

文章编号:1006-9941(2023)02-0121-09

## 液滴微流控技术制备亚微米级 HNS 基 PBX 复合微球

刘 意<sup>1</sup>, 朱 瑞<sup>1</sup>, 时嘉辉<sup>1</sup>, 韩 凯<sup>1</sup>, 武碧栋<sup>1,2</sup>, 安崇伟<sup>1,2</sup>, 王晶禹<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为了获得形状规则、流散性好和粒径均一的球形化造型粉, 采用液滴微流控技术, 研究了不同黏结剂对 2, 2', 4, 4', 6, 6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)复合微球性能的影响。分别选取氟橡胶(F<sub>2604</sub>)、硝化棉(NC)和聚叠氮缩水甘油醚(GAP)对亚微米 HNS 进行球形化造粒制备, 成功制备出亚微米级 HNS/F<sub>2604</sub>(95/5)、HNS/NC(95/5)和 HNS/GAP(95/5)复合微球。通过扫描电镜、X 射线衍射仪、比表面积、热分析仪、真密度测试仪和机械感度测试仪等对微球进行测试和表征。结果表明: 3 种黏结剂均能制得球形度高、单分散性好、粒径分布窄的 HNS 复合微球, 平均圆形度分别为 0.934, 0.915, 0.925,  $D_{50}$  分别为 45.39, 58.68, 45.43  $\mu\text{m}$  (跨度均小于 0.55), 热分解峰温分别为 354.44, 349.53, 339.37  $^{\circ}\text{C}$ 。球形化过程使微球真密度分别增加到 1.9408, 1.9383, 1.9204  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 有效提高了 HNS 装药性能。微球堆积形成的锥角分别为 27 $^{\circ}$ , 24.3 $^{\circ}$ , 24 $^{\circ}$ , 流散性好。与亚微米 HNS 相比, 3 种微球撞击感度分别提高了 4.5, 4, 3.5 J, 摩擦感度分别提高了 52, 36, 4 N, 安全性更好。

**关键词:** 液滴微流控技术; 亚微米; HNS; 复合微球

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022184

### 0 引言

六硝基芪(2, 2', 4, 4', 6, 6'-六硝基二苯基乙烯, HNS)是一种爆轰感度高、机械感度低的耐热炸药, 广泛用于耐热传爆药的主体炸药, 也可作为改善三硝基甲苯(TNT)熔铸炸药晶体结构的添加剂等<sup>[1-2]</sup>。超细 HNS 具有较高的比表面积, 对窄脉冲冲击敏感, 可作为冲击式雷管的主装药<sup>[3-4]</sup>。球形 HNS 炸药形状规则、流动性好、堆积密度高, 具有良好的装药性能<sup>[5-6]</sup>。但传统的球形化方法, 如乳液蒸发法<sup>[7]</sup>、冷却结晶法<sup>[8]</sup>、喷雾干燥法<sup>[9]</sup>等, 虽制备结构和工艺简单, 但容易导致球形度低、颗粒团聚、粒径不均匀等问题。

近年来, 具有微尺度集成通道的液滴微流控技术在生物检测、纳米材料制备、化学合成等领域已被广泛

应用<sup>[10-12]</sup>。该技术以液滴为模板, 利用微通道内的不混溶多相流生成和操纵离散液滴<sup>[13-14]</sup>, 通过控制微管结构、调节芯片通道几何构型、相流量比等, 可构建形状规则、粒径分布窄、流散性好、堆积密度高的微球, 为复合含能材料的制备提供了新方法。韩瑞山<sup>[15]</sup>使用流体聚集微通道, 制备出高球形度、流动性良好的 HNS/NC 微球; 刘换敏<sup>[16]</sup>和史雨<sup>[17]</sup>采用 T 型液滴流微通道, 分别以硝化棉(NC)和六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)的乙酸乙酯溶液为分散相, 制备了表面光滑、形貌规整的球形 NC 发射药和  $\beta$ -CL-20 微球。成雅芝<sup>[18]</sup>采用微流控装置, 得到组分均匀、粒径分布窄的 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒。武碧栋等<sup>[19-22]</sup>开发了一种液滴微流控平台, 成功制备得到高球形度、粒径分布窄、单分散性好的 HMX/TATB 等含能复合微球。由以上研究可以看出, 液滴微流控技术在微用量、精细控制、本质安全方面具有明显优势, 利于制备不易团聚、形貌规则、粒径分布窄的球形炸药。

氟橡胶(F<sub>2604</sub>)、NC 和聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为黏结剂在含能材料领域应用广泛<sup>[23-25]</sup>, 如 CL-20/F<sub>2604</sub> 微球、RDX/NC 基含铝炸药、TATB/GAP 基 PBX 炸药等。球形炸药可以精确地整合各组分, 提高组分混

收稿日期: 2022-07-11; 修回日期: 2022-08-21

网络出版日期: 2022-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(22005275), 山西省研究生教育创新项目(2022Y657)

作者简介: 刘意(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料改性研究。e-mail: 1254429293@qq.com

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

引用本文: 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.

