

六硝基六氮杂异伍兹烷微球的声流控 制备工艺及性能表征

刘硕^{1,2}, 程许¹, 王燕兰², 张松², 张传禹³, 韦学勇³

(1. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安; 2. 陕西应用物理化学研究所应用物理化学重点实验室, 710061, 西安; 3. 西安交通大学仪器科学与技术学院, 710049, 西安)

摘要: 针对当前六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)微球制备中粒径较大且均匀性差的问题,提出了一种能够控制液滴生成模式的声流控技术。该技术将液滴微流控技术与声表面波技术相结合,提高了含能乙酸乙酯液滴的尺寸均匀性,利用溶剂-非溶剂重结晶法制备了微米级 CL-20/NC 含能微球。采用高速相机对液滴生成过程进行监测,结果显示,声表面波技术能有效控制液滴生成模式的转变,避免液滴生成过程中因材料析出和通道堵塞等原因引起的液滴生成模式的不可控转变,实现了液滴均匀连续的生成。使用场发射扫描电镜对具有不同 CL-20 含量、不同 NC 含量和不同粒径的微球形貌进行了表征,结果显示,通过降低 CL-20 含量、增加 NC 含量或增大微球粒径等方式,可以降低微球的表面粗糙度,减少表面缺陷,同时在声表面波技术辅助下,微球粒径变异系数从 39.33% 降至 7.51%,极大地提高了微球的均匀性。通过 X 射线衍射仪和热质量分析仪对具有不同粒径的 CL-20/NC 微球的晶体结构和热力学性能进行了表征,结果显示,中位粒径为 20 μm 的微球(分解峰温为 229.04 $^{\circ}\text{C}$)的热稳定性优于中位粒径为 7 μm 的微球(分解峰温为 228.22 $^{\circ}\text{C}$)的热稳定性,而中位粒径为 7 μm 的微球的反应剧烈程度与能量密度较大,其损失质量率(84.3%)和放热量(12.05 mW/mg)均高于中位粒径为 20 μm 的微球的损失质量率(80.2%)和放热量(8.84 mW/mg)。声流控技术成功制备了粒径更小且均匀性显著提高的 CL-20/NC 含能微球,为高能量密度材料的优化设计与应用提供了重要参考。

关键词: 声流控技术; CL-20/NC 含能微球; 粒径变异系数; 热力学性能

中图分类号: O622.6 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202501017 **文章编号:** 0253-987X(2025)01-0183-11

Preparation Process and Performance Characterization of Hexanitrohexaazaisowurtzitane Microspheres for Acoustic Flow Control

LIU Shuo^{1,2}, CHENG Xu¹, WANG Yanlan², ZHANG Song²,
ZHANG Chuanyu³, WEI Xueyong³

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, Xi'an 710061, China; 3. School of Instrument Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To enhance the performance and safety of energetic materials (CL-20), microfluidic technology has been widely used in the microsphere preparation process. By integrating droplet

收稿日期: 2024-04-24。 作者简介: 刘硕(2000—),男,博士生;韦学勇(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项

目: 应用物理化学重点实验室开放课题基金资助项目(61426022220303)。

网络出版时间: 2024-07-18

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240717.1743.006>

microfluidics with surface acoustic wave technology, ethyl acetate droplets with exceptional uniformity in size are created. Subsequently, micrometer-sized CL-20/NC energetic microspheres are fabricated using a solvent-nonsolvent recrystallization approach. The droplet generation process is monitored employing a high-speed camera. The results demonstrate that surface acoustic wave technology can effectively regulate the transition of droplet generation modes, averting uncontrollable shifts caused by material precipitation and channel obstructions, thereby ensuring consistent and uninterrupted droplet generation. The morphologies of microspheres with varying particle size, CL-20 contents and NC contents are characterized by field emission scanning electron microscopy (SEM). The findings suggest that diminishing CL-20 content, augmenting NC content, or increasing microsphere size can diminish surface roughness and minimize defects. With the support of surface acoustic wave technology, the coefficient of variation in microsphere size decreases significantly from 39.33% to 7.51%, notably enhancing uniformity. The crystal structure and thermodynamic traits of CL-20/NC microspheres of different sizes are characterized using X-ray diffractometry and thermal analysis. The results indicate that microspheres with a median particle size of 20 μm display superior thermal stability, with a decomposition peak temperature of 229.04 $^{\circ}\text{C}$, surpassing that of microspheres with a median particle size of 7 μm at 228.22 $^{\circ}\text{C}$. Microspheres with a median size of 7 μm exhibit heightened reactivity and energy density, manifesting a higher mass loss rate (84.3%) and heat release (12.05 mW/mg) compared to their 20 μm counterparts, which demonstrate a mass loss rate of 80.2% and heat release of 8.84 mW/mg.

Keywords: acoustofluidics technology; CL-20/NC energetic microspheres; coefficient of variation of particle size; thermodynamic properties

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20), 是一种具有笼型多环硝胺结构的高能量密度化合物, 具有极高的爆炸能力和灵敏度^[1-2]。它是一种新型的含氮高能材料, 具有比传统炸药更高的能量密度和爆炸速度, 因此被广泛用于军事和工业领域^[3]。但是, 原料 CL-20 的棱角明显、颗粒粒径较大, 较高的敏感度增加了其在生产、运输、使用过程中的安全隐患, 限制了该材料在国防等领域的实际应用^[4]。常用于 CL-20 的改性方法是溶剂/非溶剂重结晶法, 通过滴加溶剂直接获得沉淀结晶, 然而这种传统的方法容易造成沉淀的结晶粒度不够均匀且颗粒粒径较大^[5]。因此, 如何更好地调控 CL-20 的性能成为了含能材料领域研究的焦点^[2]。

通过合理设计含能材料的成分与结构, 可以实现对微球热稳定性、能量释放速率等参数的有效调控。例如, 通过复合敏感度较低的材料来提高整体材料的稳定性, 正如李佳伟所研究的 DAP-4 基复合含能材料, 通过改变黏结剂的复合比例来降低微球的机械感度^[6]。边红莉等通过奥克托今 (HMX) 与氟橡胶 (F₂₆₀₂) 进行复合, 进而实现 HMX/F₂₆₀₂ 复合颗粒热稳定性的提高^[7]。在结构上, 由“热点”理

