

文章编号:1006-9941(2022)05-0511-16

微流控技术调控炸药结构形态的研究进展

石锦宇^{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)

摘要: 炸药的综合性能不仅取决于其化学组成,更大程度上取决于其晶体颗粒形态,有时其结构形态还成为关键作用因素。微流控技术因其较高的传质传热效率、精准的参数控制和本质安全性在炸药结构形态调控方面具备很大的优势,成为新的研究关注点。本文就液滴流和连续流在起爆药和猛炸药的粒径、粒径分布、晶体形貌和聚集结构方面的研究状况进行分析与总结,分析得出液滴流所具有的稳定反应环境和弹性滞留时间适合于起爆药的结构形态调控,其具备的良好尺寸均一性和单分散性适合于球形化猛炸药微粒的制备,而连续流的高混合效率则与猛炸药的结晶性质更加契合。结合目前相关研究在后处理方式、理论适用性、微流体操纵手段以及智能化程度方面的不足提出了相应的建议,为微流控技术在炸药领域的进一步发展提供了思路和参考。

关键词: 结构形态;微流控技术;炸药;粒径分布;晶体形貌;聚集结构

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022023

1 引言

炸药作为产生化学爆炸的基本材料,在军用和民用方面都占有重要地位。随着研究的深入和相关领域的快速发展,对炸药在反应活性、反应传热传质能力、热分解或热爆炸等基础理化性能的要求也越来越高。这些性能不仅取决于炸药的化学组成,更大程度上取决于其粒径、粒径分布、晶体形貌和聚集结构等微观结构形态,有时其结构形态还成为关键作用因素^[1]。因此,实现更小粒径或者更高比表面积已不再是微纳化研究的唯一目标,微纳米尺度下炸药的微观形貌和粒径结构控制逐渐成为新的关注点^[2-7]。目前常用的凝聚结晶方法在微纳米炸药结构调控方面已经得到了显著的发展,然而这些方法均是在宏观尺度下进行的,结晶过程中环境的稳定性和可调性还有进一步提高的空间。

收稿日期: 2022-01-24; 修回日期: 2022-03-08

网络出版日期: 2022-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助(22075145)

作者简介: 石锦宇(1995-),男,博士研究生,主要从事微化学反应与微流体控制技术研究。e-mail: shijinyu@njjust.edu.cn

通信联系人: 朱朋(1978-),男,副研究员/博士生导师,主要从事爆炸箔点火与起爆微系统、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: 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.

微流控是指在数十到数百微米的尺度上操作和控制流体的科学和技术^[8-10]。在微小的空间和时间尺度条件下,连续流动的传热传质效率高、易于实现流量比、混合效率和温度的精确控制^[11-12],同时具有试剂消耗量少、产率高,易于实现并联放大、高通量筛选和在线监测等特点,从而特别适合于实现微纳米炸药的结构形态调控和小批量制备。

典型炸药根据在爆炸威力和感度上的差异可分为起爆药和猛炸药^[13],本文基于微流控技术在炸药结构形态调控方面开展的相关工作,主要分析与总结了液滴流和连续流在起爆药和猛炸药结构形貌方面的研究状况,其中液滴流主要用于调控起爆药的粒径、粒径分布、晶体形貌以及制备猛炸药的球形化微粒;连续流主要用于调控猛炸药的粒径、粒径分布、晶体形貌以及聚集结构。本文对未来的发展方向进行了展望,希望为微流控技术在含能材料领域的进一步应用提供思路和参考。

2 基于液滴流的起爆药结构形态调控

2.1 液滴微流控

液滴微流控的本质是将一种液体分散到另一种与其不相溶的液体或气体中形成微小体积单元,形成液

滴的液体被称为离散相,另一种液体或者气体被称为连续相^[14]。根据形成液滴的微通道结构可将液滴微流控分为:T型通道法(T-junction)、流动聚焦法(flow-focusing)以及同轴流法(co-axial flow)^[14]。同时,基于两相液体在形成液滴时不同的动力学特性和流动特性,液滴的生成机理也可被分为:挤压(squeezing)、滴流(dripping)以及射流(jetting)^[15-17],如图1所

示。液滴微流控对起爆药的结构形态调控主要利用了其液滴内对流的高效混合和液滴内稳定的反应环境。与连续流不同,液滴内部体积较小,流体不存在较大的速度差异,液滴内部的反应物质具有更加充分的混合程度和更加稳定的反应环境^[18],有利于起爆药高质量的结构调控,同时所需试剂少,提高了安全性,降低了成本。

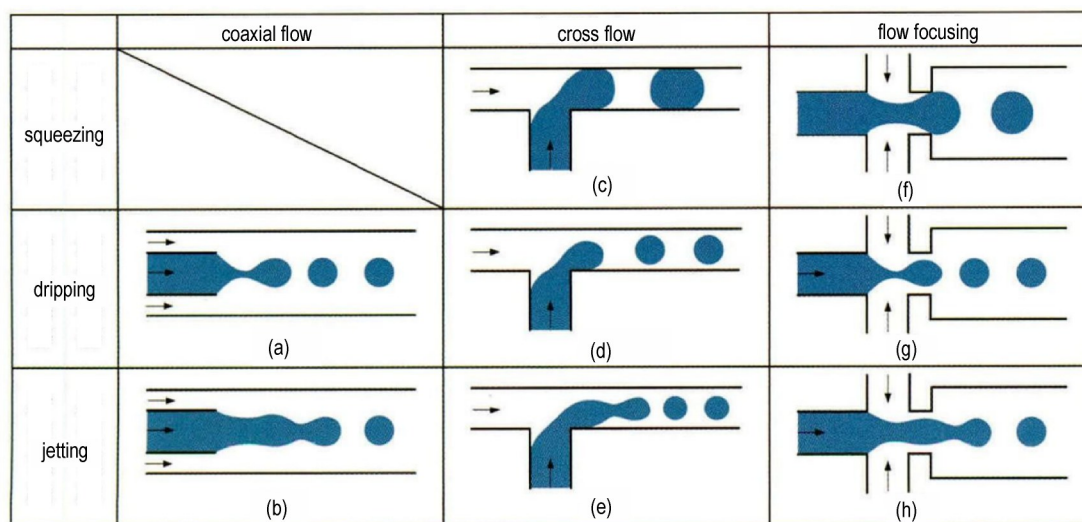


图1 三种常见的液滴制备方式及液滴生成机理^[15]

Fig.1 Three common droplet preparation methods and droplet generation mechanism^[15]

2.2 液滴流调控起爆药的粒径及粒径分布

作为晶体品质的重要评价指标,粒径和粒径分布直接影响起爆药的流散性、安定性以及感度等诸多性能。在起爆药晶体粒度及粒径分布调控方面,南京理工大学较早地开展了液滴微流控的相关工作。周楠等^[19-20]设计并组建了一种用于合成斯蒂芬酸铅(LTNR)的液滴流微流控系统。相比于宏观尺度的常规合成方法,液滴微流控技术将起爆药的合成引入到微尺度下,使得整个合成过程具有更高的传质传热效率和更加稳定的反应环境。基于该液滴流合成系统,周楠、赵双飞等^[20-21]开展了微尺度条件下硝基酚类起爆药的粒度与粒径分布调控,如图2所示,与常规方法合成所得的斯蒂芬酸铅(LTNR)和斯蒂芬酸钡(BaTNR)相比,通过该液滴流合成系统制备的晶体具有更窄的粒径分布和更加均匀的形貌。在此基础上,赵双飞等^[22-23]利用有限元分析软件Ansys/Fluent模拟了T型微通道中液滴的形成情况,并对液滴流微流控系统进行了设计优化。模拟结果表明,随着连续相流量的增大,液滴更加趋向于球形且具有更小的尺寸。可见,起爆药在液滴中的结晶环境可以通过改变微流

控合成条件进行调控。在液滴微流控合成平台构建方面,通过“Y”形接头和“S”形的混合单元,在液滴形成前完成了反应液的混合和预热(图2a),由于剪切力的作用,反应液在“T”形接头处连续形成均匀的液滴。基于此液滴微流控合成平台,研究了流量、流量比以及硝酸铅浓度对LTNR粒径和粒径分布的影响。结果表明,随着流量、流量比以及硝酸铅浓度的增大,LTNR晶体的粒径减小,粒径分布变窄。与改进前的液滴流微流控系统相比,该平台在延续液滴流稳定反应环境的同时,通过连续流的方式实现了反应液的快速混合,确保反应液在多种进样条件下都能反应完全,极大拓宽了流量、流量比等参数的控制范围。

以上研究可以看出,液滴微流控合成系统的设计与组建为宽粒度可调、窄粒径分布可控的起爆药制备提供了一个新的契机。然而,目前相关的研究主要是围绕着起爆药的离子交换反应来开展的,较为单一。在将来的研究中,将起爆药的凝聚结晶与离子交换相结合能够为粒度和粒径分布的高质量调控提供新的活力。

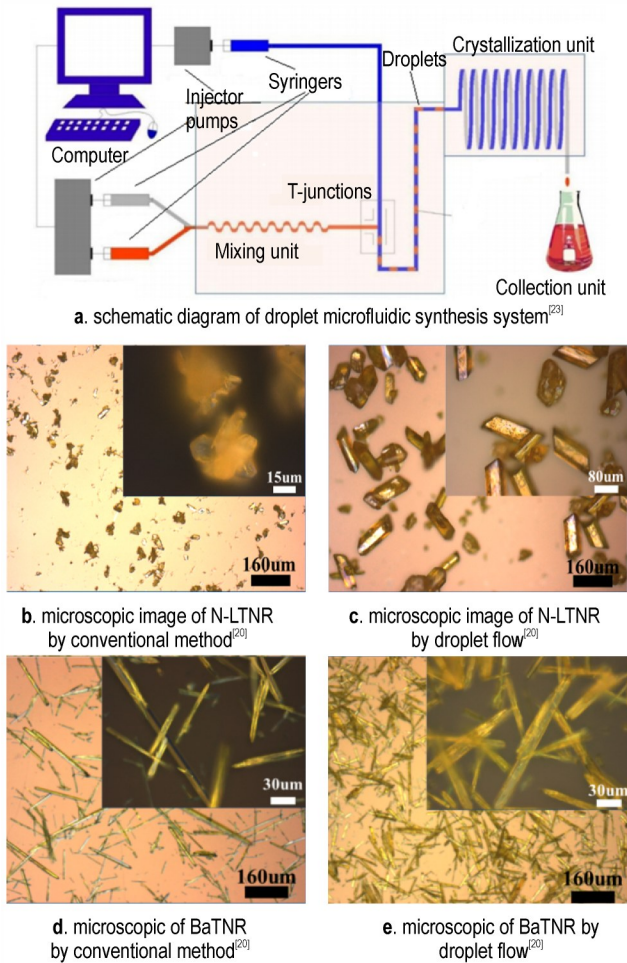
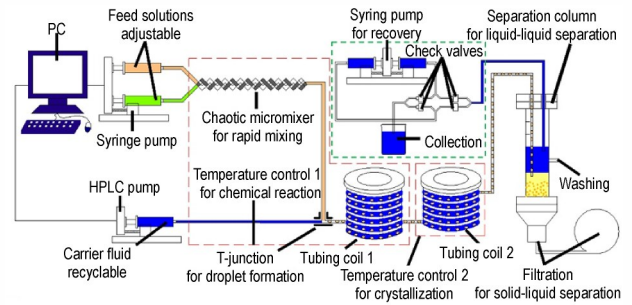