合的均匀性,但目前采用液滴微流控技术对这3种黏结剂制备HNS复合微球的研究还较少。基于此,本研究将以 $F_{2604}$ 、NC、GAP为黏结剂,使用液滴微流控技术,设计并制备HNS基PBX复合微球。采用扫描电镜、X射线衍射仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、真密度测试仪和机械感度测试仪等研究了微球的形貌、结构、热分解性能、比表面积、真密度、流散性和机械感度。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:六硝基芪(HNS,平均粒径:200nm),自制;氟橡胶( $F_{2604}$ )、硝化棉(NC),工业级,佛山俊源有限公司;聚叠氮缩水甘油醚(GAP),泸州北方化学工业有限公司;乙酸乙酯(EA),AR分析纯,安徽泽升科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),AR分析纯,上海麦克林生化有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:微流控芯片,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,HH-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;DX-2700型X射线衍射仪,辽宁丹东浩元仪器有限公司;HCR-3型差示扫描量热仪,中国盈诺精密仪器有限公司;热重分析仪,瑞士梅特勒托利多公司;电子光学显微镜,中国深圳市顺华力电子有限公司;JW-M100型全自动真密度测试仪,中国精微高博公司;扫描电子显微镜(SEM),捷克TESCAN MIRA LMS。

### 1.2 微流控器件与微球的制备

流体聚焦微流控芯片和微球的制备过程如图1所示。鉴于水包油(O/W)液滴的产生,选择亲水性玻璃

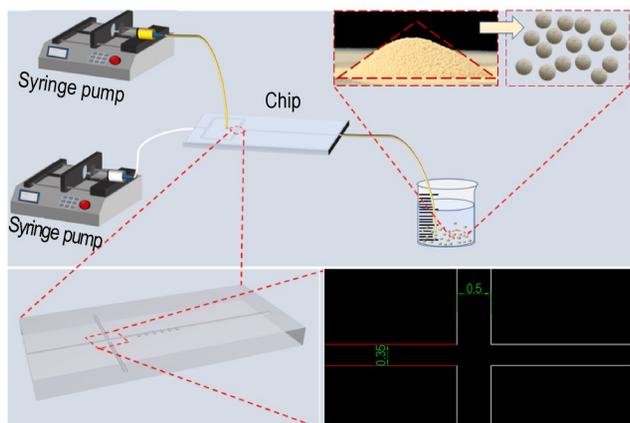


图1 HNS微球制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of HNS microspheres

材料进行芯片定制加工,通过键合方式对微通道进行闭合,得到流体聚焦芯片。

微球的制备过程:首先,将含量5%黏结剂( $F_{2604}$ 或NC或GAP)加入到乙酸乙酯(EA)中,并加入HNS超声搅拌30 min,得到颗粒分散均匀的悬浮液作为分散相;将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶于去离子水中,得到质量分数为2%的连续相溶液。用注射泵分别向通道内注入分散相和连续相,两相在芯片“十”字处相互作用,分散相受到连续相的剪切力作用,形成微液滴。用装满去离子水的烧杯收集微液滴后,随着EA缓慢扩散到水中,黏结剂从EA中析出沉淀在液滴表体,最终得到HNS复合微球。其中,在前期研究中确定分散相流速和连续相流速分别为 $0.05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。根据黏结剂种类及含量将制备的微球分别命名为H/F-5%、H/N-5%、H/G-5%。

### 1.3 测试与表征

采用电子光学显微镜对微球的分散性能和宏观形貌进行测试。

采用扫描电子显微镜观察极高分辨率下微球的表面形貌和多分散情形。

采用X射线衍射仪对亚微米HNS和微球进行物相表征,设置参数为步进测量方式, $2\theta$ 测试角度为 $5^\circ\sim 60^\circ$ ,管电压40 kV,管电流30 mA。

采用BET比表面积法,测试微球的比表面积、孔径分布特征。

采用差示扫描量热仪对亚微米HNS和微球进行热性能分析,将重量约为1 mg的样品放置到铝坩埚中,调节仪器升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,加热温度为 $40\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氮气气氛。

采用热重分析仪对亚微米HNS和微球的热失重进行测试,调节仪器升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,加热温度为 $40\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氮气气氛。

采用全自动真密度测试仪对亚微米HNS和微球的真密度进行测试。

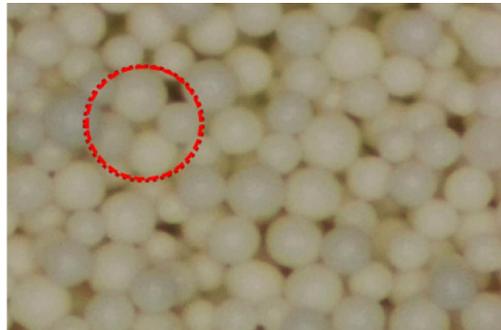
依据GB/T21567-2008、GB/T21566-2008,采用BAM撞击感度测试仪和BAM摩擦感度测试仪对亚微米HNS和微球的撞击感度和摩擦感度进行测试,测试条件为温度 $20\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\leq 40\%$ 。

## 2 结果与讨论

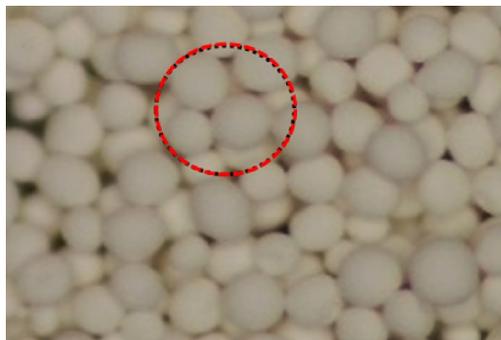
### 2.1 微球宏观形貌分析

采用电子光学显微镜观测H/F-5%、H/N-5%、

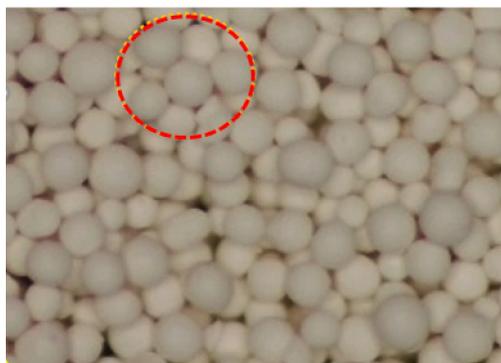
H/G-5% 微球宏观形貌,如图 2 所示。由图 2 可知,3 种黏结剂含量分别为 5% 时,均能制得球形复合炸药(见图中红色虚线圈标识)。



a. H/F-5% ( $\times 120$ )



b. H/N-5% ( $\times 120$ )



