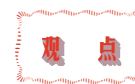


DOI: 10.11943/CJEM2022070

文章编号: 1006-9941(2022)05-0415-02



微流控合成与制备含能材料的发展思考

微流控(Microfluidics)是指在数十到数百微米的微尺度上操作和控制流体的科学和技术。与微流控概念密切相关的还有微反应器、流动化学、微化工等。这些领域研究的侧重点有所不同,但共性都是基于化学芯片、微通道、微结构等形成的微尺度流体开展工作,因此本文将它们统称为微流控技术。在微流体的尺度效应和较大的面积/体积比下,微流控技术因其较高的选择性、原位性和可控的微区反应环境,已经广泛的应用于化学、化工、生物、医药等领域,取得了显著成效(Gutmann B, Cantillo D, Kappe C O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(23): 6688-6728.)。

1 微流控合成与制备含能材料的主要研究进展与不足

1.1 微流控合成单质炸药

单质炸药是一类含有大量化学能的含能化合物,主要包括起爆药和猛炸药两大类。起爆药由于感度高,不允许运输,只能就地生产,并且起爆药主要用于雷管装药,用量少但对品质要求高,因此微流控方法尤其适合起爆药的研发和小批量生产(Zhou X, Chen C, Zhu P, et al. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 186-194.)。猛炸药多为硝基化合物,合成过程放热量大、危险性高,迫切需要开发出能够提高工艺安全性、收率、选择性、产品质量和降低基础设施成本的方法。微流控具有高面积/体积比,微流控反应器的传热速率比间歇式反应器快几个数量级,有利于反应热快速耗散,可以防止不良的局部热积累,从而避免刺激副反应或失控反应的发生,尤其适合猛炸药合成过程中的硫酸-硝酸混合、硝化反应、氧化反应等(Zuckerman N B, Shusteff M, Pagoria P F, et al. *J. Flow Chem.*, 2015, 5(3): 178-182.)。

1.2 含能材料的微尺度结构调控

炸药的性能不仅取决于分子构造,更大程度上取决于其晶形、粒径、粒径分布等微观结构形态,有时其结构形态还成为关键作用因素(Li H. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2020, 28(9): 17.)。与宏观尺度相比,微流控所具备的微米级尺度更接近于炸药分子尺寸,可以连续流动的形式在微米级空间、毫秒级时间内促进分子扩散,更有利于炸药的微尺度结构调控(Zhao S, Wu J, Zhu P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, 57(39): 13191-13204.)。微流控的多路并联有利于构建模块化高通量实验平台,可以同时进行不同反应条件的多路并行试验,以实现反应条件的快速筛选和产品的小批量制备(Ning J, Liu J, Liu J, et al. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(4).)。

1.3 复合含能材料微流控造粒方法

微流控可制备单乳液液滴、多重乳液液滴,以液滴为模板可以构建多孔结构球形微颗粒、腔室结构球形微颗粒、多样化结构非球形微颗粒等(Su Y, Li P, Wang W, et al. *CIESC J.*, 2021, 72(1): 42-60.)。基于微颗粒的微观结构和化学组成的耦合来构筑其独特功能特性的设计策略,可以实现复合含能材料颗粒的精准、可控制备及性能调控(Liu H, Li Z, Wang Y, et al. *Chin. J. Energ. Mater.*, 2017, 25(9): 717-721.)。

1.4 存在的不足

由上述进展可知,国内外研究者已经验证了微流控合成与制备含能材料的可行性。然而目前的研究还是在起步阶段,主要做的还是点上的工作,更多的是证明了可行性,而在高通量筛选、分子结构设计、产量放

大、自动化与智能化制造等方面还很少涉及,没有充分发挥出微流控技术的优势。在生物医药等领域,研究者已经开展了卓有成效的工作。微流控方法与人工智能结合,可用于单步或多步合成反应设计,反应模块以可重构组合的方式相互连接,并根据需求定量生产,很少或几乎没有过剩。同时,合成工艺条件可以得到更精确的控制,从而保证良好的重现性和安全性(Coley C W, Thomas III D A, Lummiss J A M, et al. *Science*, 2019, 365(6453): eaax1566.)。

2 微流控合成与制备含能材料的研究与发展建议

2.1 多场耦合反应

目前微流控在含能材料领域的应用主要是通过微尺度的混合过程强化作用,实现反应流体的快速、均匀混合,作用形式比较单一。在原有微尺度混合强化的基础上,施加光、电、磁等多物理场,有利于含能材料微尺度结晶热力学及动力学的深入研究,此外还有助于发展出更加精细的流体操控技术。在微尺度较高的传质传热效率下,通过强化外部影响因素,将有可能影响化学反应和分子自组装等的历程,合成与制备出性能更加优良的含能材料。

2.2 微尺度反应机理

微流控在含能材料合成以及结构调控方面,目前对反应机理以及结晶行为的研究仅仅停留在对于宏观经典理论的补充和修正,在实际应用过程中往往具有较大的偏差和较低的普适性。为了使微流体特征与含能材料制备过程更加契合,在未来的研究中,还需要深入发展含能材料的微尺度反应理论体系,完善微尺度下含能材料反应路径以及形态结构的设计策略。

2.3 并联放大与绿色制造

在理论上,微流控反应无需放大试验,只需通过化学芯片或微通道的并联就可以实现批量化生产制造,这也是微流控反应的突出优势。然而在实施的过程中还有很多如进样系统匹配、反应产物后处理工艺匹配等关键问题需要解决。微流控反应试剂利用率高、产率高,然而不可避免的还是要产生三废。未来研究中需要将常规的三废处理方法与微流控连续流动的优势相结合,发展三废循环回收系统,指导微流控技术在含能材料绿色制造上的深度应用,实现零排放。

2.4 智能制造

目前微流控合成与制备含能材料的智能化程度还有待提高。一方面,常规的表征方式难以应对大量微流控参数与材料性能之间存在的复杂匹配关系,另一方面,对含能材料的高质量制备是大量微流控参数相互作用的结果,单纯的控制变量难以构建完整的调控模型。因此,后续需要深入开展微流控在线监测与检测研究,实时进行过程信息采集、发布与反馈的全闭环、智能化与系统性质量监控,实现对含能材料微尺度合成与制备的精准控制。在此基础上,将机器学习等人工智能方法与过程参数充分结合,针对合成和制备过程中微尺度下的分子结构、晶体堆积与晶体性能,进行数据模型化与训练学习,发展准确度高、通用性强的预测模型,实现高品质含能材料的智能化合成与制备。

朱 朋

南京理工大学化学与化工学院

南京理工大学微纳含能器件工信部重点实验室

e-mail: zhupeng@njust.edu.cn