

文章编号:1006-9941(2022)05-0451-08

微流控技术制备叠氮化铅起爆药及其改性

韩瑞山^{1,2},张方²,卢飞朋²,王燕兰²,张蕾²,陈建华²,张蕊²,王海福¹,褚恩义²

(1.北京理工大学机电学院,北京100081;2.陕西应用物理化学研究所,应用物理化学重点实验室,陕西西安710061)

摘要:针对常规叠氮化铅($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, LA, Lead Azide)制备工艺存在自爆风险等问题,采用旋T型微流控芯片提供的微通道作为微反应器,借助其分子间扩散距离短、比表面积大、连续流动等特点,在微通道反应器内制备了微纳米尺度的LA起爆药,并使用聚焦型液滴微流控芯片对制备的LA起爆药进行了球形化改性处理。研究了反应物流速、有机溶剂、晶型控制剂等因素对产物的影响,并采用SEM、XRD、DSC等手段对产物进行了表征,对比了微流LA、微球LA与常规粉末LA的感度及爆炸性能。结果表明,通过控制微流控反应参数,可有效控制LA起爆药产物粒径,且制备的LA起爆药均为 α 型晶体;LA起爆药经球形化改性后,显著提高了其撞击感度 H_{50} (25.5 cm到12.1 cm)、降低了静电火花感度 E_{50} (1.98 kV到2.97 kV)和火焰感度 L_{50} (26.3 cm到16.1 cm),同时提高了爆压(升高63.6%)。基于微流控技术的LA起爆药制备和改性是一种安全高效方法,为敏感起爆药的可控制备和调控提供了新思路。

关键词:微流控技术;起爆药;叠氮化铅(LA);球形化;感度

中图分类号:TQ563

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022011

1 引言

叠氮化铅($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, LA, Lead Azide)作为广泛应用于火工品的单质起爆药,其爆轰成长快,起爆能力强,但在制备过程中由于针状 β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的生成存在自爆危险,给其生产研制带来巨大的安全隐患。为避免LA在合成时的自爆现象,人们采取了一系列技术措施(如加入晶型控制剂、施加搅拌等)改善LA结晶形态,降低自爆风险^[1-3],但仍不能满足火工药剂合成制备过程中本质安全的要求。

微流控技术是一种以在微尺度下精确操控微流体为主要特征的技术,具有将生物、化学等实验室的样品制备、反应、分离和检测等基本功能缩微到厘米级芯片上的能力,可实现多种单元技术在整体可控的微小平台上灵活组合、规模集成^[4-6]。基于微流控技术的微反

应器能实现反应物料的瞬间均匀混合,在沉淀反应中,能够确保沉淀晶体形成、生长的时间基本一致,有利于获得窄粒径分布的晶体颗粒^[7-10]。在含能材料领域,已有研究人员将微流控技术应用到含能材料的制备改性研究,包括反应硝化^[11-14]、起爆药合成^[15-19]、炸药重结晶^[20-24]、球形化改性^[25-29]等。微流控技术可使许多反应过程变得更经济、快速、安全和环保,具有过程安全可控、高效节能、研制成本低等优势^[30],还可实现人机隔离,提高含能材料制备的自动化、连续化程度,显著提高反应效率和安全性,是含能材料制备中的一种本质安全技术^[31-34]。

本研究利用旋T型微混合芯片中微通道反应器流体可控、混合高效、连续化反应等特点,合成微纳米结构的LA起爆药,随后利用聚焦型微流芯片将合成的LA起爆药进行球形化改性,制备出LA微球,研究了反应条件对产物的影响,并采用SEM、XRD、DSC等手段对产物进行了表征,对比了微流LA、微球LA与常规粉末LA的感度及爆炸性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

收稿日期:2022-01-12;修回日期:2022-02-13

网络出版日期:2022-03-29

作者简介:韩瑞山(1990-),男,工程师,主要从事微纳结构火工药剂研究。e-mail:731308327@qq.com

通信联系人:王海福(1966-),男,教授,主要从事活性毁伤与弹药战斗部技术研究。e-mail:wanghf@bit.edu.cn

褚恩义(1965-),男,研究员,主要从事新型火工品技术研究。e-mail:enyichu@163.com

引用本文:韩瑞山,张方,卢飞朋,等.微流控技术制备叠氮化铅起爆药及其改性[J].含能材料,2022,30(5):451-458.

HAN Rui-shan, ZHANG Fang, LU Fei-peng, et al. Preparation and Modification Technology of Lead Azide Primary Explosive Based on Microfluidics[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):451-458.