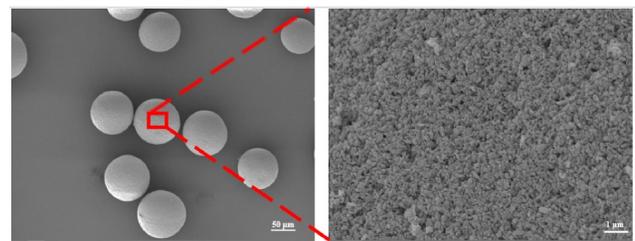
c. H/G-5% ( $\times 120$ )

图 2 不同黏结剂制备的 HNS 微球电子显微镜图

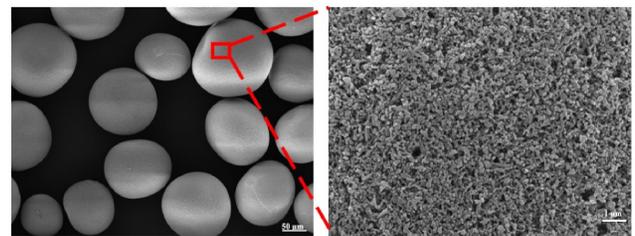
Fig.2 Electron microscope images of HNS microspheres prepared with different binders

## 2.2 微球微观形貌分析

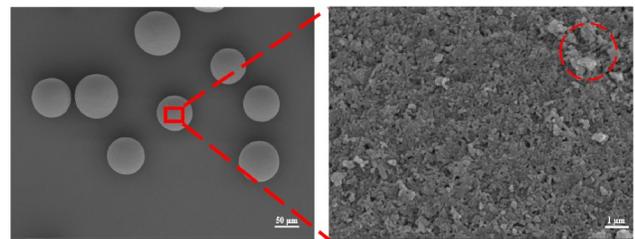
为得到 HNS 复合微球的微观形貌特征,采用扫描电镜分别对 H/F-5%、H/N-5%、H/G-5% 微球进行表征。测试结果如图 3 所示。由图 3 可知,3 种微球单分散性好,存在细致紧密的多孔隙结构。H/F-5%、H/G-5% 微球粒径范围  $45\sim 60\ \mu\text{m}$ ;H/N-5% 粒径范围  $55\sim 70\ \mu\text{m}$ 。H/F-5%、H/N-5% 微球表面光滑,HNS 炸



a. H/F-5%



b. H/N-5%



c. H/G-5%

图 3 不同黏结剂制备的 HNS 微球 SEM 图像

Fig.3 SEM images of HNS microspheres prepared with different binders

药小颗粒排布均匀(图 3a、3b);H/G-5% 微球表面 HNS 炸药小颗粒分布不均匀,表面不光滑(图 3c 中红色虚线圈)。分析认为,可能是由于 GAP 的粘度低,在微球的固化过程中,部分 EA 扩散时会带动液滴内部 GAP 分子运动,一部分 GAP 分子被牵引至球体表面,造成炸药颗粒部分发生团聚,导致微球表面不光滑<sup>[26]</sup>。

为进一步确定微球圆形成度及粒径分布情况,通过 BT-1600 图像粒度分析系统对 3 种微球进行测试,结果如图 4 和表 1 所示。H/F-5%、H/N-5%、H/G-5% 微球的平均圆形成度分别为 0.934、0.915、0.925,圆形成度均大于 0.9,且粒径分布窄,跨度均小于 0.55。说明使用微流控技术制备的 3 种 HNS 复合微球具有较好的圆形成度和较高的均一性。

## 2.3 微球晶型分析

为研究样品的成分组成,采用 X 射线衍射仪(XRD)对亚微米 HNS 和 HNS 复合微球进行了晶型表征,测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,4 种样品均在