图2 液滴微流控合成平台和硝基酚类起爆药样品
Fig.2 Droplet microfluidic synthesis platform and samples of nitrophenolic primers

2.3 液滴流调控起爆药的晶体形貌

起爆药的晶体形貌对实际应用中的安全性、流散性以及力学性能都有着巨大的影响。周星屹等^[24]构建了如图3所示的混沌-液滴流合成起爆药系统。该混沌-液滴流合成系统由计算机控制单元、流体驱动单元、混合单元、嵌段单元、结晶单元、生长单元以及分离单元组成,以实现液滴的生成以及晶体的成核生长,同时,为了满足合成和晶体生长过程中多种温度的需求,在相应的区域设置了不同的温度控制装置。基于此平台,陈聪等^[25]开展了微尺度条件下硝基酚类起爆药的结晶动力学和晶形控制机制研究,完成了反应条件的快速筛选,实现了起爆药形貌、粒径和粒径分布的有效调控,比较有代表性的硝基酚金属盐 BaTNR 颗粒如图4所示。

赵双飞等^[23]基于液滴微流控合成系统,通过调节反应液的酸碱度以及加入不同浓度的表面活性剂,实



a. schematic diagram of chaos flow-droplet flow coupling synthesis system



b. physical map of chaos flow-droplet flow coupling synthesis system

图3 混沌流-液滴流耦合合成系统^[24]

Fig.3 Chaos flow-droplet flow coupling synthesis system^[24]

现了LTNR晶体形貌的调控,结果表明LTNR的晶体形貌主要包括棒状、棱柱形和纺锤形,为了量化其晶体形貌,建立了如图5所示的物理模型。LTNR的晶体形貌(CM)可以由 θ 、 a 和 b 三个参数表示为 $CM=(\theta, a, b)^T$ 。在此基础上,综合结晶系统中反应液酸碱度、微通道管径、表面活性剂浓度以及微流体流量对形貌的作用规律,得出了LTNR在液滴微流控中的晶形调控经验公式,为将来液滴微流控智能控制系统的构建奠定了基础。

以上研究可以看出,基于液滴微流控已经成功实现了硝基酚类起爆药的晶体形貌控制,对于起爆药的安全性、流散性以及力学性能设计具有很好的指导作用。然而,目前液滴流在炸药形貌控制方面还只局限于起爆药领域,在猛炸药领域鲜有发展,一方面是因为猛炸药和起爆药在晶体生长时间上存在较大差异,另一方面是因为猛炸药微尺度凝聚结晶涉及的流量较大,如何与液滴流中较低的流量形成匹配的问题尚待解决。

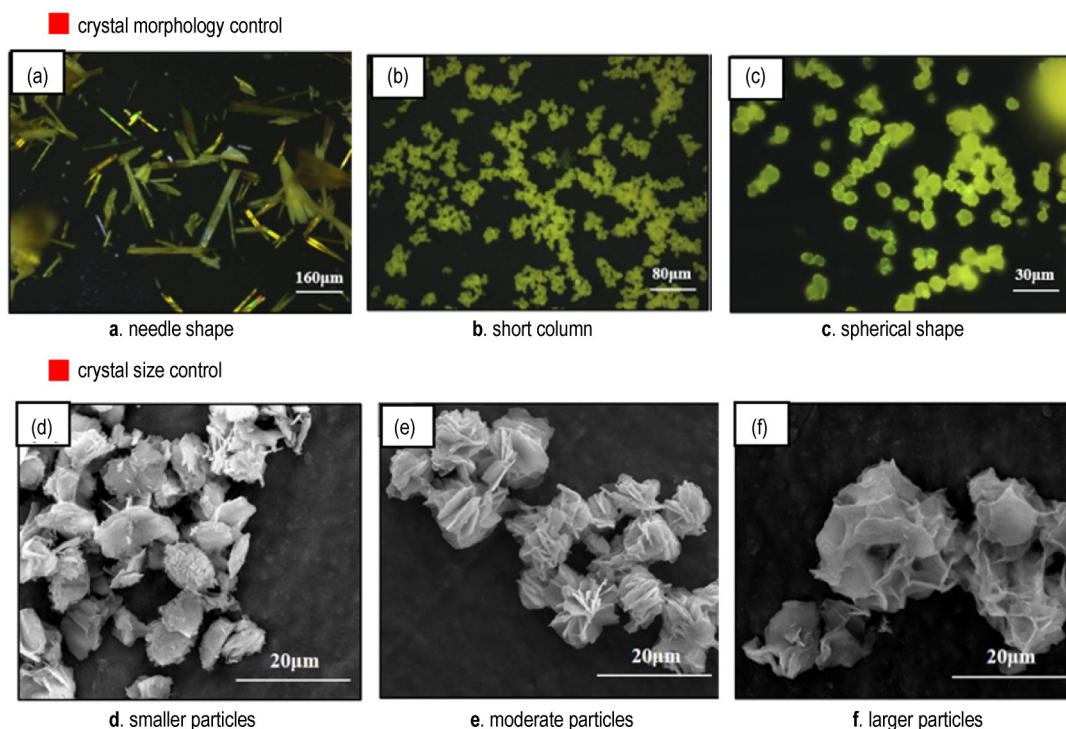


图4 基于混沌流-液滴流耦合合成系统制备的BaTNR^[25]

Fig.4 BaTNR prepared by chaos flow-droplet flow coupling synthesis system^[25]

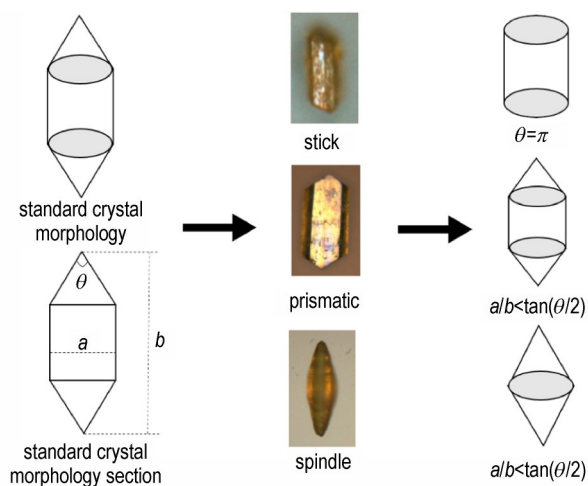


图5 LTNR晶体形貌的物理模型^[23]

Fig.5 Physical model of LTNR crystal morphology^[23]

3 炸药的液滴模板法造粒

微液滴具备良好的尺寸均一性和单分散性,适合于炸药的球形化造粒。史雨等^[26]和成雅芝等^[27]利用“T”型液滴流微通道装置,分别以CL-20和nAl/PVDF/CL-20的乙酸乙酯溶液为分散相,以含表面活性剂的水溶液为连续相,通过交叉流动的方式形成液滴,再经过驱溶、真空干燥制备了表面较为光滑的CL-20微球和nAl@PVDF@CL-20微球,如图6所示。可见,基于

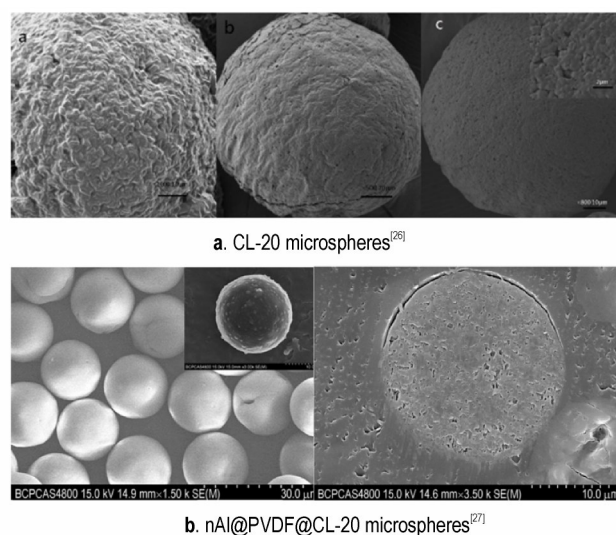


图6 CL-20微球和nAl@PVDF@CL-20微球

Fig.6 CL-20 microspheres and nAl@PVDF@CL-20 microspheres

液滴模板法可以制得形貌均一、高度球形化的炸药颗粒,且通过改变连续相流速、分散相浓度以及表面活性剂溶液浓度等条件,可实现炸药微球粒径大小、孔隙率等的有效调控。

韩瑞山等^[28]采用液滴微流控模板法,以硝化棉NC作为粘结剂,制备了HNS炸药微球,如图7a~7c所示。同样基于液滴微流控的流动聚焦作用,周近强

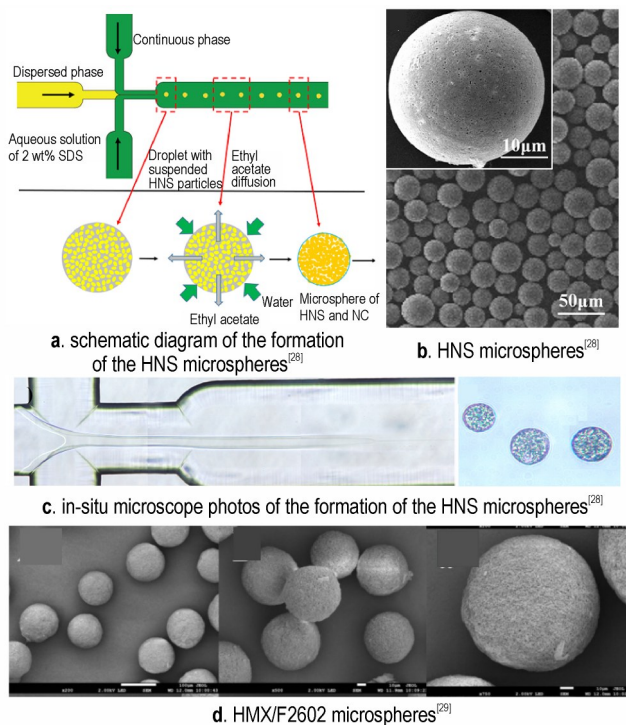


图7 HNS微球和HMX/F2602微球
Fig.7 HNS microspheres and HMX/F2602 microspheres

等^[29]以HMX和F2602的乙酸乙酯溶液为分散相,以SDS的水溶液为连续相制备了HMX/F2602微球,如图7d所示。相比于原料,液滴微流控模板法制备的炸药微球流散性和体密度都有很大提高,有利于炸药的压装。