NaN₃,分析纯,郑州派尼化学试剂厂;乙醇(EtOH),分析纯,成都市科隆化学品有限公司;异丙醇(IPA),分析纯,四川西陇化工有限公司;丙酮(CP),分析纯,成都市科隆化学品有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,成都市科隆化学品有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC),800~1200 mPa·s,上海沪试化学试剂;羟乙基纤维素(HEC),1500~2500 mPa·s,阿拉丁试剂(上海)有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,上海国药集团;三甲基氯化铵(CTAB),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;乙酸乙酯(EtOAc),分析纯,西陇化工股份有限公司;硝化棉(NC),四川北方硝化棉股份有限公司;BYK-410,毕克化学(铜陵)有限公司。

TESCAN VEGA TS5136XM 扫描电子显微镜(捷克),BRUKER D8 advance X 射线衍射仪(德国),NETZSCH DSC204F1 差示扫描量热仪(德国),撞击感度测试仪(中国),静电火花感度测试仪(中国),火焰感度测试仪(中国),兰格 TS-1B 恒流泵(中国)。聚焦型微流控芯片,苏州汶灏微流控技术有限公司,玻璃材质,芯片通道深度 100 μm,宽度 400 μm(十字交叉区域 250 μm)。

2.2 实验过程

2.2.1 LA 起爆药制备

LA 起爆药的快速沉淀反应按以下反应方程式进行:



将一定量 Pb(NO₃)₂、NaN₃ 分别溶解于去离子水中,根据 Pb(N₃)₂ 的理论组成,将 Pb(NO₃)₂ 及 NaN₃ 按物质的量浓度 1:2 的比例配制。采用多通道恒流泵,分别将两种溶液输送到旋 T 型微流控芯片中,由于旋 T 型微流控芯片的微通道交汇处存在一定的高度差,从而使两股流体在流经 T 型通道连接处时,产生相反的速度和压力梯度,在主通道方向上呈旋流运动。随后混合流体再分裂为两股流体,流经下一个 T 型通道连接处,形成方向相反的旋流运动,从而增强混合扰动,实现快速混合。从旋 T 型微流控芯片出口流出的沉淀产物经离心收集,在水浴烘箱内干燥,干燥温度 50 ℃。实验装置示意图如图 1 所示。

2.2.2 LA 起爆药微球制备

分散相制备:首先将 0.1 g NC 完全溶解在 10 mL EtOAc 中,然后将 2 g LA 起爆药加入上述制备的 NC/EtOAc 溶液中,并加入质量分数为 0.1% 的 BYK-410 流变助剂,防止 LA 起爆药过快沉降,充分搅

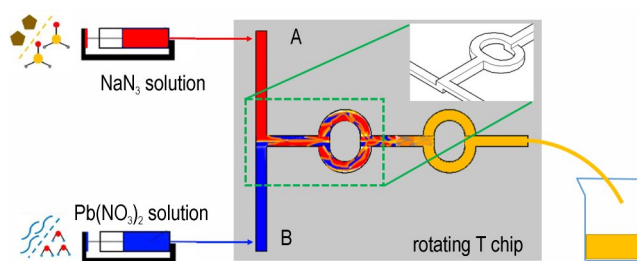


图 1 旋 T 型微流控芯片中 LA 起爆药合成装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of LA primary explosive synthesis device

拌 15 min 使其完全分散,得到分散相溶液。

连续相制备:将 2 g SDS 溶于 100 mL 去离子水中,制备出连续相溶液。

聚焦型微流控芯片制备 LA 微球示意图如图 2 所示。使用注射泵将分散相和连续相注入微通道中,利用聚焦型微流控芯片将悬浮 LA 颗粒的分散相分散在连续相水中,形成悬浮有 LA 颗粒的乙酸乙酯微液滴(水包油 O/W),经过连续相水溶液的萃取作用,使微液滴中的乙酸乙酯缓慢扩散到水溶液里,从而使液滴中溶解的 NC 析出,形成固化的 LA 微球。

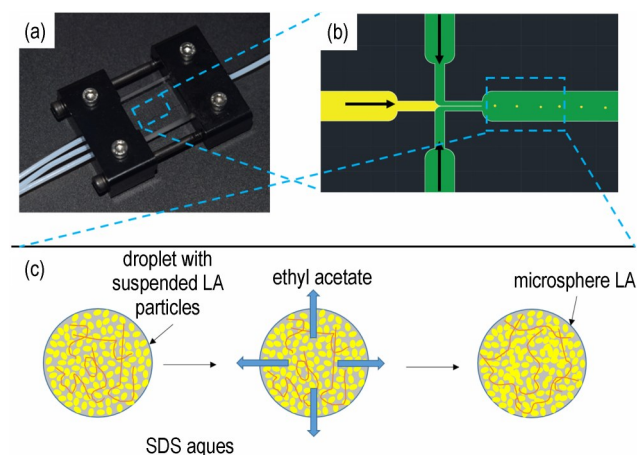


图 2 聚焦型微流控芯片制备 LA 微球示意图

Fig.2 Schematic diagram of LA microspheres prepared by flow-focusing microfluidic chip

3 结果与讨论

3.1 LA 起爆药的制备及表征

3.1.1 流速对 Pb(N₃)₂ 制备的影响

为考察反应物溶液在微通道中的流速对沉淀产物的影响,配制了浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 NaN₃ 溶液,通过恒流泵调整反应溶液的流动速度,依据恒流泵量程,设置流速分别为 0.5,