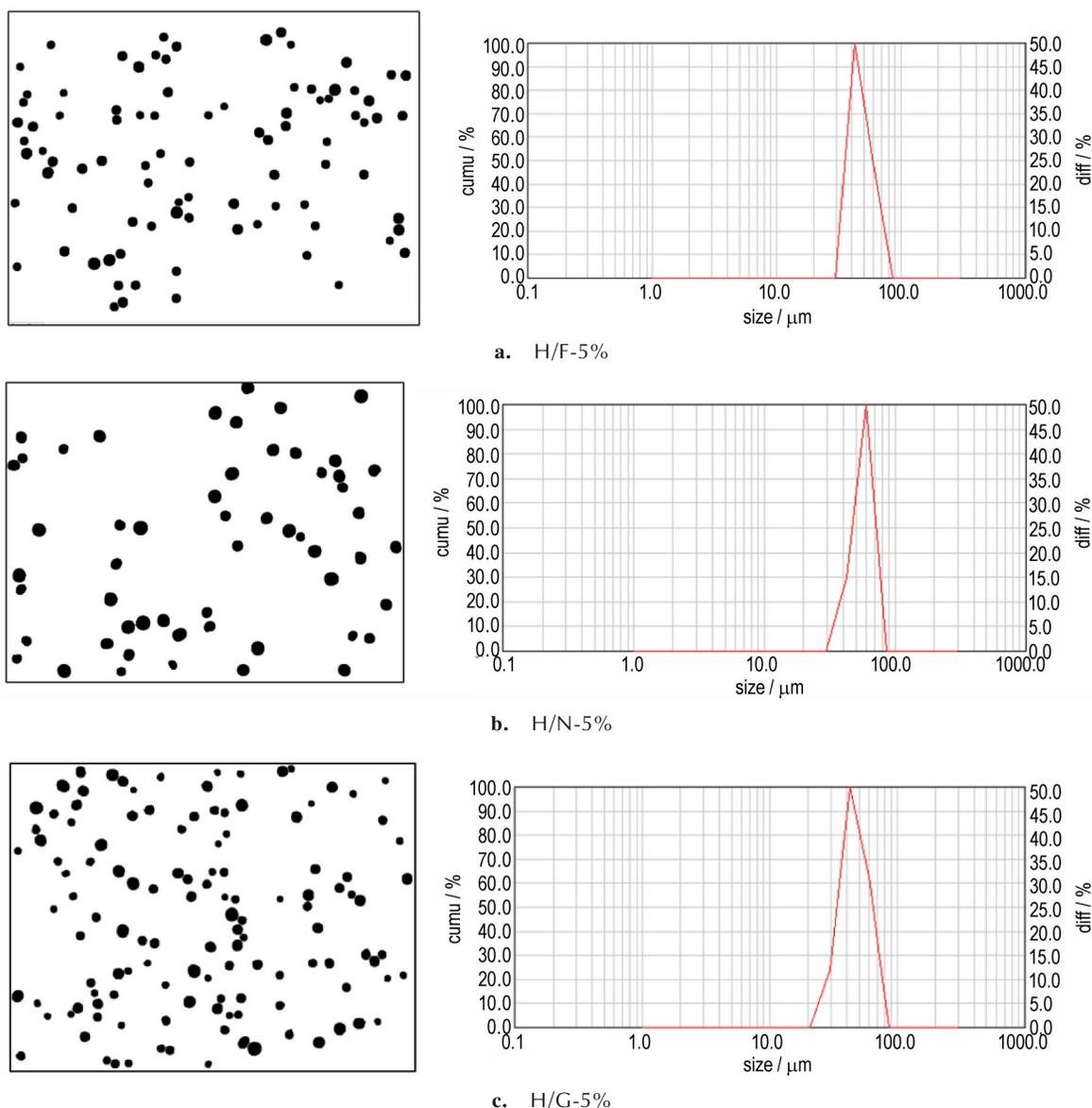


图4 不同黏结剂制备的HNS微球二值化图像

Fig.4 Binarization image of HNS microspheres prepared with different binders

表1 不同黏结剂制备的HNS微球圆形体

Table 1 Roundness of HNS microspheres prepared with different binders

samples	$D_{50}/\mu\text{m}$	maximum particle size/ $\mu\text{m}$	minimum particle size/ $\mu\text{m}$	average roundness	span
H/F-5%	45.39	61.83	34.13	0.934	0.33
H/N-5%	58.68	71.52	43.69	0.915	0.33
H/G-5%	45.43	67.28	31.97	0.925	0.52

Note:  $D_{50}$  is the median particle size of the microspheres.

18.25°和23.9°出现了特征衍射峰,3种微球的特征衍射峰与亚微米HNS的衍射峰相对应,表明微流控制备的微球晶型未发生改变。

## 2.4 微球BET分析

HNS复合微球是由微小HNS炸药颗粒通过黏结剂聚集而成,为研究微球的紧密程度,通过BET法<sup>[27]</sup>测试了H/F-5%、H/N-5%、H/G-5%微球的比表面积和介孔孔径分布,结果如图6所示。由图6可知,H/F-5%、H/N-5%、H/G-5%微球的比表面积分别为10.300,13.347,5.539  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,其结果均在超细HNS的比表面积范围内( $5\sim 25 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>,说明球化处理后HNS微观表面特征没有改变。由图6可以看出,3种微球的 $\text{N}_2$ 吸附-解附曲线均为典型的IV型,出现吸附回滞环,滞后环种类为H4型,其对应的是多孔吸附剂出现毛细凝聚的体系<sup>[28]</sup>,表明制备的3种微球为狭缝