综合上述文献可以看出,目前基于液滴模板法获得的炸药颗粒尺寸主要在微米级,且在液滴形状和干燥驱溶的作用下,微米级颗粒具有较高的球形度,有利于炸药的压装和提高安全性。但是,在今后的研究中仍有两个方面需要提高,其一是目前液滴模板法获得的炸药微球的粒度都较大,亚微米级甚至纳米级的球形颗粒暂未出现;其二是由于在后处理过程中存在驱溶的步骤,微球的密实度还有进一步提升的空间。

4 基于连续流的炸药结构形态调控

4.1 连续流微流控

连续流微流控主要通过外部作用和微通道形状来打破层流流动的状态,实现微尺度下流体的快速混合^[23]。根据是否施加了外部作用源,可将连续流微流控分为主动式连续流和被动式连续流^[30-33]。其中,主动式连续流主要通过外加激发源(如声波、电磁、离心力、光学等)实现对微流体混合效率的控制^[13]。而被

动式连续流主要是通过复杂的微通道结构来加强流体之间或流体与微通道之间的碰撞,达到微流体混合效率的控制,常见的微通道结构包括了T-Y构型、聚流型、分流合并型和混沌对流型等等,如图8所示^[23]。

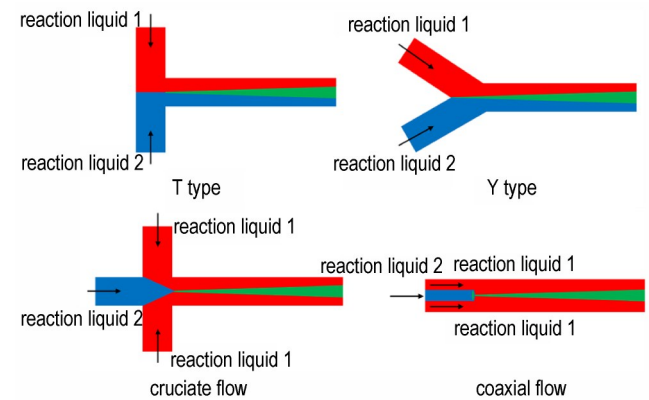


图8 常见的被动式连续流微通道示意图^[23]
Fig.8 Schematic diagram of common passive continuous flow microchannels^[23]

宏观的空间尺度和时间尺度条件下,不管是正向法即溶剂加入到反溶剂,还是反向法即反溶剂加入到溶剂,溶剂和反溶剂的“流量比”始终在变化,难形成稳定的过饱和度和温度,也难在短时间内达到较高的混合效率,从而造成炸药结构形态的不可控。如果将溶剂和反溶剂各自以微尺度连续流动的形式在微尺度空间以极快的速度混合、扩散,则相对容易形成稳定的过饱和度和温度和比较高的混合效率,就可以实现成核速率、生长速率的调控,从而实现炸药结构形态的调控。

4.2 连续流调控炸药的粒径及粒径分布

近年来,赵双飞等^[34-35]采用微流控策略,提出了主动式和被动式两种形式的微尺度结构调控机制,在微米级空间和毫秒级时间的微尺度条件下,以调控流量比和微混合结构为主要方式,开展了微纳米炸药的结构调控探索性研究。

基于振荡-涡流耦合作用的主动式微尺度结构调控机制如图9所示^[34],核心部件包括微流体振荡器和涡流混合芯片,振荡器频率150 Hz,涡流混合芯片腔体尺寸 $\Phi 5 \text{ mm} \times 500 \mu\text{m}$,混合效率200 ms内可以达到95%。振荡-涡流耦合作用的工作原理是当反溶剂微流体流入振荡器内时,由于壁面效应,流体附着在弹性膜片上壁面,一部分流体通过反馈回路返流,移动进入腔室并附着到弹性膜片下壁面,此过程中产生的负压差作用使得弹性膜片发生振动,沿着微通道传递振荡波,产生振荡流。反溶剂振荡流流体与溶剂微流体

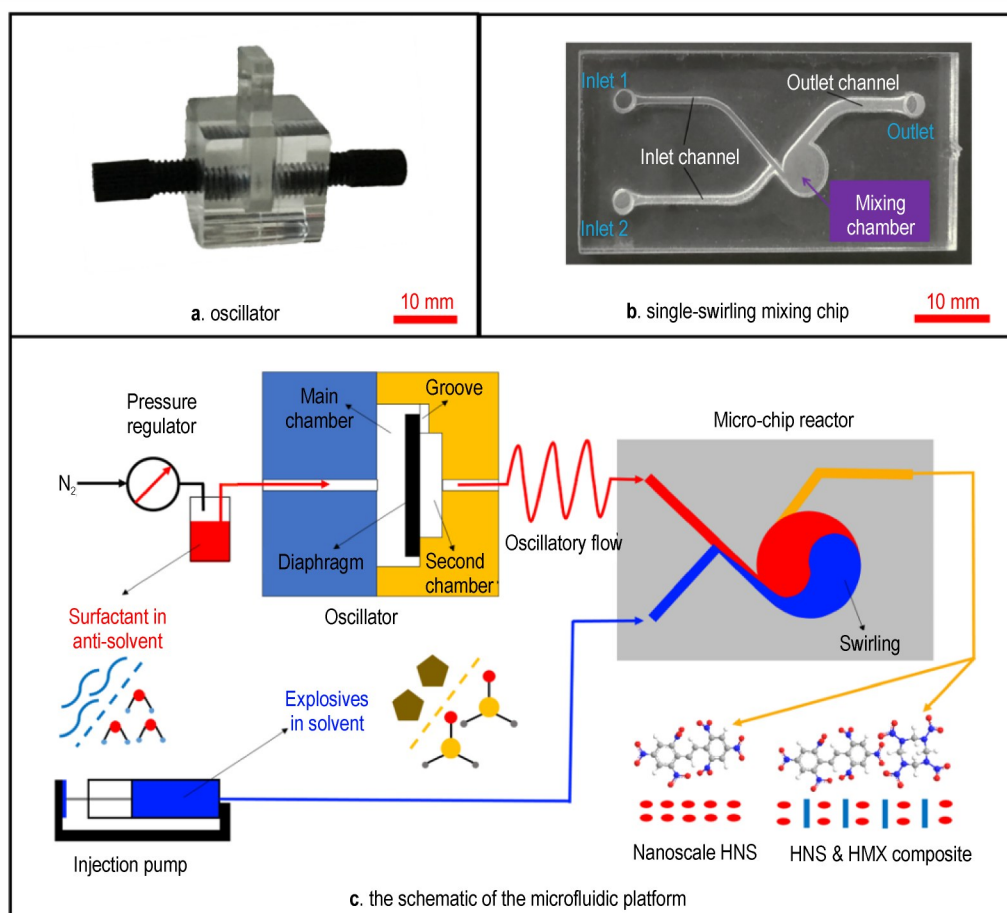


图9 微纳米炸药的主动式微尺度结构调控机制^[34]

Fig.9 Active regulation mechanism for the structure of micro-nano explosives^[34]

在涡流腔室内汇合,由于流体惯性效应,汇合流流体在涡流腔室内旋转,使振荡器传递至下游振荡波的方向发生改变,减少混合死角,最终实现反溶剂与溶剂流体的高效混合。振荡-涡流的显著特点是混合效率高,混合时间短,不受流量比限制。以HNS炸药为样本,原料HNS的平均粒径为 $10.4\ \mu\text{m}$,粒径分布介于 $0.9\sim 45\ \mu\text{m}$,晶体形貌为针状。经主动式微尺度结构调控后,可获得平均粒径为 $265.2\ \text{nm}$ 、粒径分布介于 $182.0\sim 346.0\ \text{nm}$ 的椭球状纳米HNS,平均粒径小且粒径分布窄,如图10所示。

基于多单元混沌对流的被动式微尺度结构调控机制如图11所示^[35]。核心部件为混沌流混合芯片。微尺度混沌对流的工作原理是利用芯片顶层和底层的交叉微通道结构,使流体拉伸、折叠、分裂和复合,产生混沌对流。微尺度混沌对流的显著特点是不依赖于流体惯性力,可以应用于雷诺数远低于1的情况,混合效率可以通过改变混合结构的单元数进行调节。如图12所示,以HNS炸药为样本,原料HNS经磁力搅拌重结

晶后,粒径分布介于 $106.0\sim 615.0\ \text{nm}$,而经被动式微尺度结构调控后,其粒径分布介于 $91.0\sim 255.0\ \text{nm}$, D_{10} 为 $122\ \text{nm}$ 、 D_{50} 为 $155\ \text{nm}$ 、 D_{90} 为 $190\ \text{nm}$,粒径分布 $\text{SPAN}=(D_{90}-D_{10})/D_{50}=0.438$ (其中SPAN用于描述粒径分布宽度, 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)。相较于磁力搅拌方法,混沌对流微流控重结晶HNS的粒径更小且粒径分布更窄。

陈聪等^[25, 36]基于混沌对流被动式结晶系统,开展了叠氮类起爆药的结晶动力学研究,完成了结晶条件的快速筛选,实现了叠氮类起爆药粒径以及粒径分布的控制,比较有代表性的叠氮化银(SA)颗粒如图13所示。王苗等^[37]通过涡流被动式微混合器实现了CL-20的细化,研究发现所制得的CL-20平均粒径为 $6.92\ \mu\text{m}$,晶型为 ε 型。

