

西 南 科 技 大 学

研 究 生 学 位 论 文

基于微流控技术制备球形发射药

年 级： 2014

姓 名： 刘换敏

申请学位级别： 硕 士

专 业： 材料科学与工程

指 导 教 师： 裴重华 教授

李兆乾 讲师

Classified Index: TQ562

U. D. C: 662.3

Southwest University
Of Science and Technology
Master Degree Thesis

Preparation of the Spherical
Propellants Based on the Microfluidic
Technology

Grade: 2014

Candidate: Liu Huanmin

Academic Degree Applied for: Master

Specialty: Materials Science and Engineering

Supervisor: Pro. Pei Chonghua

Lecture. Li Zhaoqian

Apr.05,2017

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西南科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：刘焕敏

日期：2017.6.1

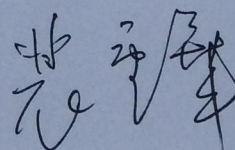
关于论文使用和授权的说明

本人完全了解西南科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文的复印件，允许该论文被查阅和借阅；学校可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名：刘焕敏

导师签名：



日期：

2017.6.1

摘 要

粒径均一、大小可控、组织结构均匀的高质量球形发射药是解决中小口径身管武器弹道性能偏差大问题的关键，但目前现有球形药制备工艺难以实现球形发射药粒径的可控制备，本研究采用微流控技术制备单基球形发射药和双基球形发射药。主要研究内容如下：

(1) 单基球形发射药的制备与表征。研究了连续相(水相)和分散相(油相)的流速比以及分散相的溶棉比对单基发射药成球效果的影响，利用激光粒度仪和图像分析法对制备的发射药进行了粒径分布分析，通过电子显微镜(SEM)对单基球形发射药的表观形貌、内部结构进行表征。结果表明，水油两相流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比在 $50: 2.0\sim 50: 3.0$ 范围内时，在微流控管道中可以形成稳定的液滴，经固化、干燥后，所得单基球形发射药粒径从 $250\mu\text{m}$ 增加到 $350\mu\text{m}$ ，内部组织结构均匀、致密，且在溶棉比为 $50: 3.0$ 时，堆积密度可达 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ ，根据 Krumbein 球形度公式计算得到的球形度为 0.90。

(2) 双基球形发射药的制备与表征。研究了溶棉比对双基发射药成球效果的影响，利用电子显微镜(SEM)对双基球形发射药的表观形貌进行了表征，并利用密闭爆发器对溶棉比为 $50: 3.5$ 制得的球形发射药进行了燃烧性能测试。结果表明，水油两相流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比在 $50: 2.5\sim 50: 3.5$ 范围内时，在微流控管道中可以形成稳定的液滴，经固化、干燥后，所得球形药粒径在 $260\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 内可控。且在溶棉比为 $50: 3.5$ 时，制得的双基球形发射药的堆积密度可达 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，根据 Krumbein 球形度公式计算得到的球形度为 0.90，密爆实验数据表明，该条件下制备的球形药燃烧稳定，燃烧曲线遵循球面减面燃烧规律。

微流体技术为球形发射药的制备提供了一种新的工艺。

关键词：微流控技术 球形发射药 单分散性 燃烧性能

Abstract

The key to solve the large deviation of the ballistic performance of the medium and small caliber weapon is the preparation of high quality spherical propellants with uniform particle size, controllable size and uniform structure. It is difficult for the present preparation technology to generate the spherical propellants with controllable size and uniform particle size. Therefore, the single spherical propellant and the double spherical were prepared by the microfluidic technology in this research, respectively. The main research contents are as follows:

(1) The preparation and characterization of the single spherical propellant. The effects of the flow rate ratio of continuous phase and disperse phase and the nitrocellulose/solvent ratio on the preparation of the single-based spherical propellants were studied by the micro-channel device, respectively. The particle size distribution of spherical propellants were characterized by laser particle size analyzer and image analysis. The surface morphology and internal structure were characterized by SEM. Results showed that when the flow rate ratio of the water-oil phase was fixed to 1000 μ L/min: 100 μ L/min and the nitrocellulose/solvent ratio was from 50: 2.0 to 50: 3.0, the stable oil droplets were prepared in the micro-channel. The single-based spherical propellants with the size from 250 μ m to 350 μ m were obtained after curing and drying. These single-based spherical propellants had uniform structure. The density was 0.81g/cm³, with little change at these conditions. When the nitrocellulose/solvent ratio was fixed to 50: 3.0, the nitrocellulose spheres with a sphericity of 0.9 were prepared.

(2) The preparation and characterization of the double-based spherical propellants. The effects of the nitrocellulose/solvent ratios on the preparation of the double-based spherical propellants were studied by the micro-channel device. The surface morphology was characterized by SEM. The combustion performance of the double-based spherical propellants with the nitrocellulose/solvent ratio of 50: 3.5 was tested by the manometric bomb.

Results showed that when the flow rate ratio of the water-oil phase was fixed to 1000 μ L/min: 100 μ L/min and the nitrocellulose/solvent ratio of the dispersed phase was from 50: 2.5 to 50: 3.5, the stable oil droplets were prepared in the micro-channel. The particle size of the double-based spherical propellants was increased from 260 μ m to 300 μ m. The density was 0.92g/cm³, with little change at these conditions. When the nitrocellulose/solvent ratio was fixed to 50: 3.5, the nitrocellulose spheres with a sphericity of 0.9 were prepared. And these nitrocellulose spheres had regular shape, good uniformity and good monodispersity. The experimental data showed that the combustion performance of spherical propellant is stable, and the combustion curve followed the law of spherical surface burning law.

Thus the microfluidic technology provides a new method for manufacturing spherical propellants with uniform size.

Keywords: microfluidic technology; spherical propellant; monodispersity; combustion performance

目 录

1 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 球形发射药的研究背景与现状.....	2
1.2.1 硝化棉.....	2
1.2.2 发射药球形化的发展历程.....	2
1.2.3 其他含能材料球形化工艺.....	6
1.3 微流控技术概述.....	7
1.3.1 微流控芯片.....	7
1.3.2 微流控芯片的制作.....	8
1.3.3 微流控芯片类型.....	9
1.3.4 微流控技术制备功能材料.....	13
1.3.5 微流控芯片微通道内的流体行为.....	15
1.4 论文选题的目的、意义及主要内容.....	16
1.4.1 论文选题的目的及意义.....	16
1.4.2 论文的主要内容.....	16
2 微流控芯片的设计与加工.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 实验部分.....	17
2.2.1 实验原材料与仪器设备.....	17
2.2.2 微流控芯片的设计.....	18
2.2.3 微流控芯片的加工.....	19
2.3 本章小结.....	21
3 单基球形药的制备与表征.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 实验部分.....	22
3.2.1 实验仪器设备与原材料.....	22
3.2.2 单基球形药的制备.....	23
3.2.3 样品的表征.....	24