论^[8]可知, 含能材料中表面形貌较差的区域通常伴随着较多的晶体缺陷、微观孔隙或杂质等。这些缺陷将会促进局部热点形成, 从而引发燃烧或爆炸反应。因此, 通过球形化造粒的方式减少含能材料的表面缺陷, 有助于提高含能材料的稳定性, 降低材料敏感性。此外, 颗粒的均匀性对于其燃烧过程中的稳定性和可控性产生较大影响, 而粒径的差异更是会因燃烧面积的差异直接影响燃烧效果^[9-10]。

液滴微流控技术能够通过对液滴生成过程的控制来对含能材料微球的粒径和形貌进行精细化调控^[11-12]。相比于物理研磨法^[13]、微乳化技术^[14]以及微混合技术^[15], 液滴微流控技术^[16]具有制备效率高、试剂消耗少、实验安全性高、液滴生成过程可控等优点, 在含能材料制备领域具有重要的应用前景。

Han 等^[17]采用十字聚焦型微流控芯片, 以硝化纤维素 (NC) 为黏结剂, 制备了六硝基芪 (HNS) 含能材料微球。Yang 等^[18]采用了十字聚焦型微通道制备了以含氟聚合物 (PVDF)/NC 为黏结剂 CL-20/PVDF/NC 的球形复合材料, 粒径范围为 10~100 μm , 其中位粒径为 68 μm 。Liu 等^[19]采用同轴流的方式对液滴生成过程进行精确控制, 以聚叠氮缩水甘油醚

(GAP)为黏合剂,制备了 HNS/CL-20 复合微球,提高了其能量释放速度。成雅芝等^[20]采用 T 型流道控制液滴生成,制备了球形度较高的 nAl@PVDF@CL-20 复合含能微球,其内部组分分布比机械混合法制备的材料内部组分分布更加均匀。Zhou 等^[21]以自制的微孔结构为液滴生成模板制备 B/BaCrO₄ 复合含能微球,提高了复合微球的燃烧性能。由以上研究可以看出,液滴微流控技术在控制颗粒的粒径和均匀性方面具有显著优势,一些学者也通过该技术对 CL-20 的球形化进行探索。然而,液滴微流控技术在 CL-20 微球的细化以及均匀性提高方面仍然值得挖掘^[22]。

以上研究中采用的都是被动式液滴微流控技术,主要依靠流道结构以及流速来实现对液滴的精确调控^[23]。随着分散相与连续相流速比值的降低,液滴尺寸逐渐减小,液滴生成模式逐渐从挤压(squeezing)模式过渡到滴落(dripping)、喷射(jetting)、尖端流(tip-streaming)以及尖端-多断点(tip-multi-breaking)模式^[24]。被动式技术对于反应溶液的流动状态很敏感,压力和流速的波动容易导致液滴生成模式发生转变,降低整体液滴尺寸均匀度^[25-26]。相比于被动式方法,主动式液滴生成技术则是借助外部能量输入,为液滴生成提供了更多的控制手段,从而在 tip-streaming 模式下实现小尺寸液滴的稳定生成^[27-28]。

本研究采用十字聚焦型微流道芯片,以 NC 作为黏结剂制备了 CL-20/NC 复合微球。将声表面波技术与液滴微流控技术结合,使流体能够稳定在 tip-streaming 模式下持续生成均匀液滴,并研究了黏结剂浓度、含能材料浓度以及微球粒径对微球形貌的影响,并探索了不同粒径微球的性能差异。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

在芯片制备过程所用试剂包括:制备模板的 Microchem SU-8 2050 光刻胶(质量分数为 100%),浇筑微流道的 Sylgard 184 PDMS 聚二甲基硅氧烷(道康宁 DC184 硅橡胶,分子量为 25 000),用于流道改性的聚乙烯醇(PVA,型号 1599,分子量为 63 800~72 600)。

配置含能材料溶液所用到的试剂包括:乙酸乙酯(质量分数为 99.5%,分子量为 88.105),十二烷基硫酸钠(SDS,质量分数为 99.5%,分子量为 288.379),CL-20(分子量为 438.185)和 NC。

微球制备过程所用仪器包括:实验室注射泵(LSP01-3A,兰格恒流泵有限公司);倒置显微镜(Nikon ECLIPSE Ti 系列,尼康精机(上海)有限公司);高速相机(Phantom miroex4 系列,美国 Vision Research 公司);信号发生器(Agilent,33250A,美国);功率放大器(BA4850,NF Corporation,日本);磁力搅拌器(SN MS H280D,上海尚普仪器设备有限公司)。

微球性能表征所用仪器包括:场发射扫描电镜(SU8010,日立(HITACHI)公司,日本);X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE,陕西朗润国际贸易有限公司,中国);热质量分析仪(TG-DSC1,梅特勒托利多公司,瑞士)。

1.2 实验过程

1.2.1 微流控芯片制备

液滴微流控实验装置示意图如图 1 所示,其中声流控芯片作为液滴生成的核心部件,由聚二甲基硅氧烷(PDMS)的液滴生成芯片和聚焦式叉指电极组成。液滴生成芯片的制备过程如下,首先采用软光刻技术得到由 SU-8 2050(MicrochemTM)制成的微流道模具,然后将 PDMS 预聚物与固化剂以 10:1 的体积比混合并浇筑到母模上,在 100℃下加热 60 min 实现 PDMS 的固化,得到 PDMS 微流道,最后通过氧等离子体清洗机(PDC-32G, Harrick, USA)将 PDMS 流道与玻璃片键合,完成液滴生成芯片的制备。为了降低 tip-streaming 液滴生成模式的调节难度,对常规的十字流道液滴生成芯片结构进行了优化。优化后的液滴生成芯片连续相流道宽度为 100 μm,分散相流道宽度为 60 μm,出口设计为 100~200 μm 渐宽的流道。流道高度均为 80 μm,使得调节流体流动更加顺畅,提高了液滴生成的稳定性。聚焦式叉指电极的制备过程如下,首先采用光刻技术在 128°Y-X 切割的铌酸锂衬底(晶片沿 Y 轴方向具有厚度,沿 X 轴旋转 128°)上得到由 EPG535 制成的叉指电极图案,然后采用电子束蒸镀工艺和剥离工艺在该衬底上得到由 50 nm Cr 黏附层和 200 nm Au 导电层组成的叉指电极。为了增强 PDMS 的亲水性,增进水包油液滴的形成,借助真空氧等离子体对流道改性,使用质量分数为 1%的聚乙烯醇(PVA,型号 1599,分子量为 63 800~72 600)的水溶液浸润 PDMS 表面,然后恒温 75℃加热 2 h 烘干水分,得到具有亲水性 PDMS 通道。

