, WANG Jing-yu, WU Bi-dong

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To improve the safety of the charging process of molecular perovskite energetic material (DAP-4), spherical granulation of DAP-4-based energetic composite microspheres was realized by altering the composite ratio of the bonding agents, Glycidyl Azide Polymer (GAP) and nitrocellulose (NC) (constituting 2% of the mass of DAP-4) using the coaxial droplet microfluidic technology. The macro and micro morphology, crystal structure, thermal properties, combustion properties, and mechanical sensitivity of the samples were tested and analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, differential thermal scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer, high-speed photography, impact sensitivity tester and friction sensitivity tester. The results indicate that DAP-4 has the best sphericity when the ratio of GAP to NC is 4:1. The crystal structure of DAP-4 is not changed after spheroidizing granulation, and the peak temperature of thermal decomposition is slightly advanced. The combustion time of DAP-4 microspheres is slightly longer than that of raw materials, overall with a very stable continuous combustion, retaining its excellent combustion performance. The GN41 microspheres can significantly improve fluidity while reducing mechanical sensitivity and improving the safety of the charging process.

**Key words:** microfluidics; molecular perovskite energetic materials (DAP-4); composite microsphere; liquidity; combustion

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023264

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

(责编: 高毅)