3.3	结果与讨论.....	26
3.3.1	微流控连续相.....	26
3.3.2	微流控分散相.....	26
3.3.3	两相流速比对单基球形药表观形貌的影响.....	27
3.3.4	单基球形药的干燥方式.....	28
3.3.5	溶棉比对单基球形药粒径的影响.....	29
3.3.6	溶棉比对单基球形药堆积密度的影响.....	32
3.3.7	溶棉比对单基球形药球形度的影响.....	33
3.3.8	溶棉比对单基球形药表观形貌的影响.....	34
3.4	本章小结.....	35
4	双基球形药的制备与表征.....	37
4.1	引言.....	37
4.2	实验部分.....	37
4.2.1	实验原材料与仪器设备.....	37
4.2.2	双基球形药的制备.....	37
4.2.3	样品的表征.....	38
4.3	结果与讨论.....	40
4.3.1	微流控分散相.....	40
4.3.2	溶棉比对双基球形药表观形貌的影响.....	40
4.3.3	溶棉比对双基球形药堆积密度的影响.....	42
4.3.4	溶棉比对双基球形药球形度的影响.....	42
4.3.5	双基球形药的燃烧性能.....	43
4.4	本章小结.....	45
结 论	47
致 谢	48
参考文献	49
攻读硕士论文期间发表的论文和科研成果	57

1 绪论

1.1 引言

提高弹丸初速是发展身管武器的一个主要研究目标。提高弹丸初速可从武器的结构和装药技术两方面考虑。就装药技术来看,与采用高能火药相比,提高装药密度对于提高弹丸初速更具有现实性,效果也比较明显。提高装药密度就是减小药粒之间的空隙。对于发射药来说,球状药粒相比于其他形状药粒,流散性好,机械作用时受到的内摩擦小,其高的假密度和密实装药特性还可大幅度提高装药密度,钝感后的球形药呈渐增燃烧,大大提高了身管武器的弹丸发射速度。另一方面,发射药的形状和尺寸直接影响燃烧性能,进而对身管武器的弹道性能产生影响,经深度钝感的球形药烧蚀性能低、易损性低,可以很好地改善弹道性能,延长身管武器的使用寿命。由于粒径均一、大小可控、组织结构均匀的高质量球形发射药能在很大程度上提高弹丸初速和改善小口径身管武器的弹道性能偏差,因此对于药室容积较小的小口径轻武器来说,球形药是首选的装药药形。

常用于制造单基球形药及双基药球形药的成型工艺包括内溶法^[1-2]和外溶法^[3]。轻武器中的球形发射药主要采用内溶法工艺制备。内溶法制球是通过机械搅拌得到分散的液滴,分散的液滴依靠表面张力成球。由于难以提供均匀稳定的机械外力,且受表面张力的影响,球形液滴的大小和稳定性不易控制,所以很难得到粒径分布均匀、球形度高、质量稳定的百微米量级的球形药。该方法制备的球形药在使用过程中容易出现初速跳差大的问题,影响武器的弹道性能,限制了其应用范围。

因此针对现有球形药制备过程中存在的问题,探索新的球形药制备技术就显得十分重要。相比于传统的球形药制备方法,微流控技术^[4-5]制备流程简单,反应时间短,能精准调控液滴的生成,制备出粒径均匀、组成均匀、性质稳定的单分散性微球,不仅如此,它还可以根据需要来调控产物的内部组成和形状,使材料实现功能化。微流控芯片技术在液滴微反应器^[6-7]、临床诊断^[8]、药物运输和释放^[9-10]、细胞分析^[11-12]等微纳材料领域应用广泛。现阶段,通过微流控技术已成功地制备出了多种无机微球、高聚物微球。

本文利用微流控技术分别制备单基球形发射药和双基球形发射药,有望为高质量球形发射药的制备提供一种新工艺。

1.2 球形发射药的研究背景与现状

1.2.1 硝化棉

发射药通常装在枪炮弹膛内，为弹丸的发射提供初动能。发射药的主要成分含有硝化棉。通过控制发射药的药型，可以用来调控发射药的燃烧规律，以获得较高的初速度和良好的弹道性能。

硝化棉（Nitrocellulose）又称硝化纤维^[13]，简称为 NC。硝化纤维属于硝酸酯类含能聚合物^[14]，是由天然纤维素硝化改性而来。硝化棉的密度与含氮量有密切关系，二者对应关系如下表 1-1 所示。

表 1-1 硝化棉密度与含氮量关系

Tab.1-1 The relationship between density and nitrogen content of nitrocellulose

NC 含氮量/%	0	1.7	6.4	10.87	12.68	13.41
密度/ (kg/m ³)	1618	1640	1656	1674	1673	1680

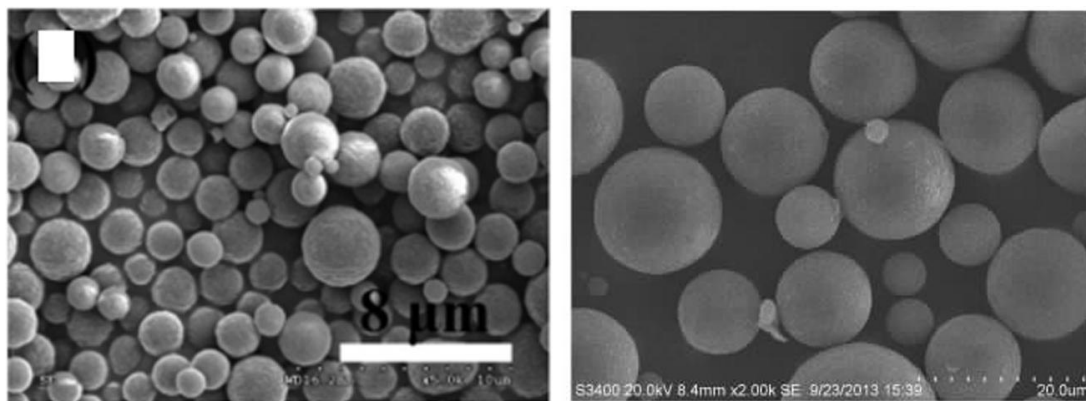
用于制备发射药的硝化棉的含氮量在 12.2~13.5%之间。硝化棉性质不稳定，当温度在 40℃以上时，分解速率加快，极易引起燃烧甚至爆炸。为了安全贮运硝化棉，通常向硝化棉中加入 30%左右的乙醇或水来提高硝化棉的稳定性。用于溶解硝化棉的常用溶剂有醇醚混合液(1: 3)、丙酮和乙酸乙酯等。NC 溶液的黏度跟溶剂的分子量有关，大分子量的溶剂要比同类型的小分子量溶剂的 NC 溶液黏度高。

1.2.2 发射药球形化的发展历程

发射药球形化技术^[15]的发展历程可分三个阶段：20 世纪 30 年代初到 40 年代末为球形药技术的产生和发展时期；20 世纪 50 年代初到 80 年代初为球形药技术的快速发展时期；20 世纪 80 年代中期到现在为球形药技术成熟稳定时期。整个发展历程中，成球工艺日趋成熟稳定。制造球形药的方法最早是由美国化学家 Olsen 于 1929 年发现，并于 1936 年提出了硝化棉球形药的制造原理同时设计了硝化棉球形药的制备工艺^[16]。60 年代，英国专利公布了利用搅拌方法成功制备不超过 0.3mm 的硝化棉球形药^[17]。1972 年，美国的 Tomas F. McDonnell 等^[18]制备出了含高能炸药和金属燃料的球形药，而且还