1.2.2 实验操作平台搭建

使用液滴微流控芯片制备含能微球的整体结构示意图如图 1 所示。将聚焦式叉指电极放置在倒置

荧光显微镜的载物台上,并将液滴生成芯片安装在聚焦式叉指电极的上方,在电极与芯片的中间滴加微量石蜡油,用于将压电基底激发的声表面波导入微流道。调整聚焦式叉指电极在水平面内的位置,通过声孔径区域对准液滴生成区域,使声辐射力作用于油水界面。液滴生成芯片的连续相流

道(流道宽度 $100\ \mu\text{m}$,高度 $80\ \mu\text{m}$)分别通过四氟管与注射器相连,通入连续相流体,分散相流道(流道宽度 $60\ \mu\text{m}$,高度 $80\ \mu\text{m}$)通过四氟管与注射器相连,通入分散相流体,微球通过四氟管收集到烧杯中,并使用 ImageJ 软件对微球制备结果进行分析。

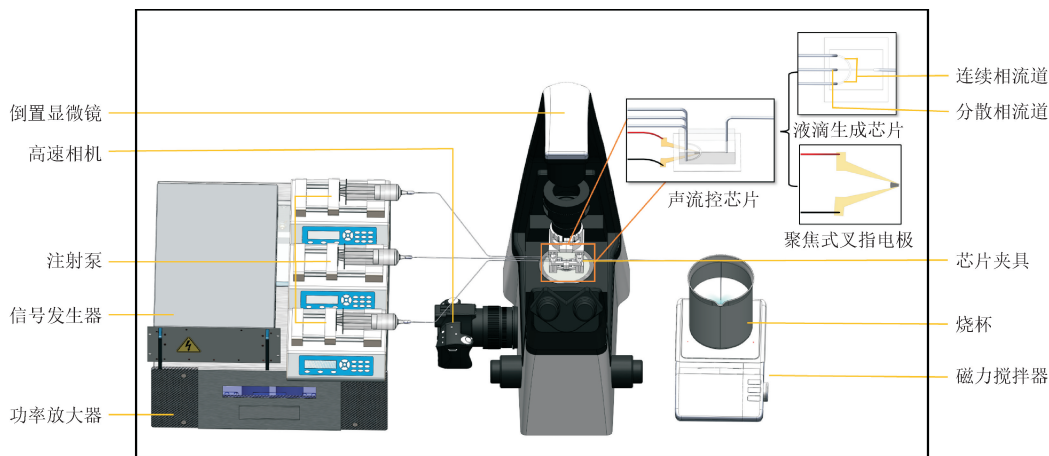


图 1 液滴微流控实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the droplet microfluidics experimental setup

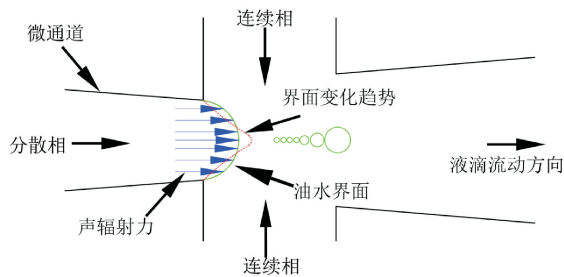
1.2.3 含能微球制备

采用液滴生成芯片制备含能液滴,液滴中的乙酸乙酯缓慢扩散到去离子水中发生溶剂交换,使液滴中的 CL-20 与 NC 发生重结晶并固化为微球。具体的实验步骤如下:采用质量分数为 0.005 SDS 的水溶液作为连续相溶液,并通过注射泵以 $70\ \mu\text{L}/\text{min}$ 的流速通入连续相流道;将质量分数为 9% 的 CL-20 和 1% 的 NC 的乙酸乙酯溶液作为分散相溶液,并通过注射泵以 $3\ \mu\text{L}/\text{min}$ 的流速通入十字流道的左侧流道;通过四氟管将生成的乙酸乙酯液滴收集至烧杯中,经过充分的溶剂交换,液滴固化为微球,然后用去离子水洗涤若干次,最后烘干水溶剂得到 CL-20/NC 含能微球。

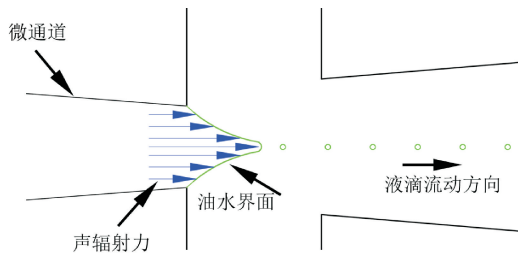
1.2.4 液滴生成模式的声学调节过程

首先在 tip-multi-breaking 模式对声表面波的激发电压和频率进行测试,根据液滴生成模式转变情况将信号发生器设置为峰峰值电压 3V、频率 39.6 MHz 的正弦信号,功率放大器的放大倍数设置为 10 倍。通过高速相机对液滴生成过程进行监测,当液滴生成模式不稳定或者转变为 tip-multi-breaking 模式时,打开信号发生器和功率放大器,利用峰峰值电压为 30 V、频率为 39.6 MHz 的连续正弦信号激发聚焦式叉指电极产生声表面波,该模式

下的油水界面在声辐射力的作用下发生形变,(声辐射力作用下的界面变化情况如图 2(a)所示),进而转变为 tip-streaming 模式(如图 2(b)所示);然后通过注射泵对分散相流速进行小幅度调整,使液滴



(a) 界面形变过程 (tip-multi-breaking 模式)



(b) 形成稳定界面 (tip-streaming 模式)

图 2 声辐射力作用下液滴生成模式的调控模型

Fig. 2 Modulation of droplet generation pattern by acoustic radiation force

生成模式稳定在 tip-streaming 模式,最后关闭信号发生器。当再次遇到液滴生成模式发生变化时,可重复上述操作,使液滴生成状态稳定,直至微球制备完成。

1.3 待测样品制备

为了便于对扫描电镜所测的样品进行区分,将样品命名为 CL-20/NC(y, z)(y 代表溶液中 CL-20 的质量分数), z 代表溶液中 NC 的质量分数)。为了研究 CL-20 含量对微球微观形貌的影响,配置了 NC 质量分数为 1%,CL-20 质量分数分别为 5%、7%、9%和 11%的乙酸乙酯溶液作为分散相,分别命名为 CL-20/NC(5,1)、CL-20/NC(7,1)、CL-20/NC(9,1)和 CL-20/NC(11,1);为了研究 NC 含量对于微球微观形貌的影响,配置了 CL-20 质量分数为 9%,NC 质量分数分别为 0%、1%、2%和 3%的乙酸乙酯溶液作为分散相,分别命名为 CL-20/NC(9,0)、CL-20/NC(9,1)、CL-20/NC(9,2)和 CL-20/NC(9,3);为了研究微球粒径对于微球微观形貌的影响,通过调整分散相流速,控制液滴尺寸,根据微球粒径分别命名为 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20(11,1)、 $12\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20(11,1)、 $25\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20(11,1)和 $30\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20(11,1)。为了研究具有不同粒径的微球的晶体结构和材料性能,配置了质量分数为 7%的 CL-20 和 1%的 NC 的乙酸乙酯溶液作为离散相,通过液滴微流控方法分别制备了粒径相差较大的两种 CL-20/NC 微球,根据中位粒径和溶剂质量分数将其命名为 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC(7,1)和 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC(7,1)。