相比于其他连续流形式,在共轴聚焦流微反应器中平行流动的内外微流体之间存在粘滞力,流体层极易发生不同程度的横向动量交换,有利于实现流体在

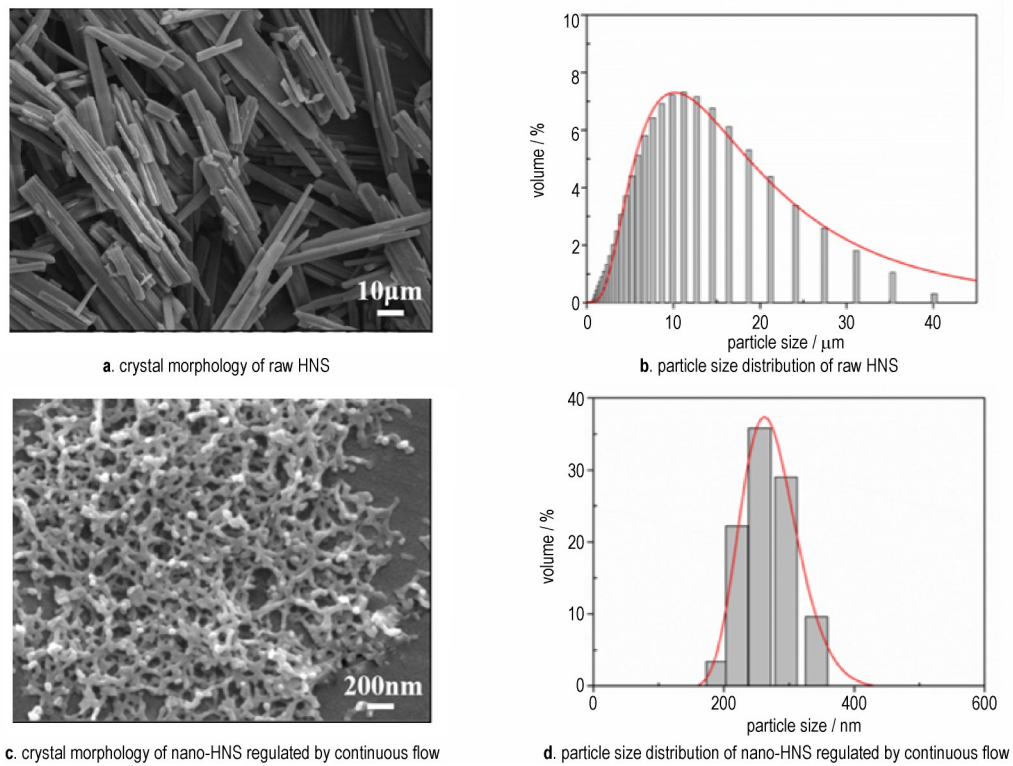


图 10 HNS 的晶体形貌和粒径分布^[34]

Fig.10 Crystal morphology and particle size distribution of HNS^[34]

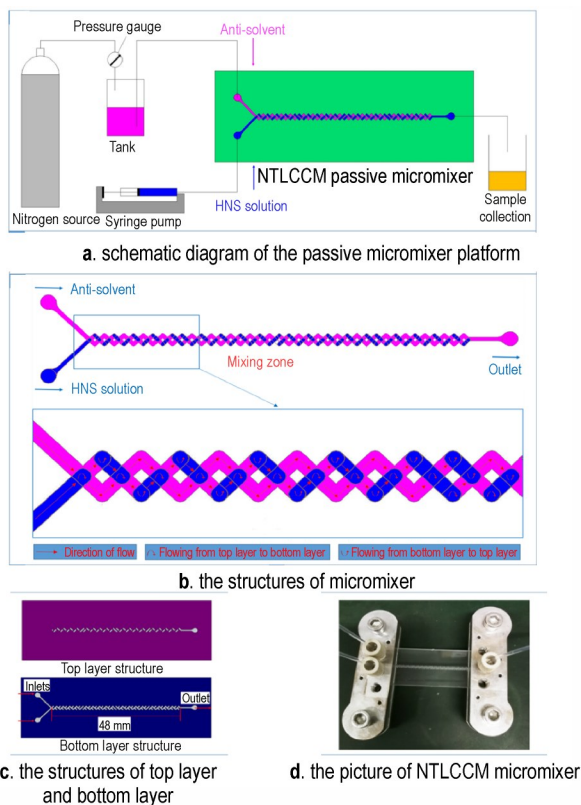
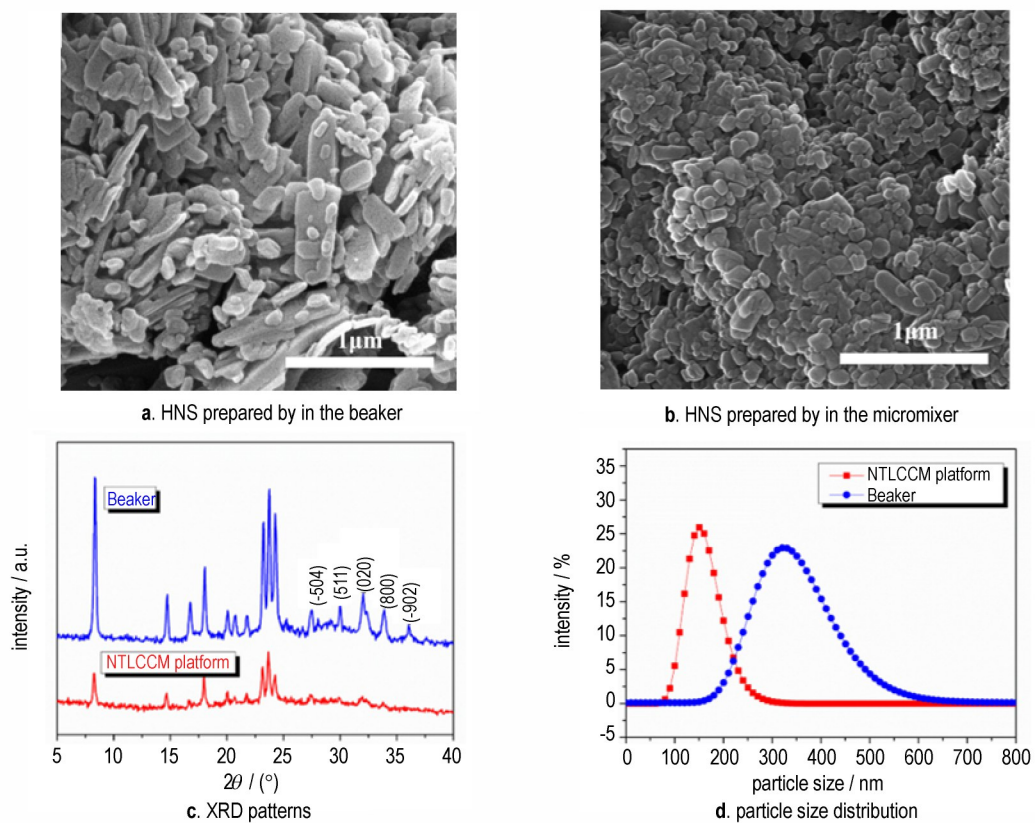
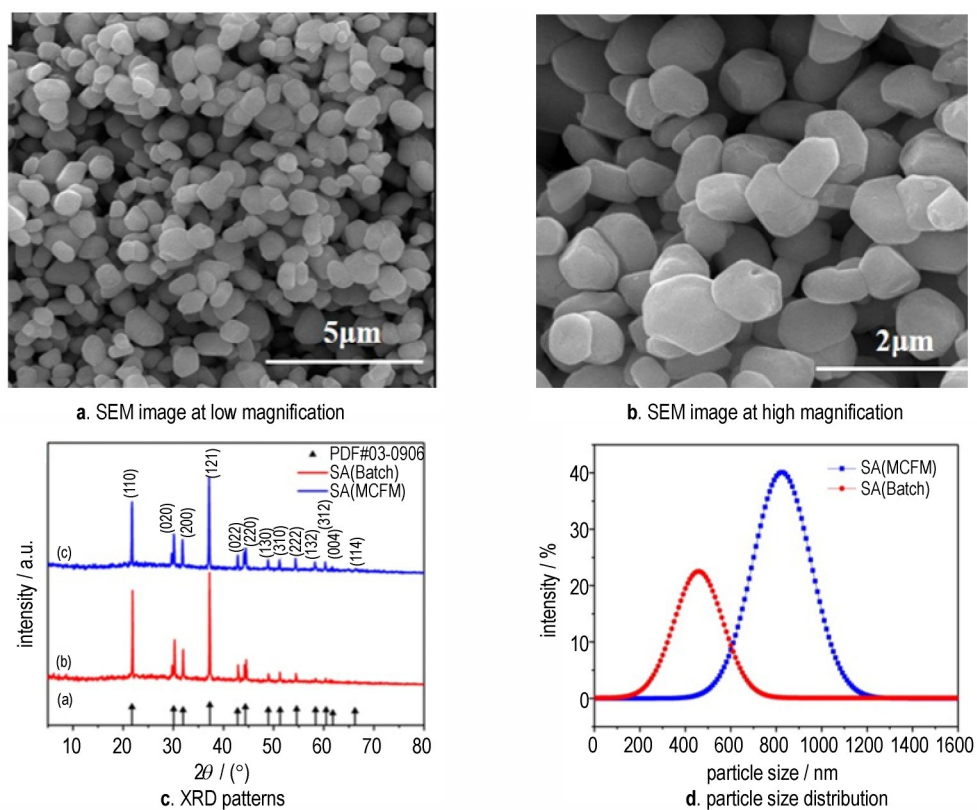


图 11 微纳米炸药的被动式微尺度结构调控机制^[35]

Fig.11 Passive regulation mechanism for the structure of micro-nano explosives^[35]

微尺度下的多状态流动。同时,共轴聚焦微反应器中内外流体的流量不受微通道结构的影响,有利于打破流体间流量比的限制,实现微流体的宽雷诺数可调。石锦宇等^[38]设计并构建了共轴聚焦流微流控结晶系统如图 14a~14b 所示,通过调整共轴聚焦流微反应器的内外通道结构、流量和流量比,研究了湍流喷射、层流和类湍流喷射等多个流动状态(图 14c~14e),建立了微尺度流动结晶控制模型(图 14f)。结果表明,随着流量的增大,HNS 的粒径呈现先增大后减小的趋势;随着流量比的增大,HNS 粒径逐渐减小;固定外管流量,逐渐减小内管流量,能够实现超细 HNS 的粒度调控。在此基础上,南京理工大学微纳含能器件工信部重点实验室研发了高通量共轴聚焦微流控重结晶平台(图 15),其中包括了四个共轴聚焦微混合器、流体驱动单元、后处理单元、溶剂回收单元及相关连接组件。该系统可用于不同粒度炸药的同时制备以及高品质炸药的小批量制备。