在固体推进剂领域得到了很好的应用。1992年,美国的 Kwan F. Fung 等^[19]发表了一种快速制备硝化棉球形药的方法,该工艺借助双向搅拌将喷射出的硝化纤维制成了密实、流散性好的硝化棉球形药。2006年,美国的 George W. Naufflett 等^[20]通过对溶塑硝化棉球形药工艺进行改进,为硝化棉球形药的制备提供了一种新的环保工艺,该工艺的分散剂采用烷烃类。

国内对球形发射药生产工艺的改进主要集中在新工艺、表面钝感技术^[21]和复合球形药^[22-23]等方面的研究。Zhang X 等^[24]利用喷雾干燥法,通过控制溶液浓度及蒸发温度制得亚微米级的球形颗粒,如图 1-1 (a) 所示,与硝化纤维素原料相比,这种颗粒活化能低,燃烧速率增加了 350%,燃烧更充分。王萍等^[25]通过溶剂浸析法,即在常温条件下,利用大量水进行缓慢驱溶,制备出了表面光滑的小粒径(集中在 20 μm)的硝化棉基微孔球形药,球形度可达 0.89,如图 1-1 (b) 所示。



a.喷雾干燥法制备的 NC 微球^[24]

b.溶液浸析法制备的 NC 微球^[25]

图 1-1 不同方法制备的 NC 微球的 SEM 图

Fig.1-1 The images of NC spheres prepared by different process

对球形发射药进行钝感处理,可以改善其燃烧性能,减小弹道性能性能偏差。在武器应用方面,球形药可分为轻武器用和大中口径武器用球形药。大弧厚球扁药能有效提高装填密度,其在经一定的钝感处理后,用于大口径火炮时可实现高装填密度装药^[26]。球形药进行减面燃烧,大弧厚球扁药经深钝感后,在控制好钝感层的厚度及钝感剂在球扁药本体中的浓度梯度分布时,可实现渐增性燃烧,大幅度地改善了球扁药的烧蚀状况^[27-28]。向球扁药中加入新材料可以降低烟焰特征信号。球扁药中加入 KNO_3 和钝感剂,改变了球扁药的内层表面积,有效地改善火药的燃烧性能,提高了气体的有用功,同

时也降低了发射药的火焰^[29]。2014年,以竹浆硝化棉为原料制备的微孔结构球形药^[30],以此为烟花发射药,减少了燃放烟雾、二氧化硫以及硫化物的释放,降低了对环境的污染程度。

在保持球形药或球扁药原有的能量和主体成分的同时,引入其他含能物质,对球形发射药的性能有一定的改善。田新^[31]将双基球形药与D25发射药进行比较,发现双基球形药具有更好的弹道性能、更稳定的射击功能和更可靠的安全性,因此将9mm手枪弹中的D25发射药替换成双基药的可行性非常高。90年代,单文刚等^[32]用NC包覆催化剂制成了球形药,并对影响球形药假密度及粒径的因素进行了研究。朱林等^[33]用硝化棉包覆RDX、铝粉、催化剂等制成复合球形药,研究发现双基推进剂采用复合球形药时,其力学性能要比单纯用双基球形药时有大幅度的提高。吴艳光等^[34-35]采用内溶法,制得了圆球率较高的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)改性单基球形药,SEM图1-2(a)和图1-2(b)分别表示单基球形药和GAP改性的单基球形药。GAP改性的单基球形药彼此不粘连、流散性好,而且其撞击感度明显降低;将NC球形药、GAP以及GAP改性单基球形药分别进行热分析表征,对比发现NC的存在一定程度上能够促进GAP的热分解。

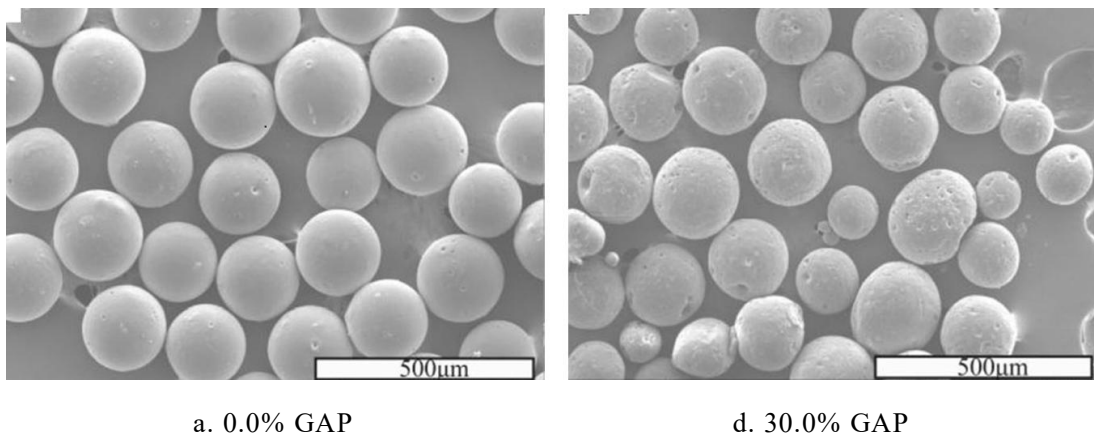


图 1-2 不同含量的 GAP 改性单基球形药的 SEM 图

Fig.1-2 SEM micrographs of GAP-modified nitrocellulose spherical powders with different mass ratio of GAP

传统的球形药制备工艺,目前可分为内溶法成球工艺和外溶法成球工艺,其中外溶法成球工艺又包括预溶法成球工艺和挤出法成球工艺。这几种成球工艺的共同之处是后续溶剂的驱除、球形颗粒的分离、后处理等步骤相同。

不同的是内溶法是将硝化棉先溶于非溶剂性分散介质，再加入溶剂。内溶法制备的球形药粒径在 $10\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 之间，其工艺流程图，如图 1-3。

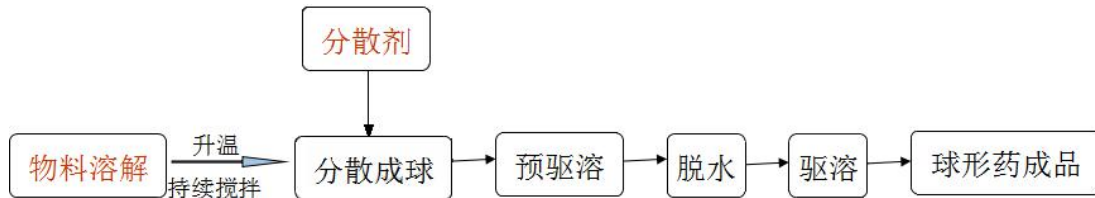


图 1-3 内溶法成球工艺流程图

Fig.1-3 The flow diagram of inner dissolution manufacture process for the preparation of spherical propellants

预溶法成球工艺与内溶法相接近，不同之处在于预溶法先用溶剂溶解硝化棉，再用非溶剂介质处理。制备的球形药粒径在 $2000\mu\text{m}$ 以下，预溶法成球工艺流程图，如图 1-4。