2 结果与讨论

2.1 流速调控与声场调控下的液滴生成情况

2.1.1 声场对于液滴生成模式的调控情况

采用高速相机对液滴生成过程进行监控,图 3 为利用声表面波对于液滴生成模式的调控过程,如图 3 所示,在打开声表面波之前,液滴生成模式不稳定,液滴尺寸均匀性差,其连续生成的一组液滴尺寸依次是 25 、 15 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ (如图 3 中 1.5 s 的状态所示),尺寸逐渐减小。然而在 2 s 处打开信号发生器后,在声辐射力的作用下将液滴生成模式稳定在 tip-streaming 模式,其液滴尺寸较为均匀,液滴直径为 $7.7\text{ }\mu\text{m}$ (如图 3 中 2 s 的状态所示)。因此通过声场作用调控液滴生成模式,可以有效地避免 tip-multi-breaking 模式下尺寸差异较大的液滴对整体液滴样品的影响。

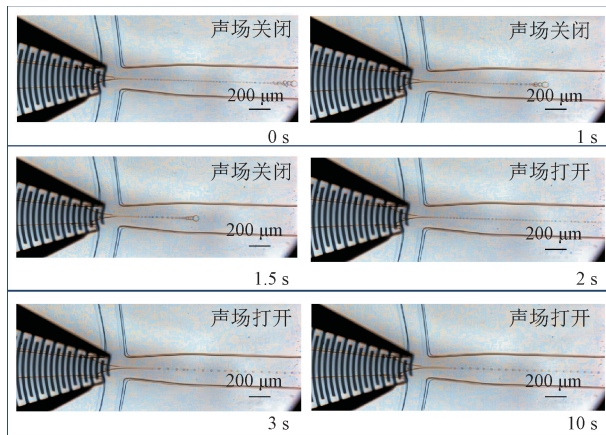


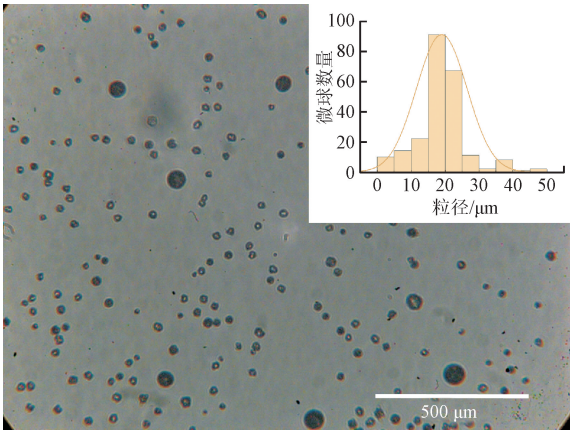
图 3 高速相机下观测到的声场调控过程

Fig. 3 Acoustic field modulation process observed with a high-speed camera

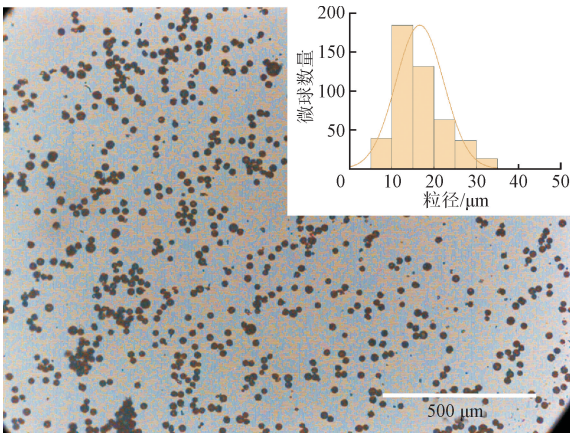
2.1.2 流速调控和声场调控下的微球粒径分析

图 4 是光学显微镜观测到的微球图像。相比于声表面波调控过程,被动式液滴生成模式对于流速变化的响应较慢,所以当 tip-streaming 模式发生转变到调整流速重新回到 tip-streaming 模式的过程中,因转变过程中 tip-multi-breaking 模式的存在导致液滴尺寸均匀性较差,部分粒径较大的样品颗粒是在 tip-multi-breaking 模式下产生的。在主动式液滴微流控方法中,当声表面波技术在液滴生成模式发生转变时,通过外部声场进行调控,可以实时调控液滴生成模式,使其迅速稳定在 tip-streaming 模式下。对比不同调控方法下的微球光学图像可以发现,在声场辅助作用下得到的微球,其粒径均匀性优于流速调控下得到的微球。为了进一步分析其粒径均匀性,利用 ImageJ 软件进行微球粒径分析,如图 4(a)所示,在通过流速调控液滴生成模式的过程中,tip-multi-breaking 模式下生成的大粒径微球的数量明显增多,根据粒径分布曲线可知,粒径范围在 $35\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 区间的微球数骤增,降低了微球样品的整体均匀性,该阶段生成的样品颗粒的变异系数为 39.33%。通过对图 4(b)所示的声表面波调控制备的微球图像进行分析可知,在声流控调控作用下制备的微球的变异系数(CV)为 34.17%,其尺寸均匀性优于仅依靠流速调控的传统微流控微球生成方法。通过以质量分数为 9%的 CL-20 和 1%的 NC 的乙酸乙酯溶液作为分散相流体,以质量分数为 1%的 SDS 的水溶液作为连续相流体,在声流控操作平台上进行含能微球的制备。在 tip-streaming 模式下得到的 CL-20/NC 微球的扫描电子显微镜(SEM)图像及其粒径分布如图 4(c)所示。经分析,该微球粒径范围为