1, 2, 4, 8 mL·min⁻¹。扫描电镜照片如图3所示,可以看出,微流反应所制备的LA颗粒呈块状或短棒状颗粒,在五种流速下获得的颗粒平均粒径分别为1.20, 1.25, 1.17, 1.01, 1.27 μm,均小于常规粉末叠氮化铅的2.52 μm。随着溶液流速的增大,颗粒粒径会首先

略微减小,而后升高。这是由于随着流速的增加,旋T型微流芯片有利于增强反应溶液的混合,形成更多的晶核,使得产物颗粒粒径变小,但同时过高的流速意味着,溶液在微流通道中的滞留时间很短,还未充分反应即已离开旋T型微流芯片。

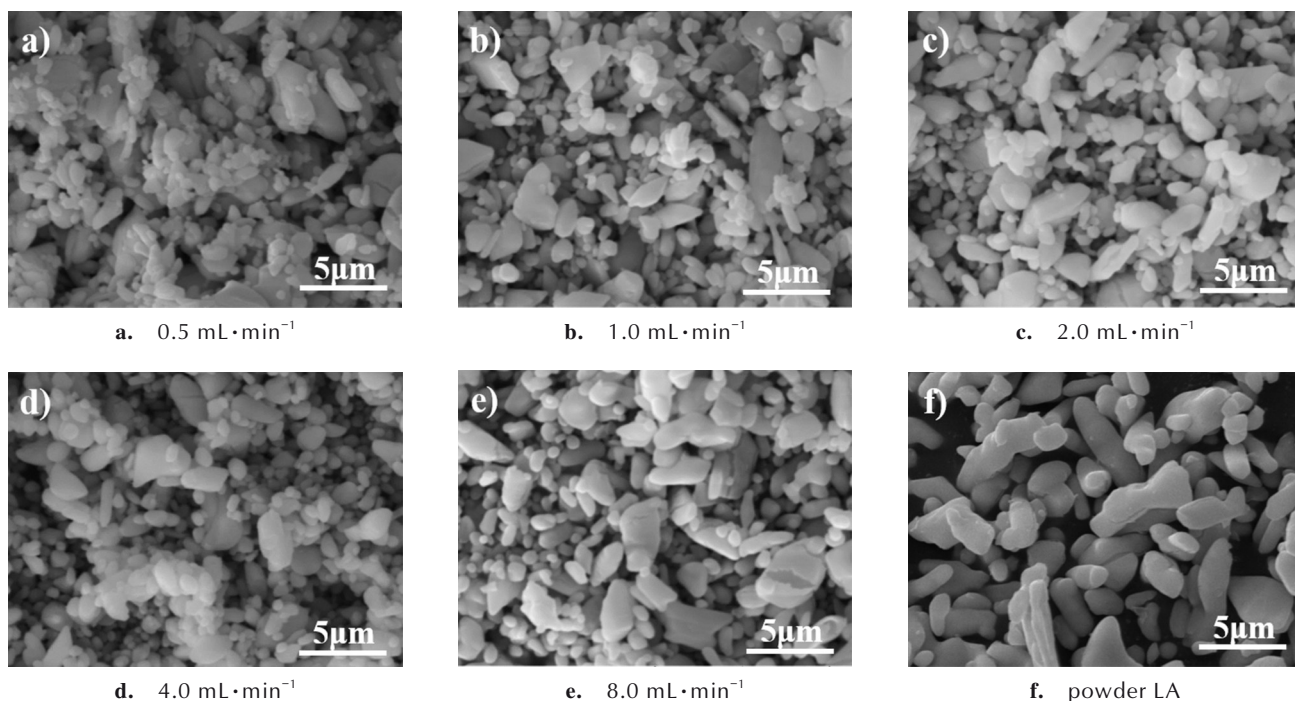


图3 不同流速下的LA起爆药扫描电镜照片

Fig.3 SEM of LA primary explosive at different flow rates

3.1.2 添加剂对Pb(N₃)₂制备的影响

晶体的外形和晶体的生长,虽然受晶体内部结构的制约,但在一定程度上也受外因(如介质温度、压力、浓度、杂质或晶型控制剂等)的影响。通过调整晶体生成的外界条件,采用晶核生成和晶体成长控制技术,可以控制起爆药的晶体形态和粒径大小。溶剂和晶型控制剂是影响炸药晶体结晶和生长的重要因素,通过在0.5 mol·L⁻¹的Pb(NO₃)₂溶液和1 mol·L⁻¹的NaN₃溶液中分别加入1/2体积的乙醇(EtOH)、异丙醇(IPA)、丙酮(CP)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)等可与水完全混溶的有机溶剂,以及在NaN₃溶液中分别加入1%质量分数的羧甲基纤维素钠(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、十二烷基硫酸钠(SDS)和三甲基溴化铵(CTAB)等晶型控制剂,研究了溶剂和晶型控制剂对LA起爆药结晶行为的影响,结果如图4所示。