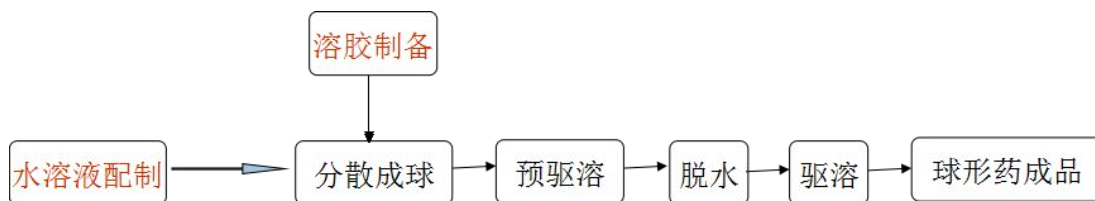


图 1-4 预溶法成球工艺流程图

Fig.1-4 The flow diagram of pre dissolution manufacture process for the preparation of spherical propellants

挤出法成球工艺将预先溶解的硝化棉挤出成型，再分散到分散介质。挤出法制备的球形药粒径在 $2000\mu\text{m}$ 以上，其工艺流程图，如图 1-5。相对于内溶法，挤出法成球溶剂用量大大减少，但工序复杂、操作繁琐、生产周期加大、成本提高。

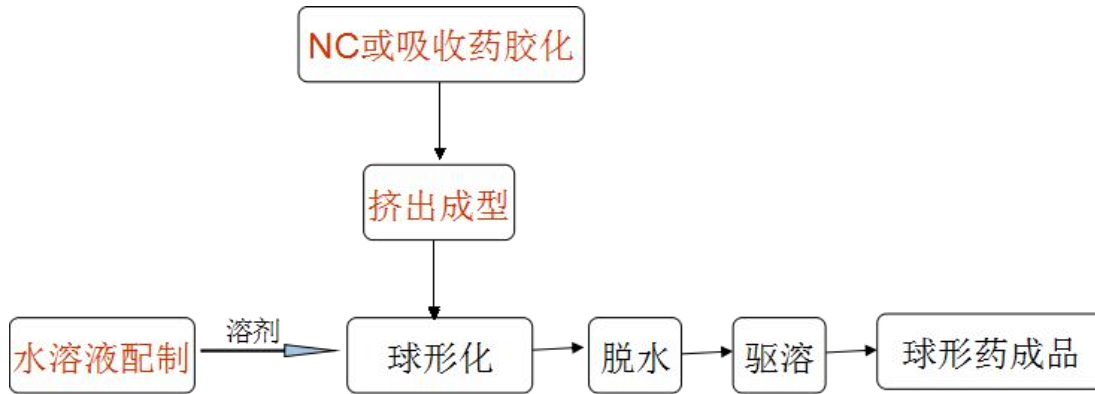


图 1-5 挤出法成球工艺流程图

Fig.1-5 The flow diagram of extrusion manufacture process for the preparation of spherical propellants

1.2.3 其他含能材料球形化工艺

发射药的球形化技术日益完善的同时，其他含能材料的球形化工艺也在不断发展改进。球形化工艺的不断改进，成功制备出一些新型结构的球形药^[36-38]，研究发现这些新结构球形药，在一定程度上改善了其原料本身存在的问题，提高了使用性能，拓展应用范围。王江等^[39]用丙酮将 RDX 溶解，所得溶液经过喷雾干燥制成了微米级的球形 RDX，综合溶液中 RDX 的含量、喷雾速率等实验条件对生成的颗粒表观形貌的影响，得出了球形 RDX 的制备所需的最优条件。万雪杰等^[40]成功地将高氯酸铵（AP）球形化，而且在球形化过程中，AP 的组织结构和晶体结构都没有发生改变，该球形化工艺使用的仪器立式搅拌磨球机，研磨过程采用正反转交替。由此制得的球形 AP 粒子表面光滑、粒径分布窄，在一定程度上提高了 AP 的装填密度和稳定性。Wei Ji 等^[41]成功地制出了 HMX/F2602 复合微球（如图 1-6 所示），而且所得微球的粒径分布窄，HMX 的摩擦感度大幅度降低。相比于国外球形药技术水平，国内在产品系列化和产品性能方面还有一些差距，有待进一步研究。

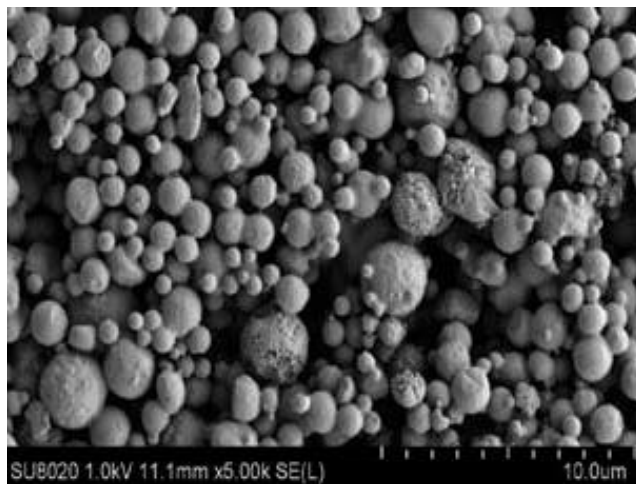


图 1-6 HMX/F2602 复合微球的 SEM 图

Fig.1-6 SEM images of HMX/F2602

由于现有的球形药制备工艺难以制备粒径分布均匀、大小可控、球形度高的球形发射药，探索新的球形药制备技术就显得十分重要。微流控技术的问世为此提供了契机，该技术制备出的微球单分散性好、粒径均一、成分和形态可控。因此，本文利用微流控技术分别制备单基球形发射药和双基球形发射药，有望为高质量球形发射药的制备提供一种新工艺。

1.3 微流控技术概述

1.3.1 微流控芯片

微流控技术源于微机电系统 (Micro Electromechanical System, MEMS)，MEMS 的含义是将日常生活中的机械系统通过半导体技术微型化。微流控装置 (Microfluidic Channel) 通常被称为微流控芯片 (Microfluidic Chip) 或芯片实验室 (Lab-on-a-chip)，其将基本操作单元集成化，借助微通道完成常规化学或生物实验室的一些研究。

微流控技术作为分析科学的发展前沿，各国科学家对其性能与应用的研究都取得了良好的成果。Manz 和 Widmer 等^[42]于 20 世纪 90 年代初对早期芯片电泳进行了研究并首次提出微全分析系统 (Miniaturized Total Analysis System, μ -TAS) 的概念。1993 年，Manz 与 Harrison^[43]合作，首次用玻璃为微流控芯片基底，成功完成了毛细管电泳分离。2000 年，G. Whitesides^[44]在 Electrophoresis 上发表了软刻蚀法制备 PDMS 芯片，拓宽了芯片选材。2001

年，Lab on a chip 杂志自创刊起很快成为主流刊物，引领世界深入研究微流控技术。2003 年，美国加州理工大学设计出以粘弹性聚合物水溶液作为工作流体的微流体控制和记忆元件^[45]。2004 年，第一款商业化微流控芯片面世。微流控技术的快速发展让学术界和产业界认识到，微流控芯片“极有可能领导化学和生物医学检测的下一场革命”。2012 年，英国剑桥大学利用微流体液滴一步法成功制备超分子微胶囊^[46]。微流控技术集集成、智能、高精度、低消耗等优势于一体，应用范围愈加广泛，越来越多的微流控产品应用到生活中。