以上研究表明,基于振荡涡流、混沌对流以及共轴聚焦流多种连续流形式,实现了炸药粒径和粒径分布的调控,一定程度上获得了微流体扰动对炸药成核速率和生长速率的影响规律。然而,在炸药的微观结构和性能表征方面,为了更加完整和高效地获取炸药晶

图12 混沌对流和常规方法制备HNS的对比^[35]Fig.12 Comparison of HNS prepared by chaotic convection and conventional methods^[35]图13 SA形貌与粒径分布^[36]Fig.13 Morphology and particle size distribution of SA^[36]

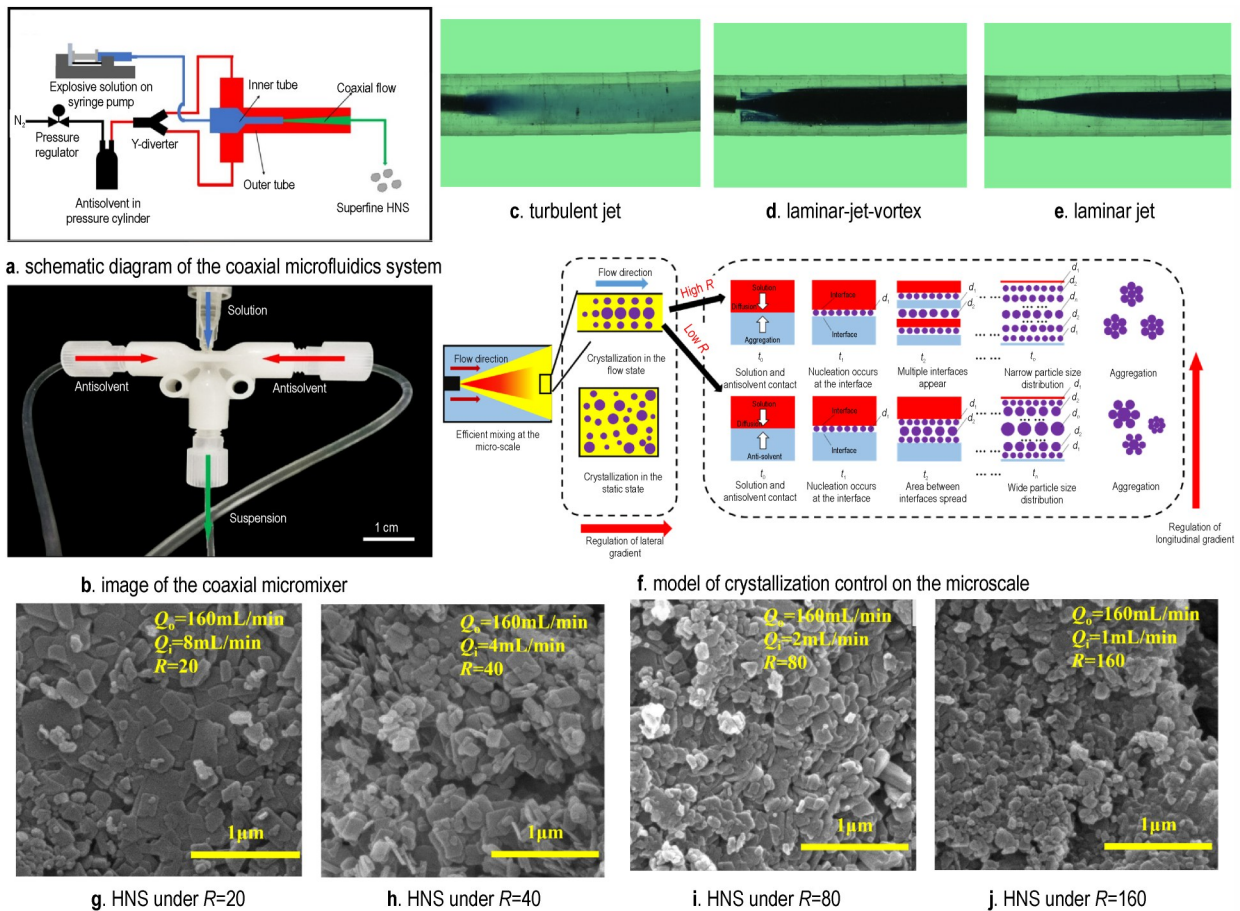


图 14 基于共轴聚焦流调控 HNS 粒度^[38]

Fig. 14 Regulation of HNS particle size based on coaxial microfluidics^[38]

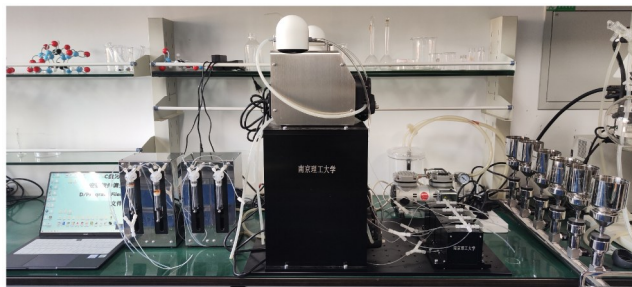


图 15 高通量共轴聚焦微流控重结晶平台

Fig.15 High-throughput coaxial microfluidic recrystallization platform

体的重要信息,实现炸药结构形态的实时调控,需要建立与微流控技术相匹配的结晶过程在线检测系统。

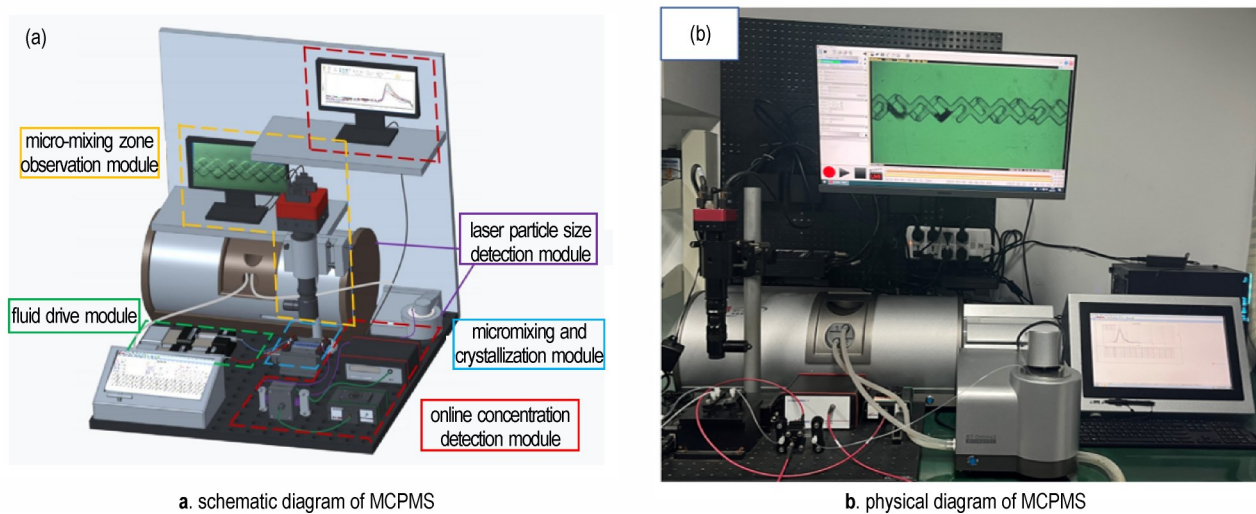
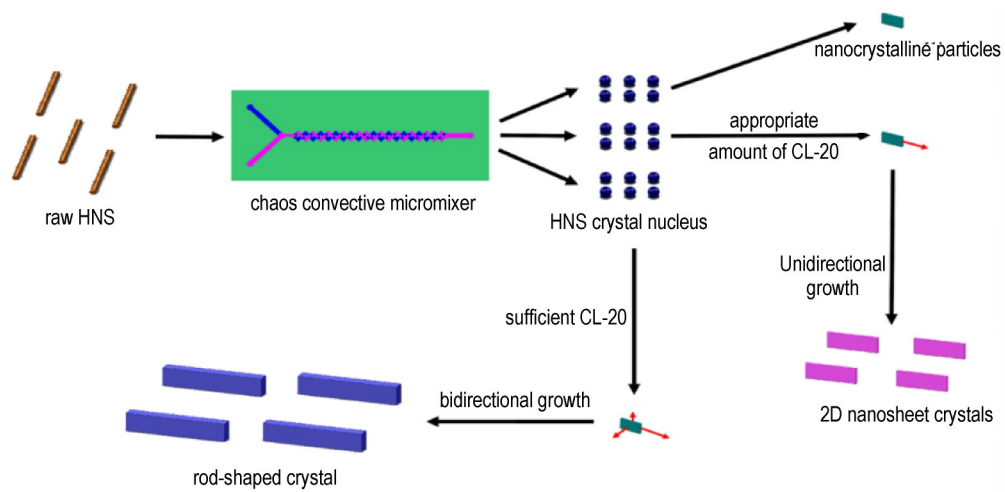
闫樊钰慧等^[39]将微流控技术与过程分析技术(PAT)技术相结合,设计组建了具有多种检测功能的微流控结晶过程在线检测系统(Microfluidic Crystallization Process Monitoring System, MCPMS),如图 16 所示。MCPMS 主要包含六个部分:驱动模块、微混合与结晶模块、微区观测模块、动态热力学检测模块、在线浓度检测模块以及粒度分析检测模块。通过

在线检测炸药结晶过程中的溶解度、过饱和度、介稳区宽度以及粒径分布等关键参数,实现了炸药结晶的热力学与动力学参数的测定与分析。在将来进一步的研究中,需要在目前对结晶参数实时反馈的基础上发展机器学习技术,实现结构形态调控的微流控方法与人工智能的结合。