由图4a~4d可以看出,制备的LA起爆药均为块状或短柱状晶体,其中加入EtOH和IPA制备的LA起爆药粒径与未加混合溶剂的相当,而加入NMP和CP的

反应物溶液中LA起爆药粒径分别增大和减小。这可能是由于加入混合溶剂后改变了LA起爆药的过饱和度和,从而影响了晶核形成速率和晶体成长速度,产生不同的粒径。图4e~4h可以看出,添加CMC的LA颗粒晶形多为柱状晶体,且颗粒大小差异很大,这是由于CMC可与Pb²⁺形成晶核,并增加溶液粘度,使得反应溶液生成大量的晶核,并缓慢生长,最终形成粒径具有较大差异的颗粒。而HEC为非离子型表面活性剂,与LA晶面相互作用力较弱,使加入HEC的LA与纯水溶液的LA相比,颗粒形貌基本没有变化。加入SDS作为晶型控制剂的反应溶液,获得了极为细小的LA颗粒,其晶形也多为块状晶体,这是由于阴离子型表面活性剂SDS也易与Pb²⁺产生络合作用形成晶核,但其不具有增稠作用,从而使生成的大量晶核能够快速生长,形成大量细小的结晶。而加入阳离子型表面活性剂CTAB的反应溶液,获得了片状、粒径较大的LA颗粒,这可能是由于CTAB影响了LA不同晶面的生长速度,从而调控了结晶形态。因此,在反应溶剂中加入有机

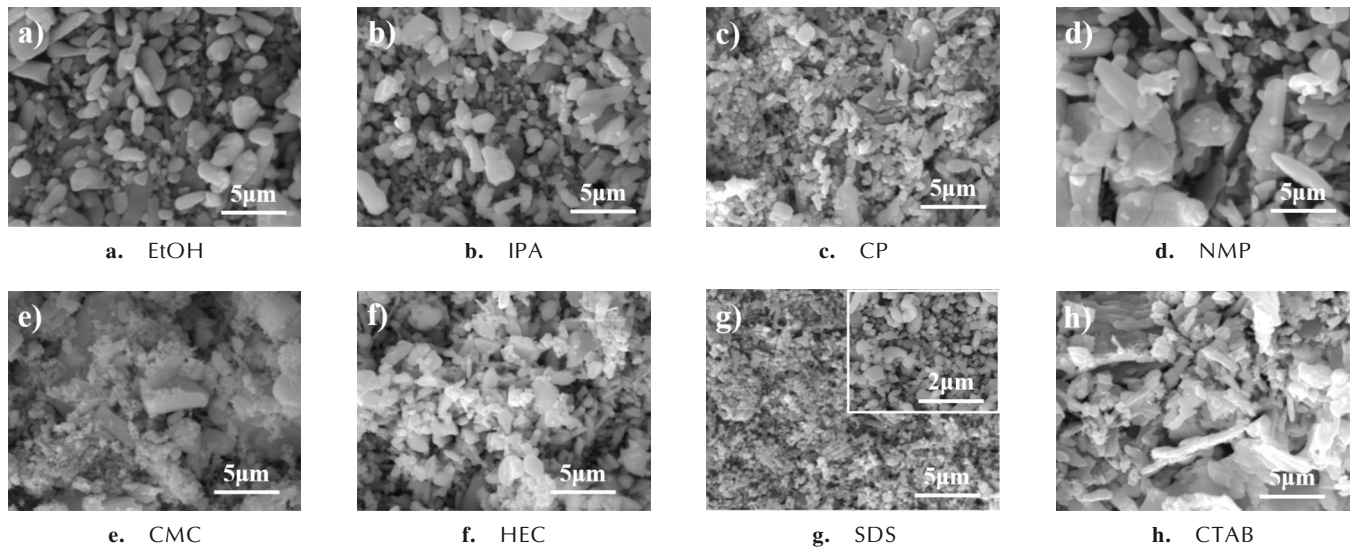


图4 添加剂对LA起爆药的影响

Fig.4 The effect of additives on LA primary explosive

溶剂CP或使用SDS作为晶型控制剂,可有效降低LA的颗粒尺寸,获得微纳米结构的LA起爆药。

3.2 LA起爆药微球的制备及表征

本研究使用聚焦型微流控芯片进行LA起爆药微球的制备,聚焦型微流控芯片结构及LA起爆药微球形成过程如图2所示。当分散相和连续相溶液经过芯片中狭窄的十字通道时,通道中间的分散相受到两侧连续相的挤压,在两侧压力的作用下变为一股细小的射流。当分散相射流流出狭窄通道后,作用在分散相液体上的压力消失,射流在表面张力的作用下断裂成小液滴,形成水包油(O/W)的微乳液。由于乙酸乙酯与水互相微溶的特性,液滴中的乙酸乙酯与水溶液相互扩散,致使液滴中的乙酸乙酯被提取到水溶液中。使乙酸乙酯中溶解的少量硝化棉析出固化,形成LA起爆药微球。