1.3.2 微流控芯片的制作

微流控芯片的材质和几何结构是根据研究内容以及分析目确定的。目前常用的芯片的选材主要有单晶硅、玻璃类以及高分子聚合物。其中高分子聚合物以其低廉的价格，简单的成型方法，在微流控芯片市场中占有很重要的地位。目前常用于制作芯片的高聚物材料有：热塑性固化物、固化型聚合物、溶剂挥发型聚合物和水凝胶^[47-48]。制备微流控芯片最常用的高分子聚合物是 PDMS，因其具有以下几个有点：①耐用、成本低，透明性好便于观察；②加工成型方便，能高保真复制微流控芯片；③黏附性较好，PDMS 基材可与同材质或其他材质盖片实现可逆或不可逆封接，PDMS 芯片通道可以很好地键合塑料管或玻璃毛细管；④PDMS 材质芯片通道内壁可以进行多种改性修饰，以满足生成水包油（O/W）液滴或油包水（W/O）液滴。

微流控技术的关键部分是微通道的特定几何结构。微流控芯片的选材不同，其制作方法不同。高分子聚合物芯片所采用的加工技术主要有热压法（hot-pressing）^[50-51]、模塑法（cast molding）^[52-54]、注塑法（injection molding）^[55]、激光烧蚀法（laser ablation）^[56]、LIGA 法^[57]和软刻蚀法（soft lithography）^[58]。用模塑法制备的高分子聚合物芯片，可高度复制还原微通道。目前主要用模塑法制作高分子材料芯片，最常用的高分子材料是聚二甲基硅氧烷（PDMS）。采用软光刻技术^[59]制备 PDMS 微流控芯片，工艺过程如图 1-7 所示。先是用光刻胶制得阳模，接着使液态高聚物在模具上固化，从而得到微流控芯片。阳模材料不局限于高分子材料，也可采用硅材料、玻璃等。软光刻技术便宜、方便，适于一般实验室研究，但其在微加工中还存在一定的局限性，如在 PDMS 固化过程中，重力、黏结、毛细作用力等因素会引发微结构倒塌产生缺陷。

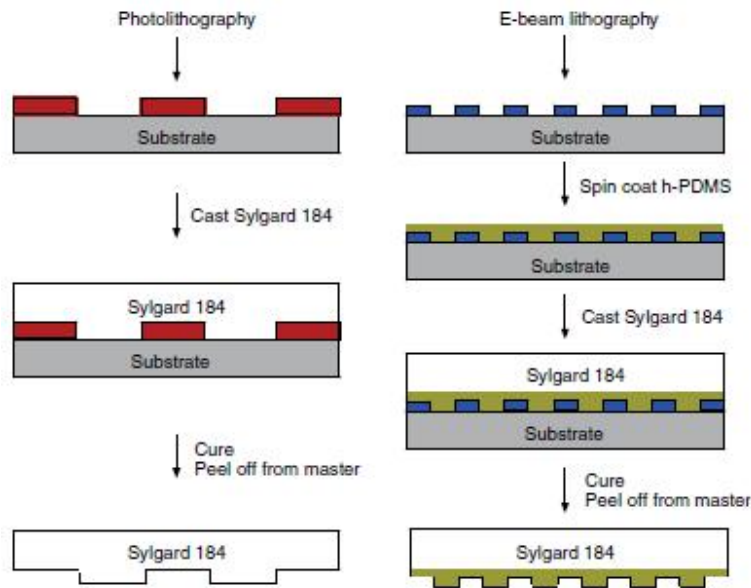


图 1-7 光刻法制备 PDMS 芯片

Fig.1-7 Schematic illustration of the procedures for fabricating normal PDMS (left panel) and h-/PDMS (right panel) stamps, respectively.

利用微流控技术生成液滴，要求连续相液体的润湿性要强于离散相液体^[49]。也就是说，对于水包油型（O/W）液滴，通道壁面应具有亲水特性，而对于油包水型（W/O）液滴，通道壁面应具有疏水特性。因为 PDMS 具有疏水特性，用其制备 O/W 型液滴时，需对通道内壁进行改性修饰。

微流控芯片因材料性质不同封接方法不同。高分子材料的封接方法常见的有：不需在芯片上外加物质的自动黏结法、热压法^[60]、紫外照射法等；需要额外添加物质的热或光催化黏合剂黏合法、有机溶剂黏结法、交联剂调节法^[61]等。

玻璃和石英的表面呈亲水性时有利于封接。采用刻蚀法处理的玻璃基片会在表面残留多种小颗粒杂质，影响基片表面的平整性，在键合界面容易引起衍射纹，使得键合不牢固甚至失败。为使芯片能够成功键合，一定要尽量保证其表面洁净、平整。

1.3.3 微流控芯片类型

微流控技术制备聚合物粒子包括两个阶段：微流控乳化和液滴固化。微液滴芯片是在传统的单相微流控芯片技术基础上发展而来的。两相微液滴芯

片的基本几何结构大致有四类：T 型微通道^[62-68]（T-junction），流动聚焦型^[69-72]（flow focusing）和共轴聚焦型^[73]（Co-flow）和台阶式微通道^[74-76]（Terrace）。微流控芯片的基本类型，如图 1-8 所示。

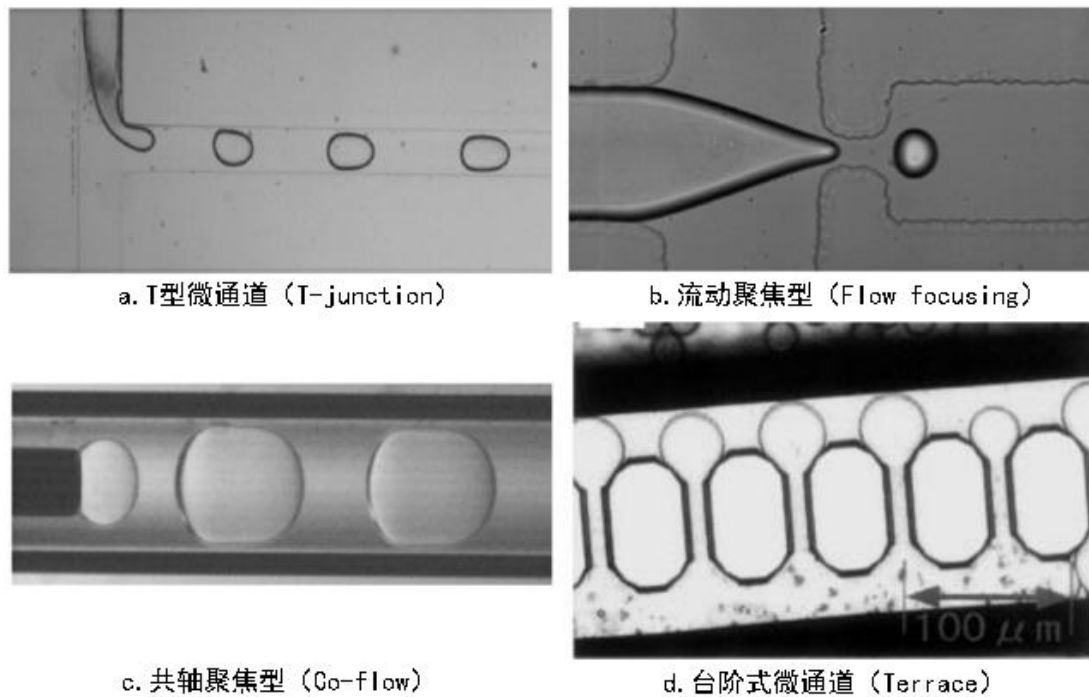


图 1-8 两相微流控芯片类型

Fig.1-8 The types of two-phase microfluidic chip

T 型结构通道（T-junction channel）包含两个相互垂直连接的几何通道，分散相和连续相互不相溶，分别从两个进液口输入微通道，在连续相对两相界面的挤压和剪切力作用下分散相在垂直相接部位分散，在表面张力的作用下形成液滴。在主通道内，压力差为液滴的输送提供动力，通过控制流量可以精确调控液滴大小。Xu 等^[77]用 PMMA 为芯片材料，制备了 T 型微流控芯片，并将玻璃毛细管与芯片封装，制成复合型芯片。通过改变表面活性剂种类及用量，用该装置成功地制备了 O/W 型和 W/O 型两种液滴。图 1-9 显示的是球形液滴和棒状液滴成型过程以及在成型过程中油/水界面呈现的状态。