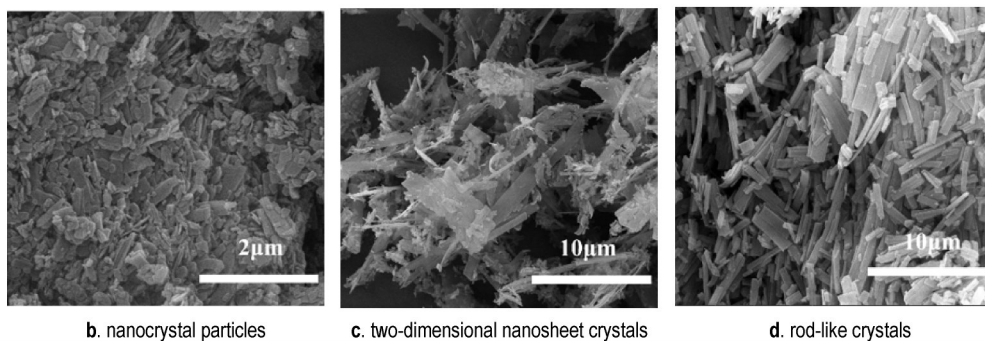
4.3 连续流调控炸药的晶体形貌

基于多单元混沌对流的被动式微流控结晶平台,赵双飞等^[35]研究发现,在较低的流量比下可以利用 CL-20 和 HNS 溶解度的差异,通过改变 CL-20 的添加量调控 HNS 的形貌结构。研究者们认为 CL-20 能够影响 HNS 的晶体生长过程,诱导 HNS 晶体向层状结构发展。随着 CL-20 添加量的增加,HNS 的晶体形貌逐渐由纳米颗粒向二维纳米片状晶体过渡,CL-20 过量时,HNS 为棒状晶体(图 17)。

相比于常规结晶方法,微流控技术由于其较高的传质传热效率,为验证形貌预测结果提供了一个更加接近模拟条件的结晶环境,这也显著提高了炸药晶体形貌控制的准确性。石锦宇等^[40]基于分子动力学方

图 16 微流控结晶过程在线检测系统^[39]Fig.16 microfluidic crystallization process monitoring system^[39]

a. schematic diagram of CL-20 microscale regulation of HNS structure and morphology



b. nanocrystal particles

c. two-dimensional nanosheet crystals

d. rod-like crystals

图 17 基于混沌对流调控 HNS 的晶体形貌^[35]Fig.17 Regulation of HNS crystal morphology based on chaotic convection^[35]

法,研究了炸药、溶剂以及反溶剂等多分子体系的极性分布规律,通过分析溶剂分子对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。基于振荡-涡流主动式微流控结晶系统,CL-20在DMSO、DMF、乙醇、丙酮中的晶体形貌得到了准确的验证(图18)。

炸药的晶体形貌调控受到多个因素的共同影响,需要进行大量的筛选实验,这意味着会耗费大量的人力、物力和时间成本。宁爵勇等^[41]设计并组建了基于微流控技术的多通路并联重结晶系统(图19),用以实现高品质炸药的快速重结晶条件筛选和小批量制备。

该系统采用内部分流的方式对振荡-涡流主动式微流控系统进行了四路平行放大,实现了多通路炸药制备。该研究以高能低感炸药 LLM-105 为例,对溶剂种类、反溶剂与溶剂的流量比和表面活性剂种类进行筛选,

研究了过饱和度和表面电性对 LLM-105 晶体形貌的影响规律。结果表明,微流控多通路重结晶系统能够实现炸药结晶条件的快速筛选,高效地将 LLM-105 的晶体形貌调控为微米管、“Z”形、块状和短棒状,此外

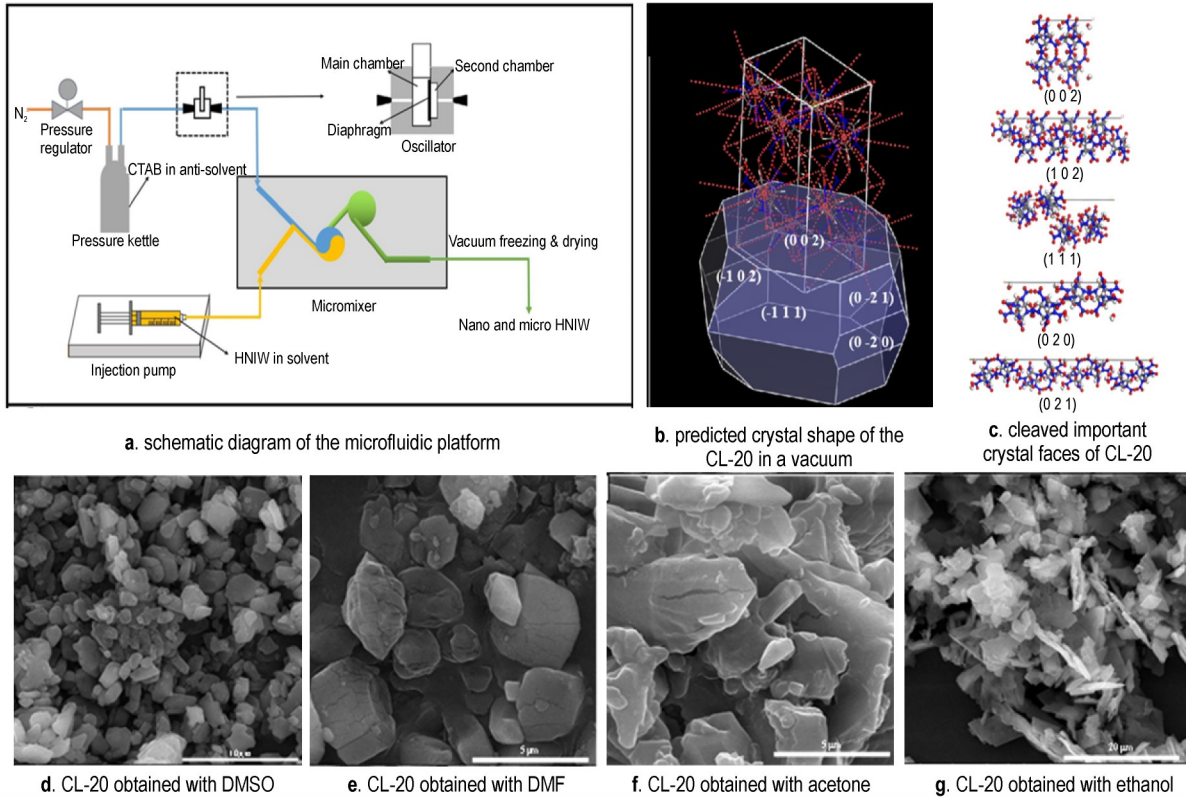


图 18 基于振荡-涡流微流控结晶系统调控 CL-20 晶体形貌^[40]

Fig.18 Regulation of CL-20 crystal morphology based on oscillating-swirling microfluidic recrystallization system^[40]

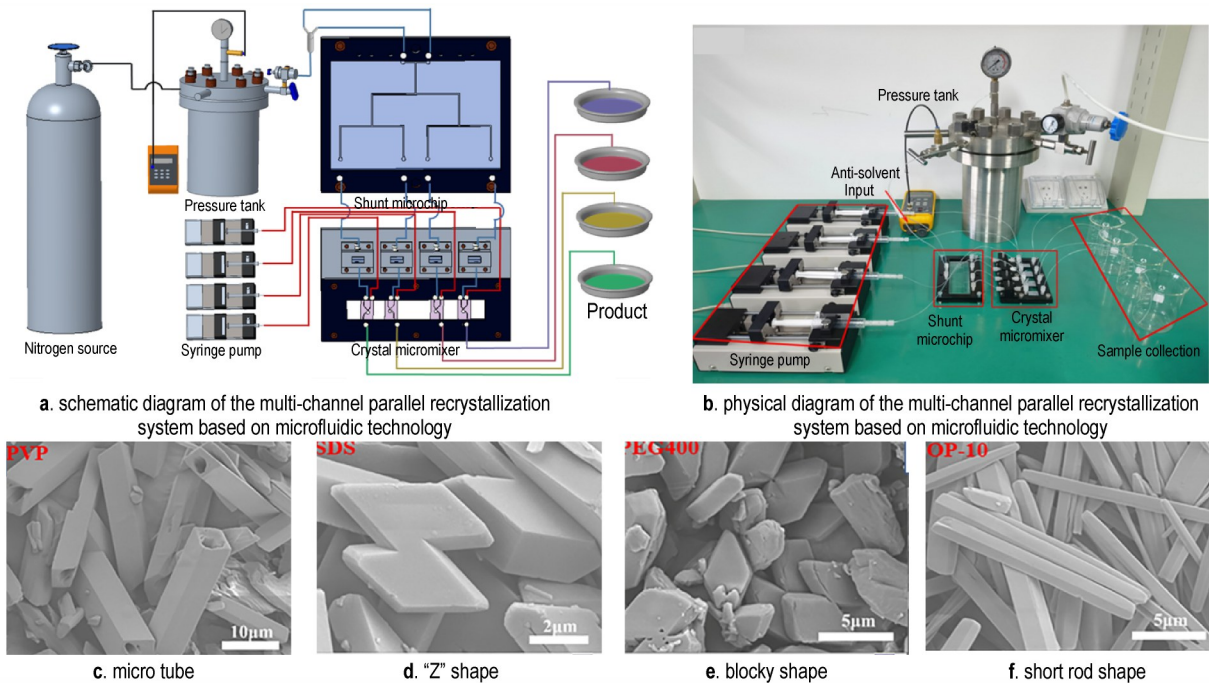


图 19 基于微流控多通路重结晶系统调控炸药晶体形貌^[41]

Fig.19 Regulation of the explosives crystal morphology based on the microfluidic multi-channel recrystallization system^[41]

该系统还具备同时制备多种高品质炸药的能力。

以上研究表明,在微尺度下进行炸药晶体形貌的调控是完全可行的。与宏观尺度的结晶方法相比,微流控技术为形貌控制提供了更加稳定均匀的结晶环境,使得炸药晶体更加接近模拟预测的结果。同时,基于微流控技术的多通路并联重结晶系统大大缩短了晶体形貌调控的试验周期,实现了炸药的高通量晶形调控。炸药的晶体形貌是动力学因素和热力学因素共同作用的结果,然而在现阶段,基于连续流的形貌调控主要涉及到的是结晶动力学方面的因素,热力学因素的影响考虑甚少。因此微尺度下炸药结晶热力学因素的研究将是晶体形貌设计和调控新的关注点。

5 连续流调控炸药的聚集结构

材料内部高分子链之间的几何排列结构(聚集结构)对炸药的应用性能有着显著的影响。根据炸药聚集体的尺寸和组分性质,可将其分为微米块体结构、纳米结构以及微纳多级结构等类型,其中微纳多级结构因其兼具微米块体和纳米结构的双重特性且在实际应