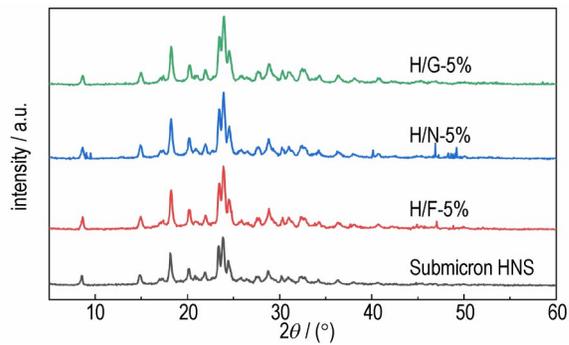


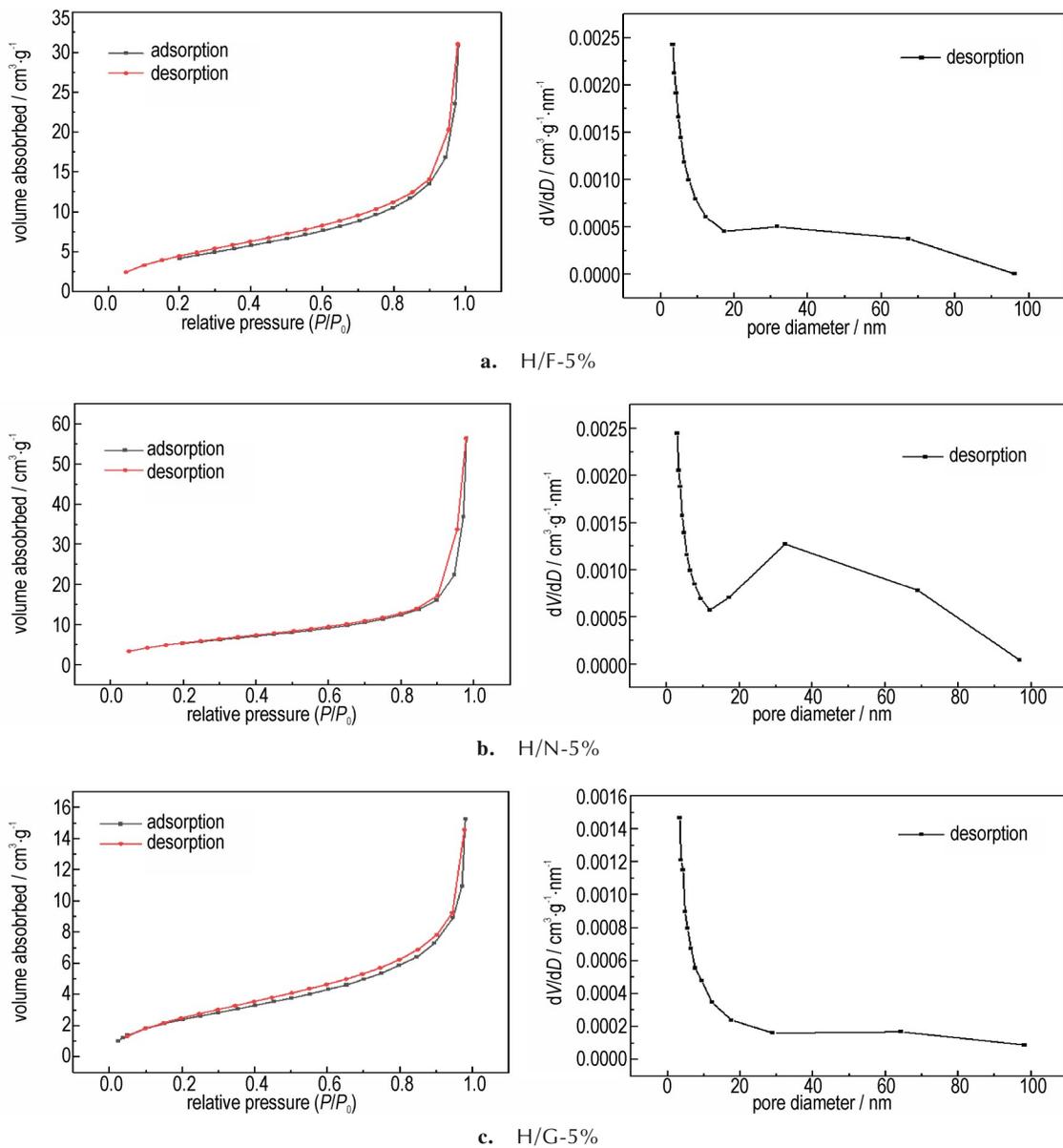
图5 亚微米 HNS 和 HNS 复合微球 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of submicron HNS and HNS composite microspheres

孔,由大小不一的 HNS 颗粒堆积形成。图 6 中微球最可几孔径分别为 32.6, 31.3, 65.0 nm, 表明由黏结剂  $F_{2604}$ 、NC 制备的微球,其表面及内部 HNS 颗粒排列紧密,孔径小;由黏结剂 GAP 制备的微球由于部分 HNS 颗粒团聚,孔径较大。

## 2.5 微球热分解性能分析

热分解反应是评价炸药性能的重要特征之一,对炸药的应用有重要的影响。为研究亚微米 HNS 和 HNS 复合微球的热分解性能,在  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率下,对其进行了 DSC 和 TG 测试,结果如图 7 所示。图 7 表明亚微米 HNS 和 HNS 复合微球都经历了熔化

图6 不同黏结剂制备的 HNS 微球的  $N_2$  吸附-脱附曲线和介孔粒径分布Fig.6  $N_2$  adsorption-desorption curves and mesoporous particle size distribution of HNS microspheres prepared with different binders

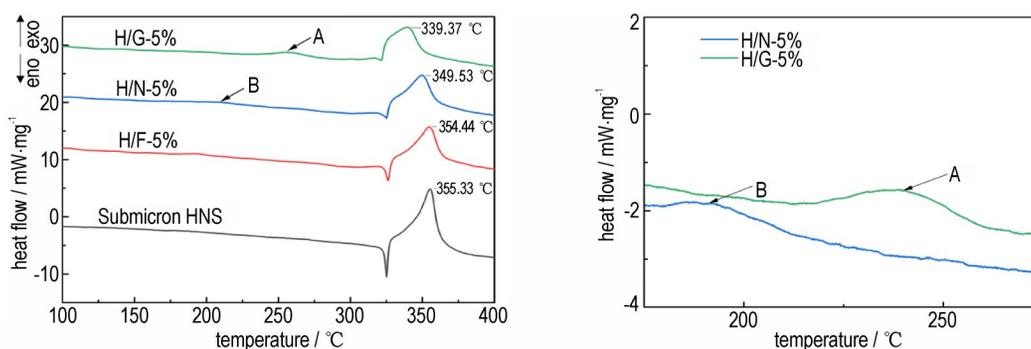


图7 亚微米HNS及HNS复合微球的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of submicron HNS and HNS composite microspheres

和分解过程,相对于亚微米HNS,H/F-5%、H/N-5%、H/G-5%微球的热分解峰分别提前了0.89,5.80,15.96℃。分析认为,由于球形炸药比表面积大,受热面积随之增大,相同时间内吸收的热量更多,从而导致热分解峰提前;其次,GAP和NC均属于含能黏结剂,且放热峰温低于HNS(图7中A、B点),升温过程中首先会受热分解,从而促进HNS热分解峰温的提前,说明少量NC和GAP的加入会增加HNS的反应活性。图8为亚微米HNS及HNS复合微球的TG曲线。由图8可以看出,亚微米HNS和H/F-5%微球的质量损失基本一致,只有1个质量损失阶段(图8a、8b)。H/N-5%、H/G-5%微球具有2个质量损失阶段:第一

个质量损失阶段是因为H/N-5%、H/G-5%微球中的NC、GAP受热分解,与DSC曲线中H/N-5%的A点放热峰、H/G-5%的B点放热峰的结果一致;第二个质量损失阶段为HNS炸药颗粒分解(图8c、8d)。这表明3种黏结剂均很好地包覆于亚微米HNS表面,且 $F_{2604}$ 包覆的微球比NC、GAP的有更好的热稳定性。