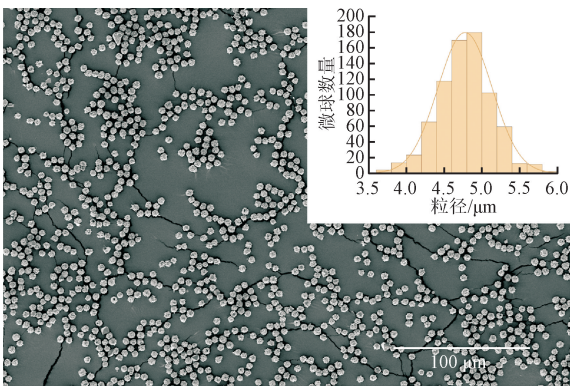
3.8~7.0 μm, 中位粒径为 4.7 μm, 变异系数为 7.51%, 表明微球具有良好的尺寸均匀性。



(a) 流速调控下的微球光学图像



(b) 声表面波调控下的微球光学图像



(c) 声表面波调控下的 CL-20/NC 微球 SEM

图 4 不同调控方法下的微球图像及粒径分布
Fig. 4 Optical images and particle size distribution of microspheres under different modulation methods

2.2 CL-20/NC 微球的微观形貌分析

2.2.1 CL-20 对于微球微观形貌的影响

随着分散相流体中 CL-20 质量分数的增加可以提升微球样品的整体能量密度, 但另一方面, 黏结剂对于 CL-20 晶体的黏结效果逐渐变差, 微球表面

棱角明显, 表面粗糙度也随之增加。为了降低粒径对于结果的影响, 选择粒径为 15 μm 左右的微球作为待测样品进行检测。以 NC 的质量分数为 1%, CL-20 的质量分数分别为 5%、7%、9% 和 11% 的乙酸乙酯溶液为分散相制备的微球颗粒, 其电镜图如图 5 所示。通过对微球表面结构进行分析可知, CL-20/NC 微球是利用析出的 NC 作为黏结剂将 CL-20 晶体颗粒黏结和包覆, 进而实现 CL-20/NC 的球形化制备。随着含能材料 CL-20 质量分数的增加, 黏结剂无法实现对 CL-20 晶体的全面包覆。如图 5(a) 所示, 当分散相中 CL-20 的质量分数较低时, 微球表面的晶体颗粒尺寸较小, 其表面结构较为光滑, 黏结剂可以将晶体颗粒完全包覆。随着分散相中 CL-20 质量分数的增加 (如图 5(b)、5(c) 和 5(d) 所示), 微球表面所黏附的晶体数量逐渐增多, 晶体体积也逐渐增大, 黏结剂无法将晶体完成包覆, 导致部分析出晶体颗粒裸露在微球表面, 微球表面粗糙度逐渐增加。

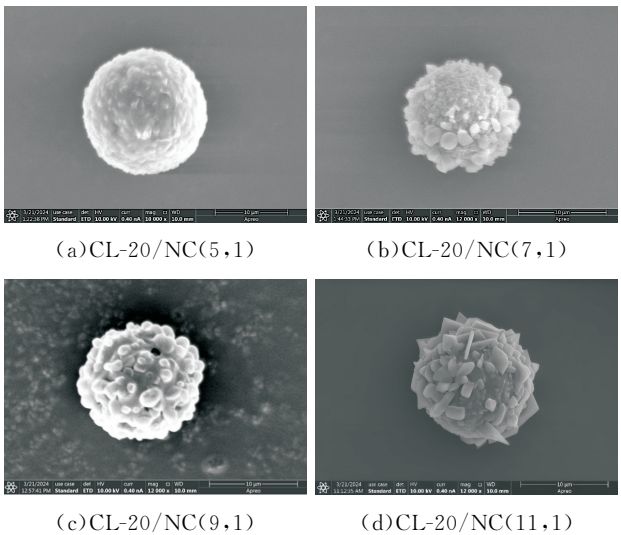


图 5 CL-20 质量分数不同的溶液制备的微球颗粒电镜图
Fig. 5 SEM images of microspheres prepared with different CL-20 mass fractions

2.2.2 NC 对于微球微观形貌的影响

为了放大 NC 对于微球微观形貌的影响规律, 通过场发射扫描电镜对粒径为 15 μm 左右的含能微球进行观测, 以 NC 质量分数分别为 0%、1%、2% 和 3%, CL-20 的质量分数为 9% 的乙酸乙酯溶液为分散相制备的微球颗粒, 其电镜图如图 6 所示。SEM 结果表明, 当不存在黏结剂时, CL-20 通过重结晶的方式从乙酸乙酯中析出, 其微球表面较粗糙且较多不规则孔洞; 当黏结剂质量分数较低时, 析出

的 CL-20 晶体颗粒通过黏结剂进行黏结, 这将导致部分晶体结构裸露在微球外表面, 甚至部分晶体颗粒从微球表面脱落, 其微球表面形貌较差, 然而随着分散相溶液中黏结剂质量分数提升到 3%, 黏结剂逐渐将 CL-20 晶体颗粒完全包覆, 其微球表面光滑且无明显缺陷。

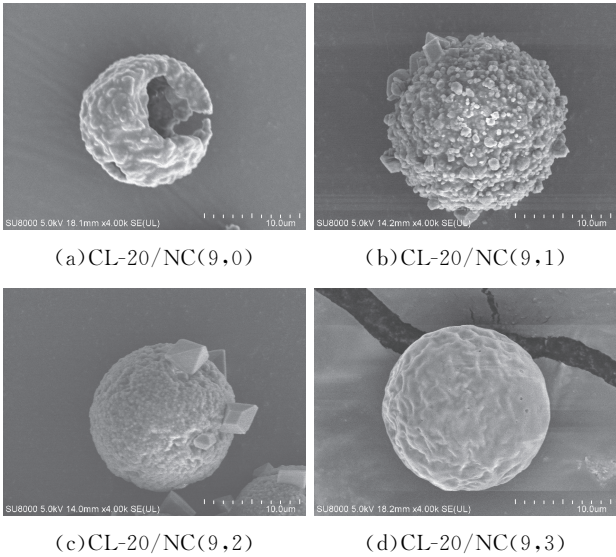


图 6 NC 质量分数不同的溶液制备的微球颗粒电镜图
Fig. 6 SEM images of microspheres prepared with different NC mass fractions