用中具有结构稳定、抗团聚和不易老化等等优点而备受关注^[1]。石锦宇等^[42]提出了微流控与喷雾干燥耦合的策略,可以实现微纳多级结构HNS炸药微球的连续化制备,建立了微流控方法制备微纳多级结构HNS炸药的物理模型,组建了包含微流控模块和喷雾干燥模块的连续化微流控试验平台,如图20所示。飞片冲击起爆试验表明,微纳多级结构的HNS炸药与纳米HNS炸药具有类似的发火感度。而优势在于,微纳多级结构的HNS炸药在保持发火感度的同时,相比纳米HNS,具有更好的流散性和装药密度。

聚合物粘结炸药(Polymer bonded explosives, PBXs)具有高能量密度、高安全性和优良力学性能等优点。闫樊钰慧等^[43]基于混沌对流微流控重结晶系统(图21),通过对粘结剂组分、浓度等关键参数的快速筛选,实现了纳米PBXs结晶环境的控制和优化。与常规的方法相比,混沌对流微流控制备的纳米HNS-PBXs具有粒径分布窄、形貌规则、结晶品质高等特点。在此基础上,研究了纳米HNS炸药的包覆改性机理,以及微尺度条件对纳米HNS-PBXs结晶效果的

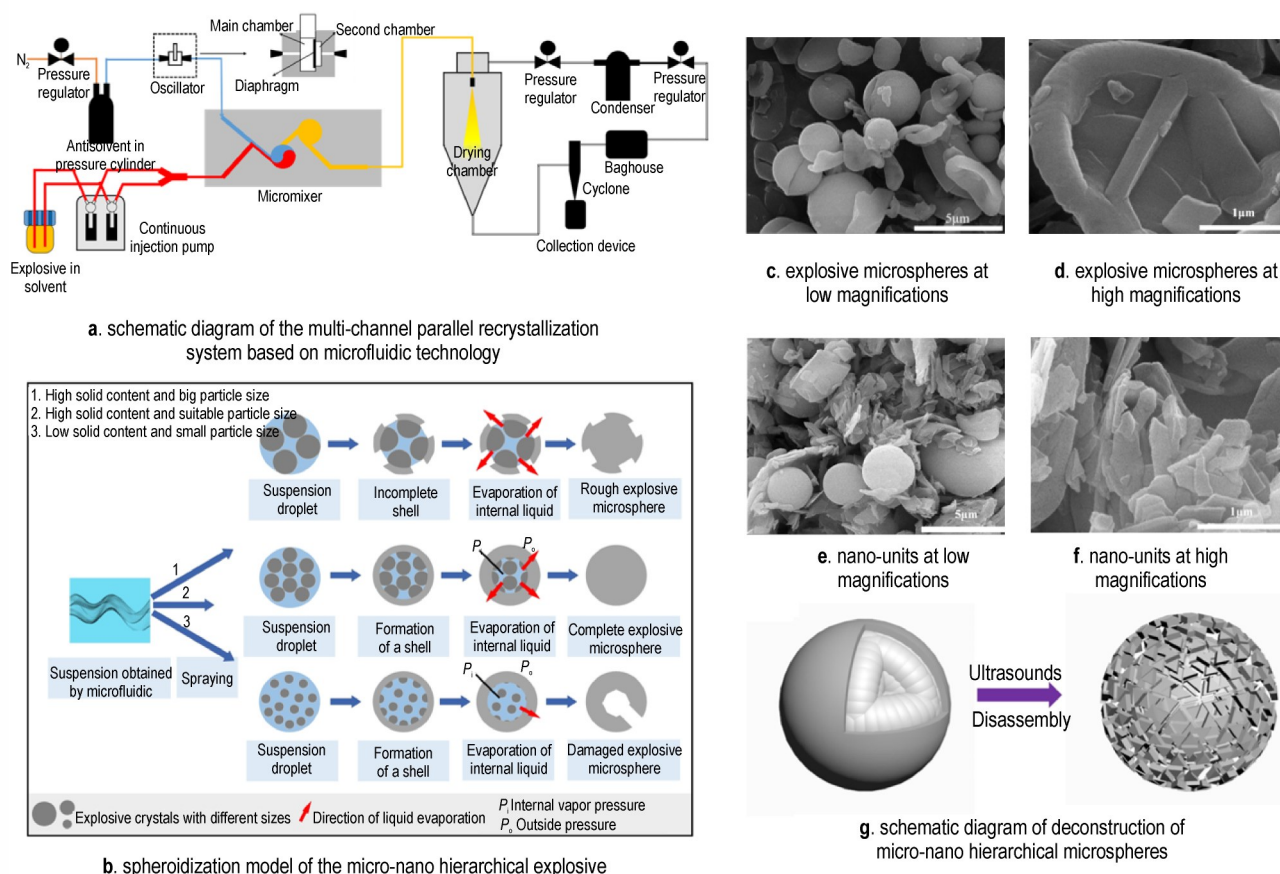


图20 微纳多级结构炸药的连续化微流控策略^[42]

Fig.20 Continuous microfluidic strategy for micro-nano hierarchical explosives^[42]

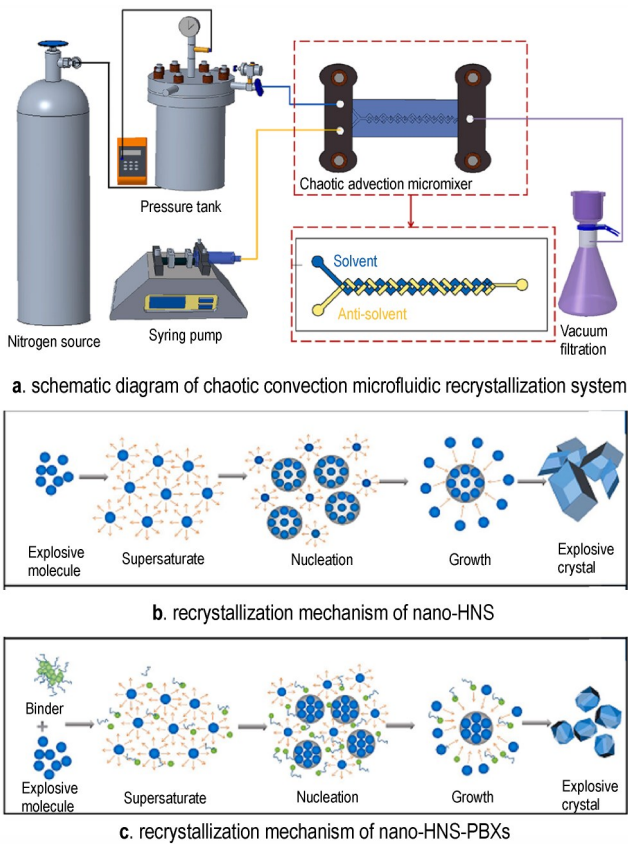


图 21 基于混沌对流制备纳米 HNS-PBXs^[43]
 Fig.21 Preparation of nano-HNS-PBXs based on chaotic convection^[43]

影响,如图 21 所示。空气炮抗过载实验结果表明:与未经过处理的 HNS 相比,纳米 HNS-PBXs 具有成型性、流散性良好以及抗高过载的特性。

对于微米级的多组分聚集体,石锦宇等通过耦合微流控模块和喷雾干燥模块,设计并组建了复合炸药连续化微流控制备系统,基于组分炸药不同的复合区域和结晶顺序,该系统可分为单层流体分步结晶、单层流体同步结晶、双层流体分步结晶以及双层流体同步结晶四类形式。依托该系统,可以进行复合形式以及复合比例的快速筛选,实现了核壳结构复合炸药微球的设计与制备(图 22)。

由以上研究可知,将连续流应用于炸药的聚集结构调控是十分有效的。相比于常规的喷雾干燥方法,微流控技术与喷雾干燥的联用使得雾化前物料具有粒径分布窄、含固量稳定的优点,为微纳多级结构的形成创造了条件,同时,多个微流控模块和喷雾干燥之间灵活的组合方式使得复合区域和结晶顺序具有多种选择,为不同复合结构的形成提供更多可能。此外,基于微尺度下混沌对流的高效混合,所制得的纳米结构 HNS-PBXs 具有粒径分布窄、结晶品质高的优点。目前,基于微流控技术调控炸药的微纳多级结构和复合结构主要存在两个问题:一是如何较大范围地调控微球的粒度,二是如何将粒度级配与该微流控策略相结

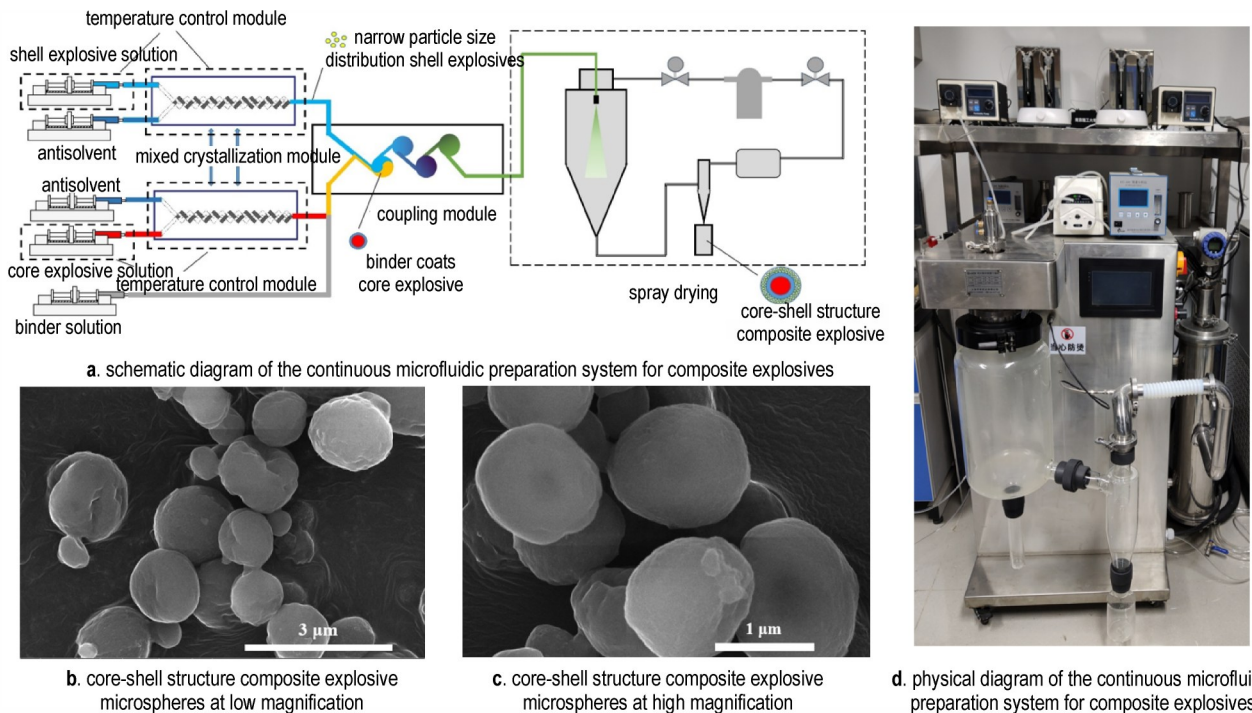


图 22 核壳结构复合炸药的连续化微流控策略
 Fig.22 Continuous microfluidic strategy for core-shell composite explosives