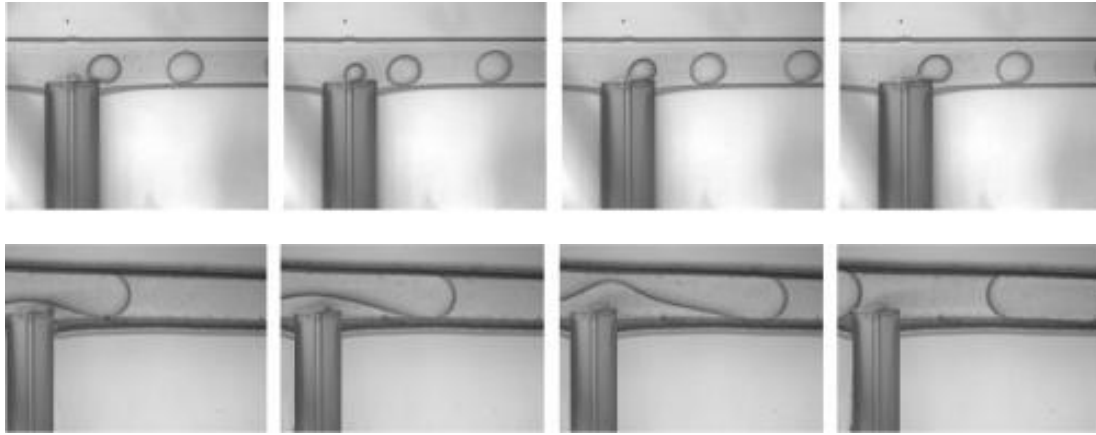


图 1-9 微通道内形成球形液滴和棒状液滴时油/水界面显微图

Fig.1-9 Micrographs of the oil-water interface at the intersection channel during the droplet formation process and the oil plug formation process

流动聚焦型（flow focusing），是在微通道的狭窄汇聚处的末端连续相与分散相遇，在末端部位分散相被连续相不断剪切生成液滴，随着液滴自身体积的加大，加上流动相的推力作用、剪切作用、表面张力作用以及粘滞作用的共同作用，由于界面的不稳定性，当这些作用的平衡被打破的时候，液滴脱离分散相。Xu 等^[78]用 PDMS 为芯片材料，制备了聚焦型微流控芯片，通过改变通道表面进行修饰，成功地制备粒径分布窄的 PLGA 微球，如图 1-10 所示。

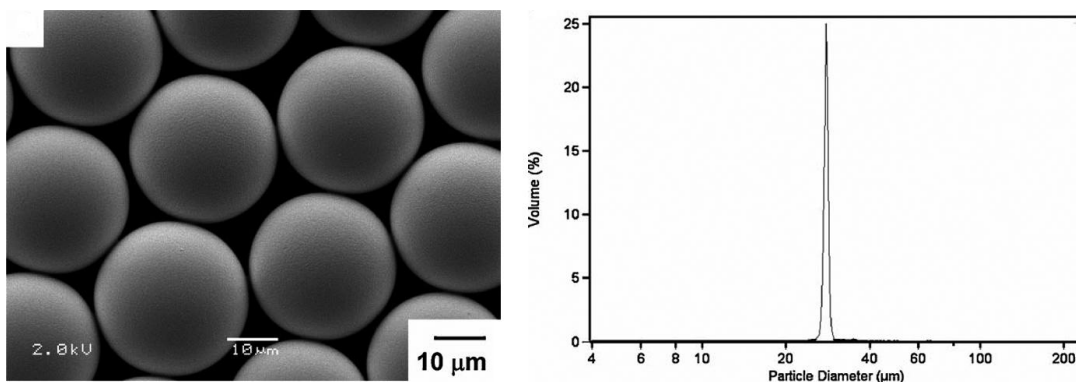


图 1-10 单分散 PLGA 微球及其对应的粒径分布图

Fig1-10 SEM images of monodisperse PLGA microparticles(left) and size distribution of the microparticles (right)

共轴聚焦型 (Co-flow) 生成液滴主要靠的是两相界面的开尔文—亥姆霍兹不稳定性。当分散相和连续相在共轴的两个不同内径通道以不同的速度向前运动时, 受开尔文—亥姆霍兹不稳定性的影响, 只有将速度控制在一定范围内时才能保持界面的稳定性, 超出该范围, 两相界面失衡, 形成液滴。台阶式微通道 (Terrace) 形成液滴是基于自发变换的常规乳化技术。在微米尺度, 界面张力的作用显著, 借助界面张力通过几何结构自发地将分散相剪切成分散的球形液滴。这种液滴形成技术操作简单, 适用于生产各种微球。

用不同几何结构的微流控芯片制备液滴, 流量不同时, 液滴的生成^[79]大致有三种方式: 挤压式 (squeezing)、滴流式 (dripping) 和射流式 (jetting), 如图 1-11 所示。

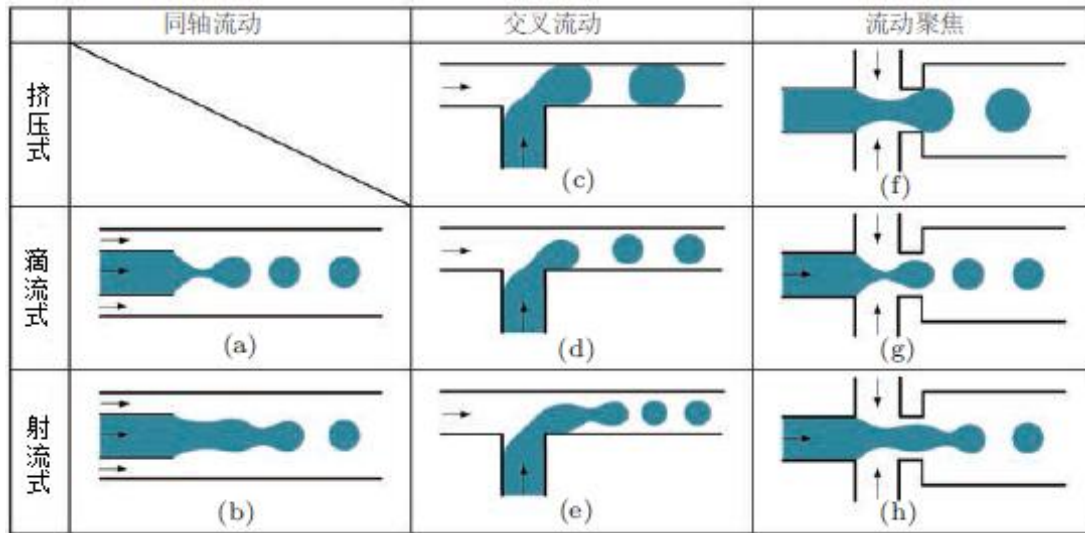


图 1-11 3 种不同微流芯片的液滴生成模式^[79]