在合成微球的材料组分中, CL-20 和 NC 对微球表面特征的影响是相对的。当溶液中 CL-20 的质量分数较高时, 由于其棱角明显、颗粒尺寸大且具有较大的表面缺陷, 原料 CL-20 的特征将会在微球的表面显现出来。相反地, 黏结剂 NC, 又称硝化棉, 本身并没有明显的棱角和表面缺陷。因此, 增加溶液中 NC 的质量分数有助于提高微球的黏结性和弹性, 从而改善微球的形貌特征。通过扫描电子显微镜图像的分析, 可以从微球结构的角度探讨微球表面形貌提升的原因。在液滴的固化过程中, 当 NC 质量分数较低时, NC 起到将 CL-20 晶体颗粒黏结的作用。在这种情况下, 微球表面可能会出现部分裸露的 CL-20 晶体颗粒, 导致微球表面形貌变差。相反地, 当 NC 质量分数较高时, NC 能够有效地将 CL-20 晶体颗粒黏结并完全包覆在微球内部。这种包覆作用使得微球表面形貌得到提升, 不再存在明显的棱角和孔洞等缺陷。因此, 通过降低含能材料 CL-20 的质量分数或者增加黏结剂 NC 的质量分数, 有助于提高微球表面的形貌特征, 减少表面缺陷的出现, 从而优化微球的结构和性能。

2.2.3 粒径对于微球微观形貌的影响

除了 CL-20 和 NC 外, 微球粒径对于微球的形貌也有一定的影响, 这是因为微球粒径越大, 微球有更多的表面积可以容纳更多的晶体颗粒, 从而使得晶体颗粒在分布更加均匀, 减少了表面的不规则性。以 NC 的质量分数为 1%, CL-20 的质量分数分别为 11% 的乙酸乙酯溶液为分散相制备了具有不同粒径的微球颗粒, 其电镜图如图 7 所示。对于如图 7(a) 和 7(b) 所示粒径较小的微球而言, 析出的 CL-20 晶体颗粒体积相对较大, 甚至会在微球表面继续生长, 进而导致微球表面存在很多块状 CL-20 晶体颗粒, 使微球表面结构变得更加粗糙。然而随着微球粒径的增加(如图 7(c) 和 7(d) 所示), 微球表面的块状或者棒状 CL-20 晶体颗粒的数量减少, 微球的表面粗糙度和球形度都会得到改善。

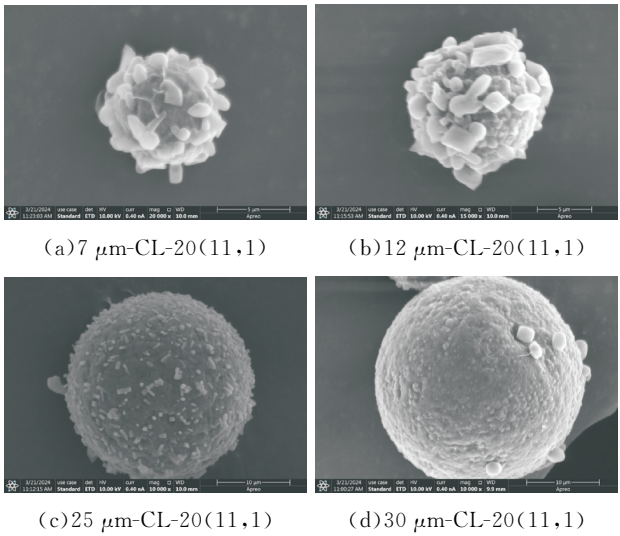


图 7 具有不同粒径的 CL-20/NC 微球 SEM
Fig. 7 SEM images of CL-20/NC microspheres of different sizes

2.3 CL-20/NC 微球晶体结构及热性能分析

根据不同尺寸的 CL-20/NC 微球 SEM 图像显示, 微球的粒径大小会对微球表面结构产生较大影响。在实验过程中, 为了着重探究微球粒径对性能的作用, 将 CL-20 和 NC 的质量分数维持恒定。研究表明, 随着微球粒径的增加, 微球表面的表面粗糙度逐渐降低, 减少微球表面热点的形成, 进而提高微球的稳定性。但是, 在粒径尺寸变化较小时, 微球表面结构的优化程度有限。此外, 在微球制备过程中, 液滴生成模式的转变、流道压力波动等因素可能导致含能微球粒径出现一定程度的波动。

为了深入研究微球粒径对 CL-20/NC 含能微球

的晶体结构和热性能的影响,选择了 $7\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\text{ }\mu\text{m}$ 为中位粒径的CL-20/NC微球进行批量化制备。这两种中位粒径的微球具有代表性,能够覆盖不同粒径范围对性能的影响效应,同时,放大微球粒径的差异性有助于更加清晰地观察微球粒径对含能微球性能的影响情况。通过X射线衍射(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)和热质量分析(TG)等手段对这些微球进行结构和性能分析,将能够更好地了解微球粒径对晶体结构和热性能的影响规律,并为优化微球制备工艺提供实验基础。

2.3.1 晶体结构 XRD 分析

采用X射线衍射仪对原料CL-20、 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球和 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的晶型进行表征, 2θ 测试角度范围为 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。原料CL-20及不同尺寸的CL-20/NC微球的XRD测试结果如图8所示。原料CL-20的衍射峰位置主要出现在衍射角为 12.57° 、 13.80° 、 25.76° 和 30.30° 处,与 ϵ -CL-20的衍射峰位置(XRD标准卡PDF#00-050-2045)一致。与原料CL-20相比,CL-20/NC微球的特征峰显著移位、增减、消失,其中 11.94° 、 13.71° 、 28.70° 分别对应 β -CL-20的衍射峰位置(XRD标准卡PDF#00-050-2431)一致,表明通过重结晶得到的复合含能微球的CL-20发生了 ϵ 晶体到 β 晶体转变。这是因为亚稳态 β 晶体的生长速度远快于 ϵ 晶体,纵然 ϵ 晶体的形成自由能最低,但对于微米级液滴而言,其固化过程较快导致部分 ϵ 晶体发生转化。此外,通过比较图8所示CL-20/NC微球与原料CL-20的XRD曲线的特征峰位置可知,CL-20/NC微球内