## 2.6 微球真密度性能分析

相对于颗粒群的堆密度而言,真密度是指材料在绝对密实的状态下单位体积的固体物质的实际质量,即去除内部孔隙或者颗粒间的空隙后的密度;真密度是粉体材料最基本物理参数,其数值大小直接影响材料质量、性能等<sup>[20]</sup>。炸药颗粒的真密度可以表示为一

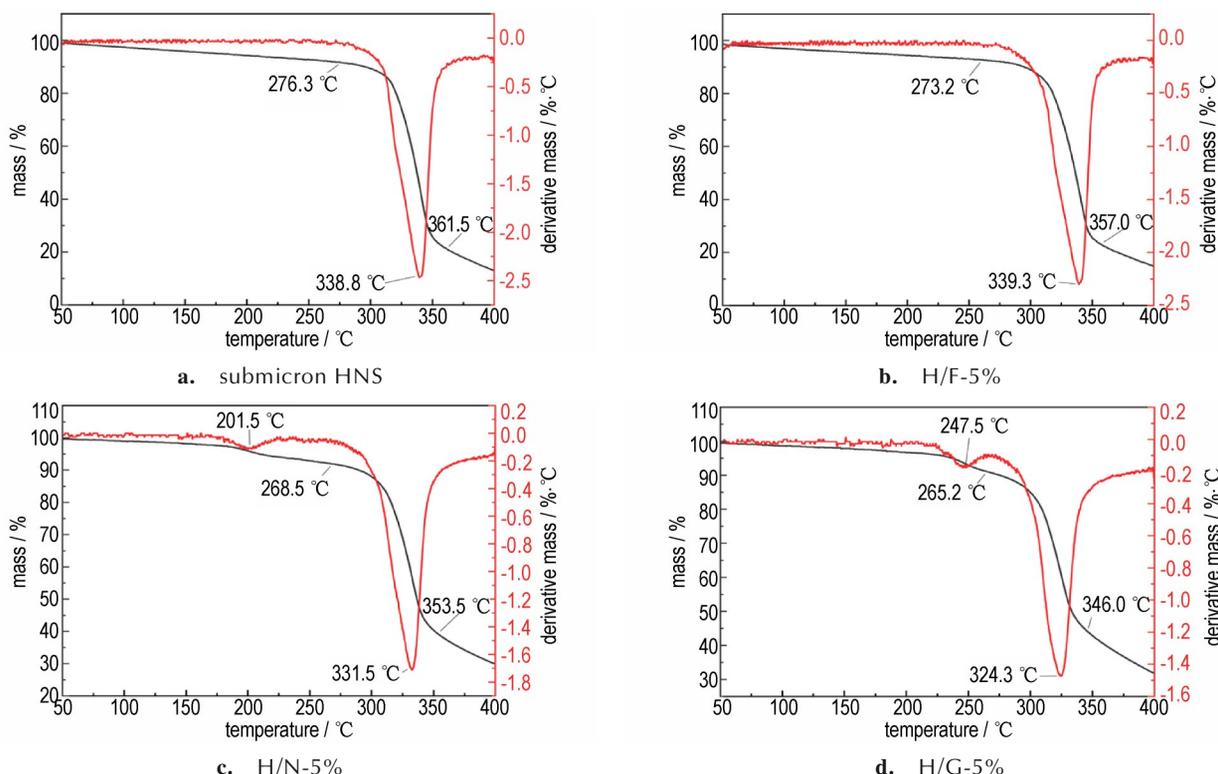


图8 亚微米HNS及HNS复合微球的TG曲线

Fig.8 TG curves of submicron HNS and HNS composite microspheres

定质量炸药与真实体积(除去炸药颗粒间孔隙及内部孔隙)的比值。通过真密度测试仪对亚微米 HNS 及 HNS 复合微球进行了表征(均测试 10 次),结果见表 2。由表 2 可知,3 种微球的真密度相当,与亚微米 HNS 相比分别提高了 0.0466,0.0441,0.0262  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。说明球形化过程增加了 HNS 的真密度,提高了 HNS 的装药性能。

表 2 微米 HNS 及 HNS 复合微球真密度

Table 2 True density of submicron HNS and HNS composite microspheres

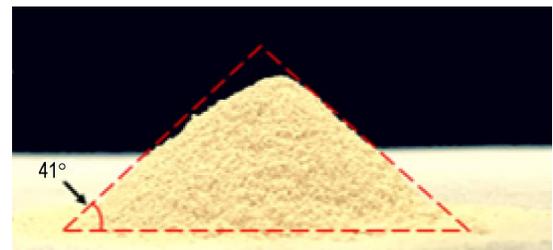
samples	average true density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	the relative standard deviation (RSD)
submicron HNS	1.8942	0.0086
H/F-5%	1.9408	0.0079
H/N-5%	1.9383	0.0093
H/G-5%	1.9204	0.0106

## 2.7 微球流散性能分析

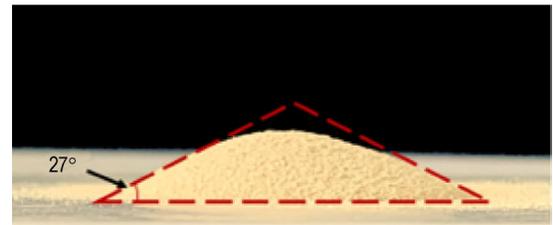
采用休止角法对亚微米 HNS 及 HNS 复合微球进行流散性测试<sup>[29]</sup>,结果如图 9 所示。亚微米 HNS 形成的锥角为  $41^\circ$ (图 9a),流散性较差;由  $F_{2604}$ 、NC 和 GAP 黏结剂制备的微球 H/F-5%、H/N-5% 和 H/G-5% 形成的锥角分别为  $27^\circ$ 、 $24.3^\circ$  和  $24^\circ$ (图 9b、9c、9d)。可知复合微球的堆积角度远远小于亚微米 HNS,表明微流控技术制备的 3 种微球流散性能优异。相比文献[15]制备的 HNS/NC 微球(休止角:  $33.1^\circ$ ),本研究制备的微球休止角均在  $30^\circ$  以下,具有更好的流散性。