Fig.1-11 The patterns of forming droplets by three different microfluidic chip

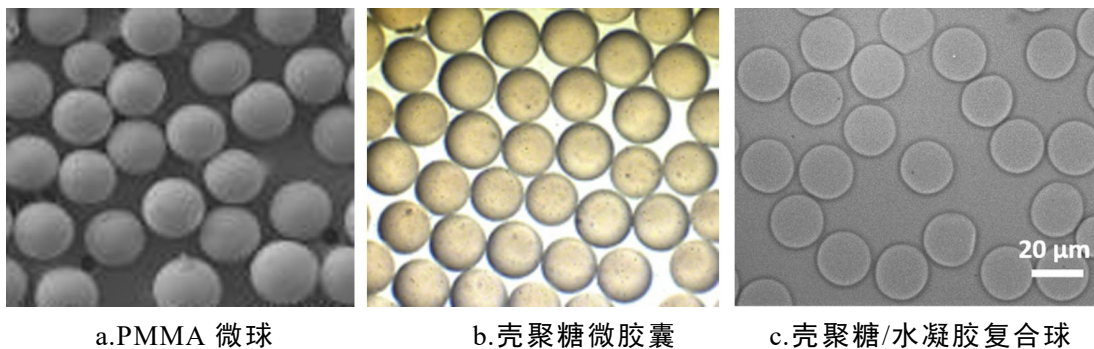
T 型装置制造简单、操作方便, 在微流控技术中得到了广泛的应用。挤压生成液滴时, 分散相进入主通道阻碍连续相流动, 液滴生成主要依靠压力

差, 如图 1-11 (c) 所示。此时的液滴长度可由经验式^[80-83] $\frac{L}{W} = \alpha + \beta \left(\frac{Q_c}{Q_d} \right)^\gamma$ 计算出。其中, L 代表液滴长度, W 代表通道宽度, Q_d 代表离散相体积流量和 Q_c 代表连续相体积流量, 由通道的拟合参数可推出 α 、 β 和 γ 的值。滴流式生成液滴时, 分散相未阻碍连续相流动, 液滴生成依靠连续相的黏性剪切力,

该模态下毛细数与液滴直径和通道当量直径的比值成反比^[84]。射流方式生成液滴时，分散相和连续相的流量足够大，此时液滴生成不稳定。此外，液滴的生成方式除了与两相流量有关，还与密度比有关^[85]。

1.3.4 微流控技术制备功能材料

利用微流控技术通过制备可控单分散液滴，得到了粒径可控的单分散 PMMA 微球、壳聚糖微胶囊^[86]和复合微球^[87]等功能材料，如图 1-12 所示。



a.PMMA 微球

b.壳聚糖微胶囊

c.壳聚糖/水凝胶复合球

图 1-12 不同材料单分散微球图片

Fig.1-12 The images of monodisperse microspheres with different materials

利用微流控技术可对材料的形貌进行精确调控。大致有三个途径可控制材料的形状：一是利用流体力学的特性改变液滴的形状，二是通过改变液滴的体积使其发生变形，三是利用微通道的几何结构使液滴产生不对称变形，变形的液滴经迅速固化形成特定几何形状的粒子。

微颗粒的形状可通过改变液滴直径和通道尺寸的相对大小进行调控。在没有外力作用时，为了保持能量最低状态液滴通常呈球形。传统的乳液聚合很难做到颗粒形貌可控，但液滴微流控芯片材料实验室显示出很大的优势。在外加力作用的影响下，微通道内的液滴发生形变，呈现出半球、椭球、圆饼等形状，液滴原位聚合将形状保留下来，从而实现形状可控的微颗粒合成。图 1-13 (a) 给出了液滴微流控芯片上通过几何尺寸限制制备出具有不同形貌微颗粒的实例^[88]。

材料的形貌可利用溶液性质及流体力学的特性进行调控。互不相溶的两种液体作为分散相，形成多相液滴。在外加力作用下，单体溶液聚合，另一种液体不参与聚合反应，反应结束后，除去不反应液体得到非球形颗粒如图 1-13 (b) 所示^[89]。不同形貌的微颗粒还可以通过控制溶剂扩散动力学实现。

液滴中的溶剂扩散，导致液滴内聚合物浓度增加，逐渐固化析出。由于液滴表面不同位置溶剂扩散速率不同，聚合物在四周析出偏快，内部聚合物向四周扩散，形成面包圈状微颗粒如图 1-13 (c) 所示^[90]。

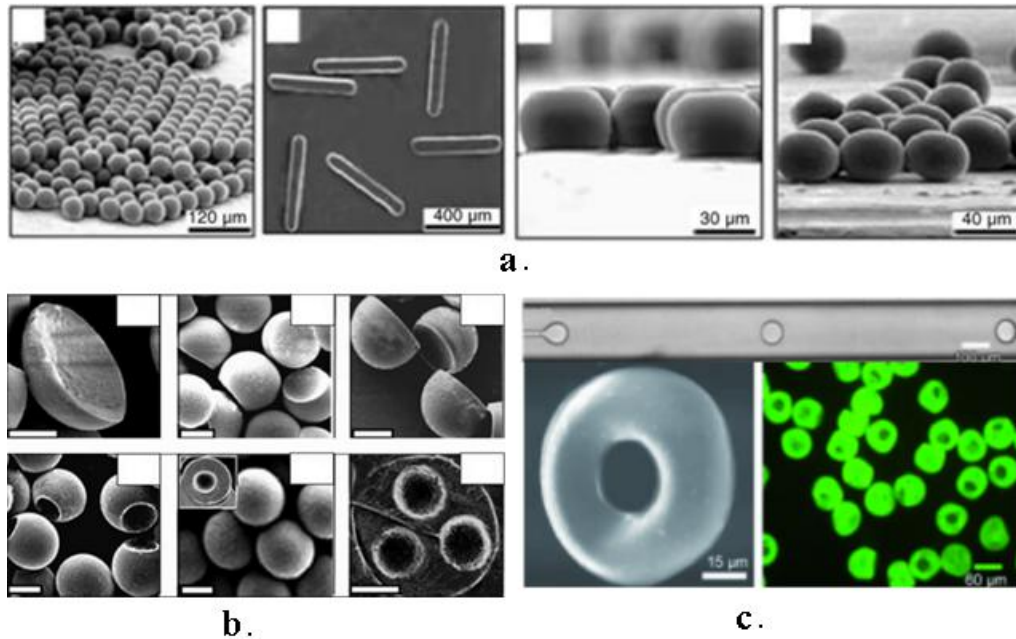
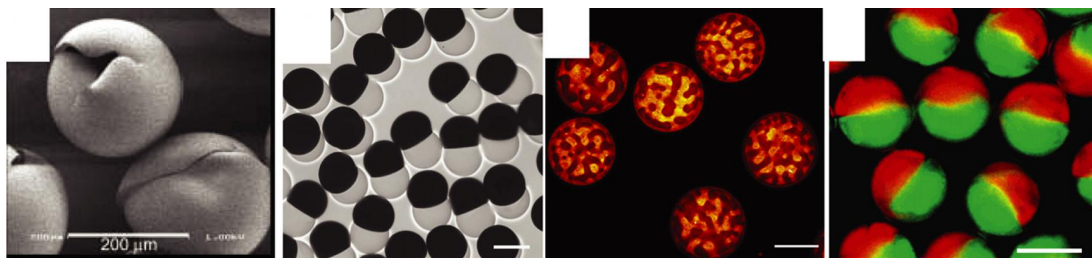