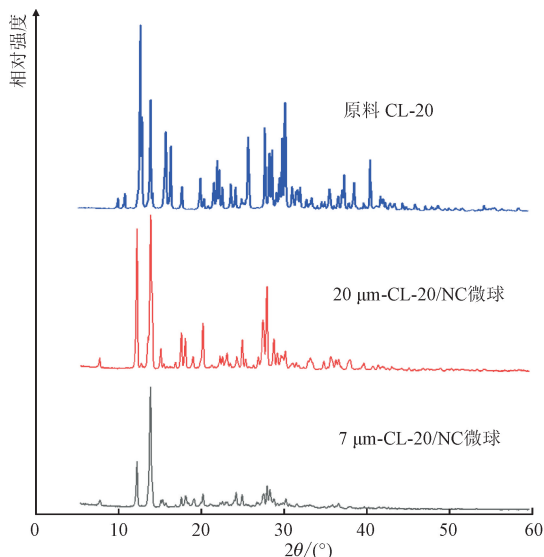


图8 不同尺寸的CL-20/NC微球的XRD谱图

Fig.8 XRD patterns of CL-20/NC microspheres of different sizes

部晶体组分以CL-20晶体颗粒为主,但因黏结剂NC的存在导致其衍射峰强度有所下降并出现其他强度较低的衍射峰。对比不同粒径样品的XRD曲线衍射峰的相对强度和位置发现, $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球和 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的衍射峰出现的位置是相同的,然而随着微球粒径的降低, $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的X射线衍射峰的强度明显降低。

2.3.2 热性能分析

通过热质量分析仪在氮气氛围下采用 $10^\circ/\text{min}$ 的升温速率对原料CL-20、 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC和 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球样品进行测试。为了便于对比NC的存在对于含能微球性能的影响情况,首先对原料CL-20进行DSC测试(如图9所示),结果表明,在 252.17°C 时,含能材料放热量达到 $26.7\text{ mW}/\text{mg}$ 。

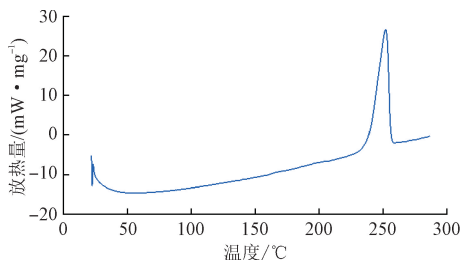


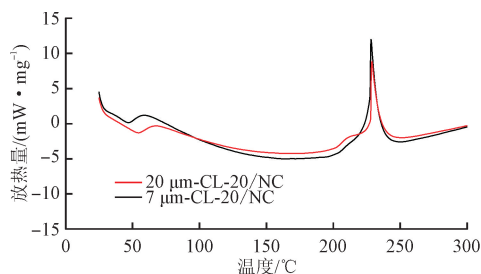
图9 原料CL-20的DSC测试

Fig.9 DSC curves of raw material CL-20

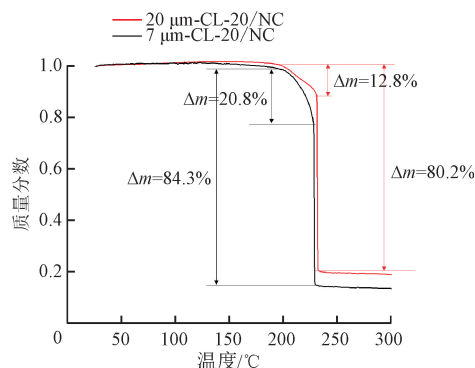
为了对比不同粒径的含能微球对于其热性能的影响规律,通过热质量分析仪对具有相同成分含量的 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球与 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球进行测试(如图10(a)所示)。CL-20/NC微球在升温过程中发生分解,分解峰值的出现是因为CL-20发生分解反应放热所产生的,而分解峰值前的放热现象是因为微球中的作为含能黏结剂的NC分解温度较低,导致其提前释放能量。由于黏结剂的能量密度较低,导致 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的放热量($8.84\text{ mW}/\text{mg}$)和 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的放热量($12.05\text{ mW}/\text{mg}$)均低于原料CL-20的放热量($26.7\text{ mW}/\text{mg}$),同时由于小粒径微球的比表面积较大,故粒径较小的 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球的放热量较高。通过对样品分解温度进行分析可知,在 $10^\circ/\text{min}$ 的升温速率下, $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球样品的分解峰温(228.22°C)比 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球样品的分解峰温(229.04°C)前移了 0.82°C 。由图7可知,在材料组分相同的情况下,随着微球粒径的增加,微球表面粗糙度将会降低,孔洞、棱角等缺陷将会明显减少。因此相比于 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球, $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC微球表面更容易受热形成局部热点,进而导致微球的热稳定性降低。因

此。中位粒径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、表面形貌更好的 CL-20/NC 微球的热稳定性更好。

在测试微球放热的过程中,同时对材料的质量进行测量,并对最后的结果进行归一化处理,测试结果如图 10(b)所示。对于不同粒径的 CL-20/NC 微球而言,在相同升温速率下, $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球的质量损失率为 84.3% ,高于 $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球的质量损失率 80.2% ,表明 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球的分解反应更为剧烈。在 CL-20 分解前,出现了一个质量损失率相对较低的曲线,对比 DSC 曲线中分解峰值前的缓慢放热现象可知,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右所展现的质量损失现象是由于 NC 的分解所引起的。比较不同粒径微球的质量损失情况发现,在 NC 分解阶段, $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球质量损失率为 12.8% ,占总质量损失的 16% ,而 $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球质量损失率为 20.8% ,占总质量损失的 24.7% 。这是因为对于粒径较小的微球,由于微球表面的黏结面积小,部分 CL-20 颗粒黏结强度低,导致 CL-20 颗粒从微球表面脱落,降低了微球中 CL-20 的实际比例。



(a) 具有不同尺寸的 CL-20/NC 微球 DSC



(b) 具有不同尺寸的 CL-20/NC 微球 TG

图 10 具有不同尺寸的 CL-20/NC 微球的 DSC/TG 曲线
Fig. 10 DSC/TG curves of $20\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC and $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC

3 结 论

(1)提出并实现了一种基于 tip-streaming 液滴生成模式的声流控制备方法,用于调控含能微球的

生成。该方法解决了通道堵塞等问题对液滴生成状态的影响,实现了微米级含能微球稳定制备。该方法具有微球粒径小、均匀性且高制备过程稳定等优势。

(2)随着含能材料 CL-20 含量的降低和黏结剂 NC 含量的增加,微球的球形度逐渐改善,表面粗糙度逐渐降低,表面缺陷也随之减少。对于微米级粒径的微球而言,随着微球粒径的增加,微球的表面粗糙度也会逐渐降低。

(3)随着微球粒径的降低, $7\text{ }\mu\text{m}$ -CL-20/NC 微球 XRD 曲线的衍射峰相对强度明显降低,表明析出的 CL-20 晶体颗粒受到液滴尺寸的限制而导致其晶体特征峰发生明显变化。借助 TG-DSC 曲线可以看出,中位粒径为 $7\text{ }\mu\text{m}$ 的 CL-20/NC 微球的放热量更大,表明其能量释放更加充分。中位粒径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的 CL-20/NC 微球的分解峰温较高,表明其具有更好的热稳定性。