合实现更加理想的应用性能。

6 总结与展望

本文综述了微流控技术在炸药结构形态调控上的研究进展,归纳总结了液滴流、连续流两类微流控形式在炸药粒径、粒径分布、晶体形貌以及聚集结构方面的应用成果。相比于传统方法,微流控技术具有传热传热效率高、参数精准可调、混合效率高等优势,同时微流控技术易于实现并联放大、高通量筛选和在线监测,特别适合炸药的结构形态调控。

炸药颗粒的形成主要包含成核、生长以及聚集三个过程,在基于微流控技术对这三个过程的调控过程中,液滴流和连续流具有不同的作用效果。分析文献结果发现,液滴流主要应用于起爆药的粒径分布和晶体形貌控制,而猛炸药结构形态的调控方法多为连续流。造成此结果的主要原因是起爆药和猛炸药在结晶特性上存在差异。作为一类典型的起爆药,硝基酚金属盐的结晶过程属于反应限制型,晶体生长速度较慢,其结构形态调控的过程往往需要较长的结晶时间且伴随升温或者降温,因此,液滴流中稳定的反应环境和弹性的滞留时间使其具备独特的优势。而猛炸药的凝聚结晶属于扩散限制型,要想大量制备窄粒径分布的微纳米猛炸药颗粒,必须在尽可能短的时间内以爆发的方式成核,为此,需要溶液体系以尽可能短的时间形成稳定的过饱和度、稳定的温度,并同时达到高混合效率,这样的结晶需求与连续流的特征不谋而合。可见,微流体特性与炸药结晶性质的契合程度对结构调控的品质有着巨大影响,是进一步深入研究的关键点。

微流控技术在炸药结构形态调控上的应用已经取得了较为丰富的成果,其独特性能和应用前景,将为含能材料研究领域注入新活力。基于前文的阐述,提出以下几点发展建议:

(1)目前炸药结构形态调控的微流控策略在后处理过程中涉及液液分离、固液分离、样品干燥、废液循环回收等等步骤,目前常规的后处理方式如抽滤、冷冻干燥以及喷雾干燥难以实现过程连续化,且存在潜在危险性。因此,发展与微流体更加匹配的自动化后处理方式将在提高连续性和安全性的同时,为炸药形成复杂精细结构提供更多可能性。

(2)目前在炸药的微尺度结晶调控的理论分析方面,主要的依据还是宏观尺度经典的扩散-反应理论,虽然已有研究根据微流控连续流结晶的特点对其进行

了修正,然而不同种类的炸药在微流体中的结晶行为存在巨大差异,因此,在后续的研究过程中,还需要加深微流体特征对结晶理论影响规律的认识,完善微尺度结晶理论的适用性。

(3)加深对微流体操控技术的研究。目前在炸药领域,对微流体操控技术的应用仅仅涉及弹性结构与流体的耦合作用,在未来需要考虑更多的外部因素例如声波、电磁、离心力、光学等,加深微流控技术在炸药领域的应用程度。

(4)将人工智能、机器学习等先进技术与微流控技术相结合并应用于炸药领域。通过提升微流控技术的智能化程度,实现对结晶过程的机器学习,发展对炸药结构形态预测更加准确高效的理论模型,指导微流控技术在炸药设计与制备上的深度应用。

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): 17.
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): 17.
- [2] 曾贵玉, 聂福德, 等. 微纳米含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015:
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, et al. *Micro-nano energetic materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015:
- [3] 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. *Micro-nano energetic materials*[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015:
- [4] VLADIMIR E Z, ALEXANDER A G. *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [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. *Micro-nano energetic materials science and technology*[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [6] 安亭, 赵凤起, 张平飞. 纳米含能材料制备研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2009, 6(6): 60-66.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ping-fei. Progresses in the preparation study of energetic nanomaterials[J]. *Nanoscience & Nanotechnology*, 2009, 6(6): 60-66.
- [7] 黄明, 段晓惠. 炸药晶态控制与表征[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2020.
HUANG Ming, DUAN Xiao-hui. *Crystal control and characterization of explosives* [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2020.
- [8] LIU Yong, JIANG Xing-yu. Why microfluidics? Merits and Trends in Chemical Synthesis[J]. *Lab on a chip*, 2017, 23.
- [9] REYES D, LOSSIFIDIS D, AUROUX P, et al. Micro total analysis systems 1. Introduction, theory, and technology[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(12): 2623-2636.
- [10] MARK D, HAEBERLE S, ROTH G, et al. Microfluidic

- Lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristic and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1-31.
- [11] CHOW A. Lab-on-a-chip: Opportunities for chemical engineering[J]. *Aiche Journal*, 2002, 48(8): 1590-1595.
- [12] MANZ A, GRABER N, WIDMER H. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 1990, 1(1): 244-248.
- [13] 黄寅生. 炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2009.
- HUANG Yin-sheng. Explosive theory[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2009.
- [14] SOLVAS X, DEMELLO A. Droplet microfluidics: Recent developments and future applications[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 1936-1942.
- [15] 陈晓东, 胡国庆. 微流控器件中的多相流动[J]. 力学进展, 2015, 45(1): 201503.
- CHEN Xiao-dong, HU Guo-qing. Multiphase flow in microfluidic devices[J]. *Advances In Mechanics*, 2015, 45(1): 201503.
- [16] YU Wei, LIU Xiang-dong, ZHAO Yuan-jin, et al. Droplet generation hydrodynamics in the microfluidic cross-junction with different junction angles[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 203: 259-284.
- [17] WU Zan, CAO Zhen, SUNDEN B. Flow patterns and slug scaling of liquid-liquid flow in square microchannels[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2019, 112: 27-39.
- [18] CHEN Cheng-min, ZHAO Ying-jie, WANG Jian-mei, et al. Passive mixing inside microdroplets[J]. *Micromachines (Basel)*, 2018, 9:160.
- [19] 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(5): 899-905.
- [20] 周楠. 典型硝基酚类起爆药的嵌段流合成及结晶过程研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- ZHOU Nan. Segmented flow synthesis and crystallization process of typical nitrophenol initiating explosives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [21] 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.
- [22] 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(3): 286-293.
- [23] 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]. 南京: 南京理工大学, 2020.
- ZHAO Shuang-fei. Study on preparation and shape control of typical explosives with narrow size distribution by microfluidics[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [24] 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(3-4): 186-194.
- [25] 陈聪. 典型离子盐起爆药的高通量微流控合成技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2020.
- CHEN Cong. Research on the technique of high-throughput microfluidic system for synthesis of typical salt-like primary explosives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [26] 史雨. 微流控技术制备CL-20微球[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- SHI Yu. Preparation of the spherical CL-20 based on the microfluidic technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [27] 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.
- 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.
- [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] ZHOU Jin-qiang, WU Bi-dong, WANG Miao, et al. Accurate and efficient droplet microfluidic strategy for controlling the morphology of energetic microspheres[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021: 1-18
- [30] YONG K, KANG S. A review on mixing in microfluidics[J]. *Micromachines*, 2010, 1(3): 82-111.
- [31] LEE C, CHANG C, WANG Y, et al. Microfluidic mixing: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12(5): 3263-3287.
- [32] CAI Gao-zhe, XUE Li, ZHANG Hui-lin, et al. A review on micromixers[J]. *Micromachines*, 2017, 8(9): 274-301.
- [33] BAYAREH M, ASHANI M, USEFIAN A. Active and passive micromixers: A comprehensive review[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, 147: 107771.
- [34] ZHAO Shuang-fei, WU Jia-wei, ZHU Peng, 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 王苗, 周近强, 武碧栋, 等. 微反应器技术细化CL-20方法研究[J]. 火工品, 2020(6):4.
- WANG Miao, ZHOU Jin-qiang, WU Bi-dong, Study on Refining CL-20 by Micro-reactor Technology[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2020(6): 4.
- [38] SHI Jin-yu, ZHAO Shuang-fei, JIANG Han-yu, et al. Multi-size control of homogeneous explosives by coaxial microfluidics[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, 6(12): 2354-2363.
- [39] 闫樊钰慧. 基于微流控在线检测的HNS炸药结晶行为研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2022.

- YAN Fan-yu-hui. Study on HNS crystallization behavior by microfluidics on-line monitoring[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [40] 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.
- [41] NING Jue-yong, LIU Jin-bo, LIU Jian-zhe, et al. Multi-parallel microfluidic recrystallization and characterization of explosives[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(4).
- [42] 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: 128613.
- [43] YAN Fan-yu-hui, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Microfluidic strategy for coating and modification of polymer-bonded nano-HNS explosives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131096.

Reviews on the Structure and Morphology Control of Explosives Based on Microfluidic Technology

SHI Jin-yu^{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. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210094, China.)

Abstract: The comprehensive performance of explosives depends not only on their chemical components, but also on their structures and morphologies to a greater extent. Microfluidics has become a new research focus owing to its superb mass transfer and heat transfer efficiency, precise parameter control and intrinsic safety. This paper analyzed and summarized the research status of droplet flow and continuous flow in the aspects of particle size, particle size distribution, crystal morphology and aggregate structure of primary and high explosives. The stable reaction environment and flexible residence time of the droplet flow are applicable to the structural control of the primary explosives, and the superior size uniformity and monodispersity of the droplet flow are appropriate for the preparation of spherical explosive particles. The high mixing efficiency of the continuous flow is in line with the crystalline properties of the high explosive. Combined with the deficiencies of current related research in post-processing methods, theoretical applicability, microfluidic manipulation methods and the degree of intelligence, suggestions and ideas for the further development of microfluidic technology in the field of explosives were put forward.

Key words: structure and morphology; microfluidics; explosives; particle size distribution; crystal morphology; aggregate structure

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022023

(责编:高毅)