## 2.8 微球机械感度性能分析

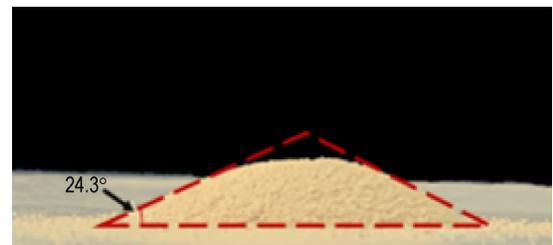
亚微米 HNS 和 HNS 复合微球的撞击感度及摩擦感度结果见表 3。由表 3 可知,与亚微米 HNS 相比, H/F-5%、H/N-5% 和 H/G-5% 微球的撞击感度分别提高 4.5, 4, 3.5 J, 摩擦感度分别提高 52, 36, 4 N。分析认为,当受到撞击或摩擦时,黏结剂能有效地吸收和分散部分能量,起到一定的缓冲作用;HNS 复合微球具有较高的比表面积,且粒度分布均匀,产生的热量能迅速被均匀吸收、分散和传导,不易形成局部高压,减少热点的产生;同时微球表面光滑,摩擦系数小,有效降低了撞击或摩擦过程中产生的热量,从而降低了爆炸概率。微球的机械感度还与黏结剂自身能量相关。 $F_{2604}$  属于惰性黏结剂,NC 和 GAP 属于含能黏结剂,容易受外界作用而激发,因此含能黏结剂制备的微球机械感度值小于惰性黏结剂制备的微球,即微球 H/F-5% 的撞击能和摩擦力最高。



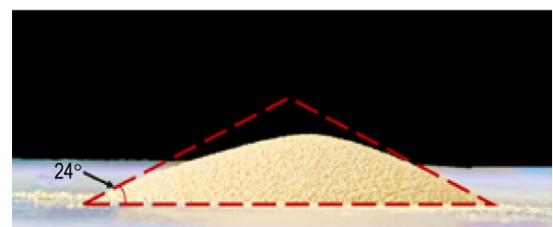
a. submicron HNS



b. H/F-5%



c. H/N-5%



d. H/G-5%

图 9 亚微米 HNS 及 HNS 复合微球的流散性堆积图

Fig. 9 Dispersion stacking diagram of submicron HNS and HNS composite microspheres

表 3 HNS 复合微球机械感度

Table 3 Mechanical sensitivity of HNS composite microspheres

samples	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N
submicron HNS	1.5	108
H/F-5%	6.0	160
H/N-5%	5.5	144
H/G-5%	5.0	112

## 3 结论

(1) 采用液滴微流控技术,黏结剂  $F_{2604}$ 、NC、GAP 含量分别为 5% 时,均可制得球形度较高、粒径分布

窄、单分散性好的 HNS 复合微球。其中由黏结剂  $F_{2604}$ 、NC 制备的微球表面光滑,炸药颗粒排列细致紧实,具有更好的微观形貌。3 种微球平均圆形度分别为 0.934, 0.915, 0.925,  $D_{50}$  分别为 45.39, 58.68, 45.43  $\mu\text{m}$ (跨度均小于 0.55)。

(2) 微球的热分解峰温分别为 354.44, 349.53, 339.37  $^{\circ}\text{C}$ 。与 NC、GAP 相比,由  $F_{2604}$  制备的微球具有更高的热稳定性。

(3) 微流控技术以液滴为模板,通过黏结剂作用,使亚微米 HNS 聚集成球,微球内部呈狭缝孔。相对于亚微米 HNS,球形化过程使微球真密度分别增加到 1.9408, 1.9383, 2.2601  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 提高了 HNS 装药性能。

(4) 微球堆积形成的锥角分别为  $27^{\circ}$ ,  $24.3^{\circ}$  和  $24^{\circ}$  (均小于  $30^{\circ}$ ), 与亚微米 HNS 相比分别降低了  $14^{\circ}$ ,  $16.7^{\circ}$ ,  $17^{\circ}$ , 表明液滴微流控技术制备的微球流散性好。相对于亚微米 HNS, 微球撞击感度分别提高了 4.5, 4.0, 3.5 J, 摩擦感度分别提高了 52, 36, 4 N, 安全性能有所提高。该技术为含能材料的制备提供了一种有潜力的新方法。