综上所述,本研究不仅验证了新的液滴生成方法在调控含能微球制备中的有效性,还揭示了材料组成及粒径对微球性能的影响,为未来含能材料的优化与应用提供了重要参考。

参考文献:

- [1] 唐杰,魏应东,齐秀芳. 微化工技术在炸药制备中的应用研究进展 [J]. 爆破器材, 2020, 49(3): 1-9.
TANG Jie, WEI Yingdong, QI Xiufang. Research progress on application of micro-chemical technology in explosive preparation [J]. Explosive Materials, 2020, 49(3): 1-9.
- [2] 黄阳飞,焦清介,郭学永,等. 溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑 ϵ -CL-20 [J]. 含能材料, 2017, 25(3): 221-225.
HUANG Yangfei, JIAO Qingjie, GUO Xueyong, et al. Production of the large smooth ϵ -CL-20 particle by an alternative method of solvent and anti-solvent [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(3): 221-225.
- [3] 赵希同,付小龙,林利红,等. CL-20 共晶含能材料计算模拟及实验制备研究进展 [J]. 兵器装备工程学报, 2022, 43(3): 11-21.
ZHAO Xitong, FU Xiaolong, LIN Lihong, et al. Review on simulation and preparation of CL-20 cocrystal energetic materials [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2022, 43(3): 11-21.
- [4] PANG Weiqiang, WANG Ke, ZHANG Wei, et al. CL-20-based cocrystal energetic materials: simulation,

- preparation and performance [J]. *Molecules*, 2020, 25(18): 4311.
- [5] MANDAL A K, PANT C S, KASAR S M, et al. Process optimization for synthesis of CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2009, 27(4): 231-246.
- [6] 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 Jiawei, LI Jiafei, ZHANG Dongxu, et al. Preparation of micron-scale DAP-4-based energetic composite microspheres by microfluidic technology and its characterization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2024, 32(3): 249-255.
- [7] 边红莉, 李小东, 石晓峰. HMX/F2602 纳米含能微球的制备及其性能表征 [J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(16): 196-200.
- BIAN Hongli, LI Xiaodong, SHI Xiaofeng. Preparation and characterization of HMX/F2602 nano energetic microspheres [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(16): 196-200.
- [8] CHEN Mingwei, YOU Sizhu, SUSLICK K S, et al. Hot spots in energetic materials generated by infrared and ultrasound, detected by thermal imaging microscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(2): 023705.
- [9] LIU Hexin, ZHAO Fengqi, XIE Xiao, et al. Effects of particle size of CL-20 on its thermal decomposition and combustion characteristics [J]. *Fuel*, 2024, 369: 131555.
- [10] 敖文, 周俊虎, 刘建忠, 等. 粒径和晶形对硼颗粒点火燃烧特性的影响 [J]. *含能材料*, 2013(6): 800-805.
- AO Wen, ZHOU Junhu, LIU Jianzhong, et al. Effects of particle size and crystalline form on the ignition and combustion characteristics of boron particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2013(6): 800-805.
- [11] 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 of microfluidic synthesis and preparation of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(5): 415-416.
- [12] 于瑾, 徐司雨, 姜菡雨, 等. 微流控技术在含能材料制备中的应用及其发展趋势 [J]. *火炸药学报*, 2022, 45(4): 439-451.
- YU Jin, XU Siyu, JIANG Hanyu, et al. Application and development trend of microfluidic technology in preparation of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 439-451.
- [13] XIAO Fei, LI Jianmin, ZHOU Xuyuan, et al. Preparation of mechanically activated aluminum-rich $\text{Al-Co}_3\text{O}_4$ powders and their thermal properties and reactivity with water steam at high temperature [J]. *Combustion Science and Technology*, 2018, 190(11): 1935-1949.
- [14] BAYAT Y, ZARANDI M, ZAREI M A, et al. A novel approach for preparation of CL-20 nanoparticles by microemulsion method [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 193: 83-86.
- [15] ZHANG Song, ZHAN Lewu, ZHANG Yifan, et al. Continuous flow resonance acoustic mixing technology: a novel and efficient strategy for preparation of nano energetic materials [J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(1): 29-36.
- [16] WANG Jianmei, LI Yan, WANG Xueying, et al. Droplet microfluidics for the production of microparticles and nanoparticles [J]. *Micromachines*, 2017, 8(1): 22.
- [17] HAN Ruishan, CHEN Jianhua, ZHANG Fang, et al. Fabrication of microspherical hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology [J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 184-190.
- [18] YANG Lingfeng, SHI Xianrui, LI Chunzhi, et al. Microfluidic assisted 90% loading CL-20 spherical particles: enhancing self-sustaining combustion performance [J]. *Defence Technology*, 2023, 22: 176-184.
- [19] LIU Yi, GUO Yunyan, ZHU Rui, 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.
- [20] 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 Yazhi, 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*, 2022, 30(4): 341-348.
- [21] ZHOU Xingyi, ZHU Peng, SHI Jinyu, et al. Self-assembly assisted by microdroplet templates confinement for the preparation of ultramixed composite energetic particulates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(Part 2): 140204.

[22] JIN Shaobo, YE Guoyong, CAO Na, et al. Acoustics-controlled microdroplet and microbubble fusion and its application in the synthesis of hydrogel microspheres [J]. *Langmuir*, 2022, 38(41): 12602-12609.

[23] ZHU Pingan, WANG Liqu. Droplet pinch-off with pressure fluctuations [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 196: 333-343.

[24] ZHU Pingan, WANG Liqu. Passive and active droplet generation with microfluidics: a review [J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17(1): 34-75.

[25] ZHANG W W. Viscous entrainment from a nozzle: singular liquid spouts [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(18): 184502.

[26] CASTRO-HERNÁNDEZ E, CAMPO-CORTÉS F, GORDILLO J M. Slender-body theory for the generation of micrometre-sized emulsions through tip streaming [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 698: 423-445.

[27] 杨紫薇, 李磊, 杨磊, 等. 声表面波微流控液滴生成技术研究进展 [J]. *液压与气动*, 2022, 46(5): 118-125.

YANG Ziwei, LI Lei, YANG Lei, et al. Development of surface acoustic wave microfluidic droplet generation technology [J]. *Chinese Hydraulics & Pneumatics*, 2022, 46(5): 118-125.

[28] JIN Shaobo, WEI Xueyong, LIU Zhen, et al. Focused surface acoustic waves induced microdroplets generation and its application for microgels [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2019, 291: 1-8.

(编辑 武红江)