对LA起爆药微球进行干燥后,通过扫描电子显微镜对制备的LA起爆药微球形貌进行了表征,如图5所

示。由图5可见,使用上述方法制备的LA起爆药微球基本呈球形。使用Nano Measurer软件测量了扫描电子显微镜照片上所有LA微球的粒径,并进行了粒径分布统计,结果显示,其平均粒径为17.17 μm ,粒径范围为7~40 μm ,其中 D_{10} 为11.79 μm , D_{50} 为16.49 μm , D_{90} 为22.92 μm 。在高放大倍数下观察,微球颗粒由大量LA起爆药聚集而成,LA微球内部呈疏松结构,这是乙酸乙酯溶液由液滴内部向水溶液中扩散时形成的。

3.3 制备及改性的LA起爆药性能测试

3.3.1 XRD表征和DSC分析

为比较使用微流控方法制备的微流LA、微球LA与常规方法制备的粉末LA起爆药之间的性能差异,采用XRD、DSC等手段对产物进行了表征。图6a为微流LA、微球LA与粉末LA的XRD谱图,可以看出,三种LA起爆药的XRD谱图完全相同,主要产物成份均为 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$,且为斜方晶系的LA晶体,即 $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 。图6b为微流LA、微球LA和粉末LA的DSC谱图。由图6b

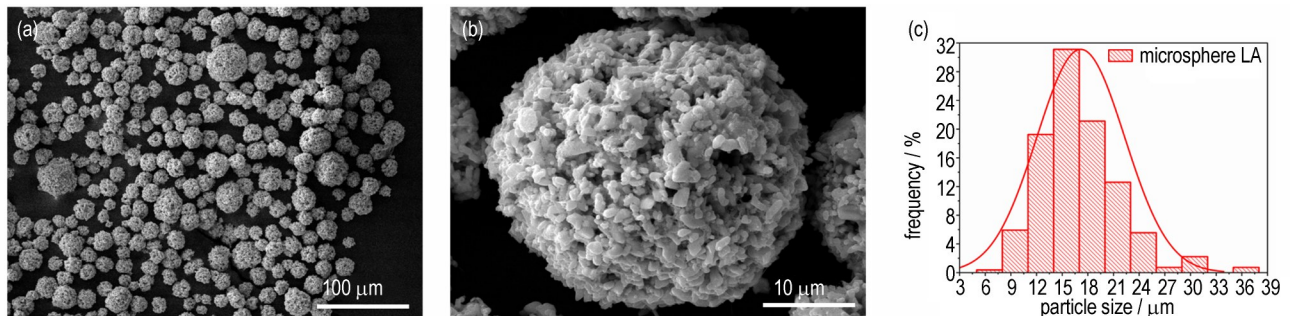


图5 LA起爆药微球扫描电镜照片及粒径分布直方图

Fig.5 SEM and distribution histogram of microsphere LA

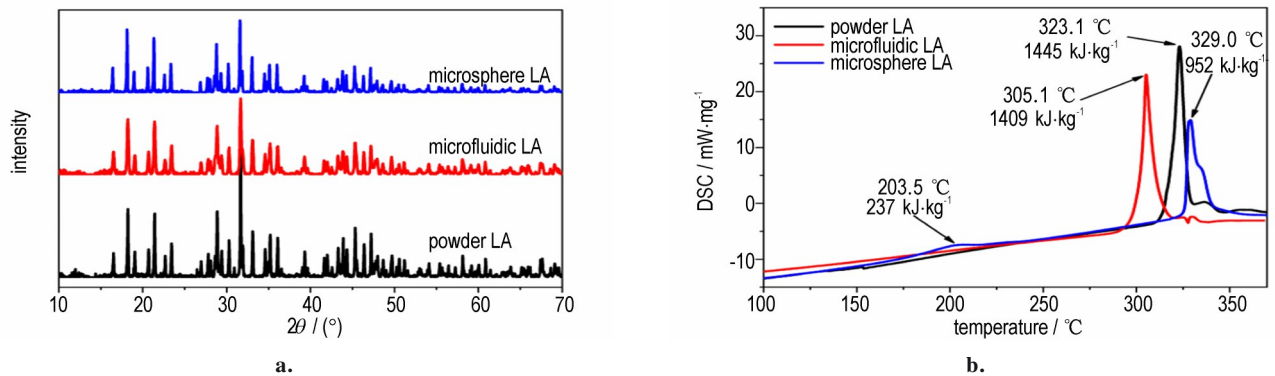


图6 粉末LA、微流LA、微球LA的XRD谱图和DSC曲线

Fig.6 XRD spectra and DSC curves of powder LA, microfluidic LA, and microsphere LA