#### 参考文献:

- [1] 朱中钦, 邵艳丽, 林秋汉, 等. 耐热炸药六硝基芪的制备及应用研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 319-325.  
ZHU Zhong-qin, SHAO Yan-li, LIN Qiu-han, et al. Research progress on preparation and application of heat-resistant explosive hexanitrostilbene[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(4): 319-325.
- [2] 张光全. TNT 类熔铸炸药中几种添加剂及其作用[C]. 中国工程物理研究院、北京理工大学、中国化学会, 2013: 180-187.  
ZHANG Guang-quan. Several additives in TNT-type molten-cast explosives and their effects[C]. Chinese Academy of Engineering Physics, Beijing Institute of Technology, Chinese Chemical Society, 2013: 180-187.
- [3] GUO W, WU L, HE N, et al. Efficiency relationship between initiation of HNS-IV and nanosecond pulsed laser-driven flyer plates of layered structure[J]. *Laser and Particle Beams*, 2018, 36(1): 29-40.
- [4] AN C, XU S, ZHANG Y, et al. Nano-HNS particles: Mechanochemical preparation and properties investigation[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018: e9436089.
- [5] 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*, 2022.
- [6] CAO X, DENG P, HU S Q, et al. Fabrication and characterization of nanoenergetic hollow spherical hexanitrostilbene (HNS) derivatives[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(5): 336.
- [7] 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]. *Composites Science and Technology*, 2017, 142: 253-263.
- [8] 刘清浩, 安文清, 何佳远, 等. 高氯酸铵的球形化结晶工艺和性能表征[J]. 火炸药学报, 2021, 44(2): 139-146.  
LIU Qing-hao, AN Wen-qing, HE Jia-yuan, et al. Spheroidizing crystallization process and performance characterization of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 139-146.
- [9] SONG N M, GAN R Y, ZHAO W Y, et al. The preparation of sub-micron spherical Fe-Ph/Cl-20 by the spray-drying method and its combustion[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(116): 115303-115307.
- [10] LIU D, SUN M, ZHANG J, et al. Single-cell droplet microfluidics for biomedical applications[J]. *Analyst*, 2022, 147(11): 2294-2316.
- [11] ZOU L, HUANG B, ZHENG X, et al. Microfluidic synthesis of magnetic nanoparticles in droplet-based microreactors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 276: 125384.
- [12] SURJADINATA G, HUNTER L, MATESIC L, et al. Analytical-scale synthesis of aryl-SF4Cl via flow microfluidic technology[J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2021, 11(2): 107-115.
- [13] SHANG L, CHENG Y, ZHAO Y. Emerging droplet microfluidics[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(12): 7964-8040.
- [14] 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 thoughts on microfluidic synthesis and preparation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 415-416.
- [15] HAN R S, CHEN J H, ZHANG F, et al. Fabrication of microspherical hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology[J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 184-190.
- [16] 刘换敏, 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 of spherical propellant by microfluidic technology and its characterization[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 717-721.
- [17] 史雨. 微流控技术制备 CL-20 微球[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.  
SHU Yu. Preparation of CL-20 microspheres by microfluidic technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [18] 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 microparticles assembled by microfluidics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 341-348.
- [19] ZHOU J Q, WU B D, WANG M, et al. Accurate and efficient droplet microfluidic strategy for controlling the morphology of energetic microspheres[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 40: 1-18.
- [20] 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 microfluidics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 439-445.

- [21] 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*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.11.004>.
- [22] 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, <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2022.01.004>.
- [23] YAO J, LI B, XIE L. Preparation and properties of spherical CL-20 composites[J]. *ACS Omega*, 2022.
- [24] 冀威, 徐宇轩. 零氧平衡 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2022, 30(6): 528-534.  
JI Wei, XU Yu-xuan. Preparation and characterization of zero oxygen equilibrium RDX/NC/AP/Al composite explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6): 528-534.
- [25] ZENG C, YANG Z, ZHANG J, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of PBX composites via surface modification on energetic crystals[J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1308.
- [26] 吴艳光, 罗运军, 葛震. GAP 改性单基球形药的表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 65-68.  
WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen. Characterization of GAP-modified single-base spherical charge[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(4): 65-68.
- [27] YANG J, WANG F, HE X, et al. Pore structure of affected zone around saturated and large superabsorbent polymers in cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 97: 54-67.
- [28] TIAN Y, WU J. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(1): 286-293.
- [29] GELDART D, ABDULLAH E C, HASSANPOUR A, et al. Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose[J]. *Chinese Particology*, 2006, 4(3): 104-107.

## Preparation of Submicron HNS-based PBX Composite Microspheres by Droplet Microfluidics

LIU Yi<sup>1</sup>, ZHU Rui<sup>1</sup>, SHI Jia-hui<sup>1</sup>, HAN Kai<sup>1</sup>, WU Bi-dong<sup>1,2</sup>, AN Chong-wei<sup>1,2</sup>, WANG Jing-yu<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Ultrafine Powder Engineering Technology Research Center, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to obtain spherical granulations with regular shape, good dispersibility and uniform particle size, the effects of different binders on 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrodiphenylethylene (HNS) composite microspheres were studied by using droplet microfluidic technology. Fluoroelastomer (F<sub>2604</sub>), nitrocellulose (NC) and glycidyl azide polymer (GAP) were selected to prepare spherical granulation of submicron HNS, and submicron-level HNS/F<sub>2604</sub> (95/5), HNS/NC (95/5) and HNS/GAP (95/5) composite microspheres were successfully prepared. Resultant microspheres were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, specific surface area, thermal analyzer, true density tester and mechanical sensitivity tester. Results indicated that such methods could obtain the HNS composite microspheres with high sphericity, monodisperse, narrow size distribution, good roundness and improved safety performances. The average circularities were 0.934, 0.915 and 0.925 with  $D_{50}$  of 45.39, 58.68  $\mu\text{m}$  and 45.43  $\mu\text{m}$  (the span was less than 0.55), respectively. Thermal decomposition peak temperatures were 354.44, 349.53  $^{\circ}\text{C}$  and 339.37  $^{\circ}\text{C}$  for HNS/F<sub>2604</sub>, HNS/NC and HNS/GAP, respectively. The spheroidization process increases the true density of the microspheres to 1.9408, 1.9383  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and 1.9204  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectively, which can effectively improve the HNS charge performance. The cone angles of 27.0 $^{\circ}$ , 24.3 $^{\circ}$ , and 24.0 $^{\circ}$  indicated that microspheres have good dispersion performances. Compared with submicron HNS, the impact sensitivity of the three microspheres was increased by 5.5, 4, 3.5 J, and the friction sensitivity was increased by 52, 36 N and 4 N, respectively, indicating a better safety performance.

**Key words:** droplet microfluidic technology; submicron; HNS; composite microspheres

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022184

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22005275), Shanxi Postgraduate Education Innovation Project (No. 2022Y657)

(责编:王馨逸)