可知,使用微流控快速混合技术制备的微流LA起爆药热分解峰温度为305.1 °C,较常规方法制备的粉末LA热分解峰温度降低了18 °C。原因是微流控方法制备的LA起爆药,较常规方法而言可以获得更小的粒径,从而具有更高的反应活性,易于反应。而将微流LA改性为微球LA后,其热分解峰温度升高至329.0 °C,显著大于微流LA。这说明,球形化改性后的LA起爆药具有更高的耐热温度。对三种LA起爆药放热峰进行积分,计算得到其分解放热量分别为1445,1409,952 kJ·kg⁻¹。可见使用微流控方法制备的LA起爆药放热量与常规方法差异性不大,而球形化改性后的LA起爆药放热量减小,分析认为是少量添加的NC在203 °C时分解,放出了少部分热量,致使微球LA在329.0 °C时的放热量减少。

3.3.2 感度性能

为比较使用微流控方法制备的微流LA、微球LA与常规方法制备的粉末LA感度差异,依据GJB

5891-2006对微流LA、微球LA及粉末LA进行了感度试验,其50%发火感度数据列于表1。可见,与常规方法制备的粉末LA相比,使用微流控方法制备的LA起爆药具有更高的撞击感度、更低的火焰感度和静电感度。其中微流LA感度变化较小,与常规LA起爆药相比只有略微差异。而经过球形化改性后的微球LA,其撞击感度升高了一倍有余,而静电感度和火焰感度降低了约1/3,变化最为显著。这可能由于NC的加入和球形化的改性处理,改变了LA起爆药的形貌,从而使其感度发生了变化。

3.3.3 爆炸性能

为比较微流LA、微球LA与粉末LA的爆炸性能,采用PVDF压电薄膜对LA起爆药爆炸后的输出压力进行测试,如图7所示。通过比较单位药量起爆药引发后产生的压力输出信号的积分面积,定性地比较不同方法制备的LA起爆药的输出能量特性。表2是测量的LA起爆药的爆压数据,可以看出单位装药量下微

表1 LA感度试验结果

Table 1 Sensitivity test result

number	sample	impact sensitivity (H_{50}) / cm	electric spark sensitivity(E_{50}) / kV		flame sensitivity (L_{50}) / cm
1	powder LA	25.5±3.9	positive 1.97	1.98	26.3
			negative 1.99		
2	microfluidic LA	24.1±4.5	positive 2.00	2.10	19.7
			negative 2.20		
3	microsphere LA	12.1±3.9	positive 3.08	2.97	16.1
			negative 2.86		
test conditions		mass of the drop weight: 800 g charge: 20 mg test numbers: 30	electrode gap: 0.5 mm polarity: positive & negative capacitance: 10000 pF resistance: 100 kΩ charge: 25 mg test numbers: 30		Charge: 20 mg test numbers: 30

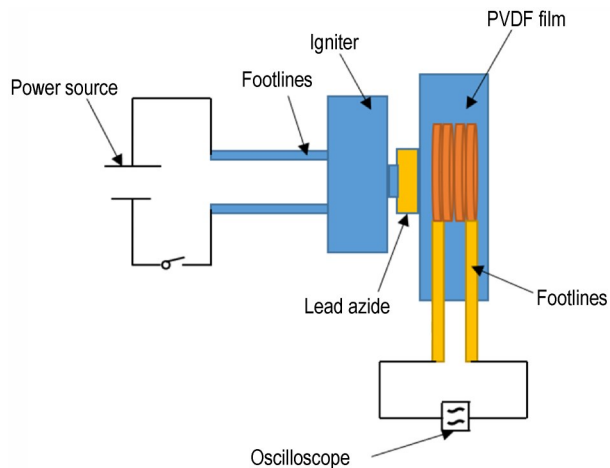


图7 爆压测试装置示意图

Fig.7 Schematic diagram of explosion pressure test device

表2 爆压测试结果

Table 2 Detonation Pressure test result

sample	charge /mg	integral value/ 10^{-5}	unit integral value/ $10^{-5} \cdot \text{mg}^{-1}$	average
powder LA	6.07	5.414	0.892	0.827
	7.23	6.013	0.832	
	6.63	5.013	0.756	
	7.75	10.694	1.380	
microfluidic LA	6.83	6.174	0.904	0.999
	7.39	5.280	0.714	
microsphere LA	5.35	5.838	1.091	1.353
	4.77	6.675	1.399	
	4.64	7.282	1.569	

球LA的爆压积分值最高(相较粉末LA提高了63.6%),其次是微流LA。这说明微流控方法制备的LA起爆药具有较高的输出能力。这是由于微球LA中少量的NC随叠氮化铅爆炸时能够产生了更多气体,从而获得了更大的爆压。

4 结论

本研究基于微流控技术的LA制备和改性方法,得到主要结论如下:

(1)使用旋T型微流混合芯片和聚焦型微液滴芯片分别制备了微流LA和微球LA,微流LA的粒径和形貌可通过流速、反应物溶液、晶型控制剂等因素进行有效的调控。

(2)XRD和DSC测试结果表明,所制备的微流LA、微球LA均为 α 型晶体,且微流LA的反应活性高于常规方法制备的粉末LA。

(3)感度测试结果表明,使用液滴微流控方法进行LA起爆药球形化改性后,可显著提高其撞击感度 H_{50} (25.5 cm到12.1 cm),降低静电火花感度 E_{50} (1.98 kV到2.97 kV)和火焰感度 L_{50} (26.3~16.1 cm),这说明球形化改性处理是一种调控LA起爆药感度的有效途径。

(4)爆压测试结果表明,在单位装药量下微球LA的爆压积分值最高(升高了63.6%),其次是微流LA,这表明微流控方法制备的LA起爆药具有较高的爆炸输出能力。

(5)旋T型微流混合芯片可以实现微纳米LA起爆药的高效均匀制备,聚焦型微液滴芯片为制备LA微球提供了精确的液滴模板,表明微流控技术是一种可安全制备、改性处理LA起爆药的有效方法。

参考文献:

- [1] 肖月华,张海金.新型起爆药的应用[J].爆破器材,2003,32(1):24-28.
XIAO Yue-hua, ZHANG Hai-jin. New primary explosives[J]. *Explosive Materials*, 2003, 32(1): 24-28.
- [2] 张英豪,曹文俊,田淑文.几种起爆药的性能与应用探讨[J].火工品,2008(3):23-25.
ZHANG Ying-hao, CAO Wen-jun, TIAN Shu-wen. Performance and application of several primary explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(3):23-25.
- [3] 劳允亮,盛涤纶.火工药剂学[M].北京:北京理工大学出版社,2011:68-96.
LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosives and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011: 68-96.
- [4] 方肇伦,方群.微流控芯片发展与展望[J].现代科学仪器,2001:3-6.
FANG Zhao-lun, FANG Qun. Developments and trends of microfluidic chip analytical systems[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2001: 3-6.
- [5] 林炳承,秦建华.微流控芯片实验室[J].色谱,2005,23(5):456-463.
LIN Bing-cheng, QIN Jian-hua. Laboratory on a microfluidic chip[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2005, 23(5): 456-463.
- [6] 赵亮,黄岩谊.微流控技术与芯片实验室[J].大学化学,2011,26(3):1-8.
ZHAO Liang, HUANG Yan-yi. Microfluidic technologies and lab-on-a-chip[J]. *University Chemistry*, 2011, 26(3): 1-8.
- [7] 董玲.微流控合成简介及其研究进展[J].合肥师范学院学报,2009,27(3):82-85.
DONG Ling. The research development in micro-fluidic synthesis[J]. *Journal of Anhui Institute of Education*, 2009, 27(3): 82-85.
- [8] ZHAO Chun-xia, HE Li-zhong, QIAO Shi-zhang, et al. Nanoparticle synthesis in microreactors[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(7): 1463-1479.
- [9] 金杰,董玲,张克华,等.微流控合成研究进展[J].有机化学,

- 2012(32): 201-209.
- JIN Jie, DONG Ling, ZHANG Ke-hua, et al. Recent advances in microfluidic synthesis[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012(32): 201-209.
- [10] 刘超. 微流控芯片快速混合器及其应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- LIU Chao. Development and application of rapid mixer based on microfluidic chip[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [11] 宋红燕, 王鹏, 孟文君, 等. 微反应器在强放热反应中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 762-765.
- SONG Hong-yan, WANG Peng, MENG Wen-jun, et al. Application of microreactor in strong exothermic reactions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 762-765.
- [12] 韩骏奇, 孟子晖, 孟文君, 等. 微反应器中合成硝酸酯炸药[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 34-36.
- HAN Jun-qi, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, et al. Synthesis of nitrate ester explosives in micro reactor[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 34-36.
- [13] ANTES J. Nitration chemistry in continuous flow using acetyl nitrate [C]//45th International Annual Conference of Fraunhofer ICT, 2014: 102.1-102.6.
- [14] ZUCKERMAN N B, SHUSTEFF M, PAGORIA P F, et al. Microreactor flow synthesis of the secondary high explosive 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)[J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2015, 5(3): 178-182.
- [15] CLARIDGE R, COMBES D. Mems Detonator: US0008334A1 [P], 2013.
- [16] ZHOU Nan, ZHU Peng, RONG Yi, et al. Microfluidic synthesis of size-controlled and morphologically homogeneous lead trinitroresorcinate produced by segmented flow [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41: 899-905.
- [17] ZHAO Shuang-fei, ZHOU Nan, ZHU Peng, et al. Optimization synthesis of morphologically homogeneous and rod-like structure barium trinitroresorcinate produced by segmented flow[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2018, 51(6): 524-529.
- [18] ZHOU Xing-yi, CHEN Cong, ZHU Peng, et al. Microreaction system combining chaotic micromixing with fast mixing and particle growth in liquid-segmented flow for the synthesis of hazardous ionic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 186-194.
- [19] CHEN Cong, ZHAO Shuang-fei, ZHU Peng, et al. Improvement of silver azide crystal morphology and detonation behavior by fast mixing using a microreaction system with an integrated static micromixer [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(1): 154-162.
- [20] ZHAO Shuang-fei, WU Jia-wei, ZHU Peng, et al. Microfluidic platform for preparation and screening of narrow size-distributed nanoscale explosives and super mixed composite explosives [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13191-13204.
- [21] ZHAO Shuang-fei, CHEN Cong, ZHU Peng, et al. Passive micromixer platform for size- and shape-controllable preparation of ultrafine HNS [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16709-16718.
- [22] SHI Jin-yu, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Microfluidic strategy for rapid and high-quality control of crystal morphology of explosives[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(6): 1093-1103.
- [23] NING Jue-yong, LIU Jin-bo, LIU Jian-zhe, et al. Multi-parallel microfluidic recrystallization and characterization of explosives[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021.
- [24] 李丽, 尹婷, 伍波, 等. 基于溶剂/非溶剂法的微通道结晶制备 CL-20/HMX 共晶[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 62-69.
- LI Li, YIN Ting, WU Bo, et al. Preparation of CL-20/HMX co-crystal by microchannel crystallization based on solvent/non-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 62-69.
- [25] HEINTZ T, FUCHS A. Continuous production of spherical ammonium ditramide particles (ADN-PRILLS) by microreaction technology [C]//41st International Annual Conference of Fraunhofer ICT, 2010: 100.1-100.11.
- [26] 史雨. 微流控技术制备 CL-20 微球[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- SHI Yu. Preparation of the spherical CL-20 based on the microfluidic technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [27] 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.
- [28] HAN Rui-shan, CHEN Jian-hua, ZHANG Fang, et al. Fabrication of microspherical hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology[J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 184-190.
- [29] SHI Jin-yu, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Continuous spheroidization strategy for explosives with micro/nano hierarchical structure by coupling microfluidics and spray drying[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412.
- [30] ZHAO Shuang-fei, YAN Fan-yu-hui, ZHU Peng, et al. Micro-segmented flow technology applied for synthesis and shape control of lead styphnate micro-particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43: 286-293.
- [31] LOEBBECKE S, ANTES J, FERSTL W, et al. Microreactors for processing of hazardous and explosible reactions[C]//IChemE Symposium Series, 2007: No. 153,1-6.
- [32] VISAVELIYA N, KNAUER A, KOEHLER J M. Application of polyionic macromolecules in micro flow syntheses of nanoparticles [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218(2).
- [33] 夏焕明, 赵双飞, 朱朋, 等. 一种基于微流控技术的纳米炸药制备系统: CN201811027496.6[P], 2018.
- XIA Huan-ming, ZHAO Shuang-fei, ZHU Peng, et al. A nano-explosive preparation system based on microfluidic technology: CN201811027496.6[P], 2018.
- [34] 沈瑞琪, 朱朋, 叶迎华, 等. 危险化学物质的微流控合成与制备技术[J]. 科技导报, 2018, 36(16): 46-52.
- SHEN Rui-qi, ZHU Peng, YE Ying-hua, et al. Microflow synthesis and preparation of hazard chemical materials [J]. *Science & Technology Review*, 2018, 36(16): 46-52.

Preparation and Modification Technology of Lead Azide Primary Explosive Based on Microfluidics

HAN Rui-shan^{1,2}, ZHANG Fang², LU Fei-peng², WANG Yan-lan², ZHANG Lei², CHEN Jian-hua², ZHANG Rui²,
WANG Hai-fu¹, CHU En-yi²

(1. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, Shaanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: The conventional lead azide ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, LA) preparation process has problems such as the risk of self-explosion. Aiming at the above problems, the spin-T microfluidic chip with the characteristics of short diffusion distance, large specific surface area, and continuous reaction was used as a microreactor. And then, the LA primary explosive synthesized by microfluidics was spherically modified by using the flow-focusing droplet chip. The effects of the flow rate, crystal form control agent, and other factors on the product were investigated by SEM, XRD, and DSC. The sensitivity and explosion performance of microfluidic LA, microsphere LA, and powder LA were compared. The results show that by controlling the microfluidic reaction parameters, the particle size of the LA can be effectively controlled, and they were all α -type. After the spheroidization, the impact sensitivity H_{50} (25.5 cm to 12.1 cm) was significantly improved, but the electrostatic spark E_{50} (1.98 kV to 2.97 kV) and flame sensitivity L_{50} (26.3 cm to 16.1 cm) were reduced. At the same time, the detonation pressure was increased (by 63.6%). It shows that the microfluidic technology was an effective method that can safely prepare and modify the LA primary explosive, which provided an idea for the controllable preparation and regulation of sensitive primers.

Key words: microfluidic; primer; lead azide(LA); spheroidization; sensitivity

CLC number: TQ563

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022011

(责编:高毅)