图 1-13 微流控技术制备不同形貌的微颗粒

Fig.1-13 The micro particles with different shapes prepared by microfluidic technology

利用微流控技术除了可以制备多种形貌的粒子，如面包圈状、圆盘状、椭球，还可用来制备更为复杂的各向异性的多相组分微球，如图 1-14 所示的光学胶空心微球^[91]、Janus 微粒^[92]、凝胶/麦芽糊精复合微粒^[93]、填充聚丙烯酰胺的复合胶体微粒^[94]等。



a. 光学胶空心微球^[91] b. Janus 微粒^[92] c. 凝胶/麦芽糊精复合微粒^[93] d. 复合胶体微粒^[94]

图 1-14 微流控技术制备的复杂结构的微颗粒

Fig.1-14 The micro particles with complex structure prepared by microfluidic technology

1.3.5 微流控芯片微通道内的流体行为

在微米级微通道中，流体的粘性力与界面张力的作用强，惯性力影响很小，微流控芯片中的流体呈层流（laminar flow）状态^[95]。流体在微通道中的行为是微流所受的各种作用力相互作用的综合表现，各作用力的相对重要性可由几个无量纲参数表示：雷诺数（Reynolds number, Re ）、韦伯数（Weber number, We ）、邦德数（Bond number, Bo ）、毛细数（capillary number, Ca ）。两相流动问题可由 4 个独立的无量纲参数描述即：

Re 为惯性力（ $\rho U^2/L$ ）与黏性力（ $\mu U/L^2$ ）之比，反映流体在微通道内流动时的湍动程度，

$$Re = \frac{\rho U l}{\mu} \quad (1-1)$$

式中 U 为特征速度； l 为特征长度，一般在 $0.1 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 之间； ρ 为密度； μ 为流体动力粘性系数。

We 为惯性力（ $\rho U^2/L$ ）与界面张力之（ γ ）之比，

$$We = \frac{\rho U^2 l}{\gamma} \quad (1-2)$$

Bo 为重力作用（ $\Delta\rho g l^2$ ）与界面张力（ γ ）之比，仅在有相界面时考虑，

$$Bo = \frac{\Delta\rho g l^2}{\gamma} \quad (1-3)$$

式中 $\Delta\rho$ 为流体密度差， g 为重力加速度。通常在微通道中， $\Delta\rho$ 较小时， Bo 远小于 1，重力作用基本可以忽略。

Ca 表示的是粘性力与界面张力的相对重要性。 Ca 较小时，即表面张力起主导作用，流体界面较稳定，容易生成球形液滴；若粘性力起主导作用，则不易生成球形液滴。

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} \quad (1-4)$$

研究^[96-98]发现利用 T 型微流控芯片制备连续分散的液滴时，液滴的生成、输运主要与流体的毛细数有关，且流体毛细数 Ca 在 $0.01 \sim 0.1$ 之间时，液滴生成方式在射流式与滴流式之间切换。毛细数由两相间界面张力，连续相流速和连续相粘度综合确定。微米级通道内粘性流体的 Re 远小于 1， We 数也很小，在毛细数 $Ca \leq 0.002$ 时，微流控芯片中流体的界面张力起主导作用，重力可以忽略，此时易于生成球形液滴。

相比于传统的球形发射药制备方法，微流控技术制备流程简单，反应时间短，能精准调控液滴的生成，制备出粒径均匀、组成均匀、性质稳定的单分散性微球，不仅如此，它还可以根据需求来调控产物的内部组成和形状，使材料实现功能化。因此，本论文利用 T 型微流控芯片制备球形发射药，并研究了包括界面张力、两相流速比、分散相溶棉比等对成球效果的影响。

1.4 论文选题的目的、意义及主要内容

1.4.1 论文选题的目的及意义

球形发射药的粒径大小及其分布的均匀性影响弹丸的初速、威力，进而对中小口径武器的弹道性能也有一定的影响。传统工艺难以制备出粒径均一的球形发射药。微流控技术可以精确控制单分散液滴的尺寸和数量，可操作性强。因此，利用微流技术的优势，制备出粒径均一、组织结构均匀的球形发射药，来提高弹丸初速和改善中小口径身管武器的弹道性能偏差。

1.4.2 论文的主要内容

(1) 从理论上分析微流控芯片的材料、微通道的几何结构的选择，制备出水包油型液滴。

(2) 利用 T 型微流控芯片制备单基球形发射药。研究连续相与分散相的流速比、分散相的溶质含量、干燥方式对发射药成球效果的影响。对制备的单基球形发射药进行表观形貌、内部结构、粒径分布、堆积密度的表征。

(3) 利用 T 型微流控芯片制备双基球形发射药。研究分散相的溶质含量对成球效果的影响。对制得的双基球形发射药的表观形貌、堆积密度、燃烧性能进行表征。

2 微流控芯片的设计与加工

2.1 引言

利用微流控技术制备球形发射药时，首先要做的是设计和加工微流控芯片。市面上销售的芯片不满足本实验的要求，因此需制备合适的微流控芯片。本章主要对芯片材料、设计结构以及加工方法进行研究。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原材料与仪器设备

表 2-1 实验所用原料及试剂

Tab.2-1 The experimental materials and reagents

名称	规格	生产厂家
塑料管	内径 0.3mm、0.5mm、0.9-1.1mm	—
载玻片	25.4×76.2mm (1"×3")	盐城市信泰医疗器械厂
平头钢针	19#、21#	—
Sylgard 184 双组分硅橡胶	—	美国道康宁 (Dow corning) 公司

表 2-2 实验所用主要仪器设备

Tab.2-2 The main equipment used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
注射器	5/10/20/30ml	四川康宁医用器材有限公司
注射泵	LSP02-1B	保定兰格恒流泵有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9097A	上海齐欣科学仪器有限公司
电子分析天平	AL104	上海梅特勒仪器 (上海) 有限公司
纯水机	UPT-II-10T	成都信航仪器设备有限公司

2.2.2 微流控芯片的设计

制备粒径均一、球形度高、结构可控的双基球形药，前提是要在微流控芯片管道内生成组成均匀、大小均一、性质稳定的液滴。而该液滴的生成，取决于微流控芯片的通道结构与材质，因此合适的几何机构对于液滴的生成十分关键。在微流控芯片中，流体流动呈层流，生成液滴方式主要依靠相界面的不稳定性，研究者发展了多种几何结构的微流控芯片来生成液滴。目前常用的微通道几何结构主要有 4 种：T 型微通道(T-junction)、流动聚焦型(flow focusing)、共轴聚焦型(Co-flow)、台阶式微通道(Terrace)。两相微流控体系制备液滴的芯片类型如图 2-1 所示。

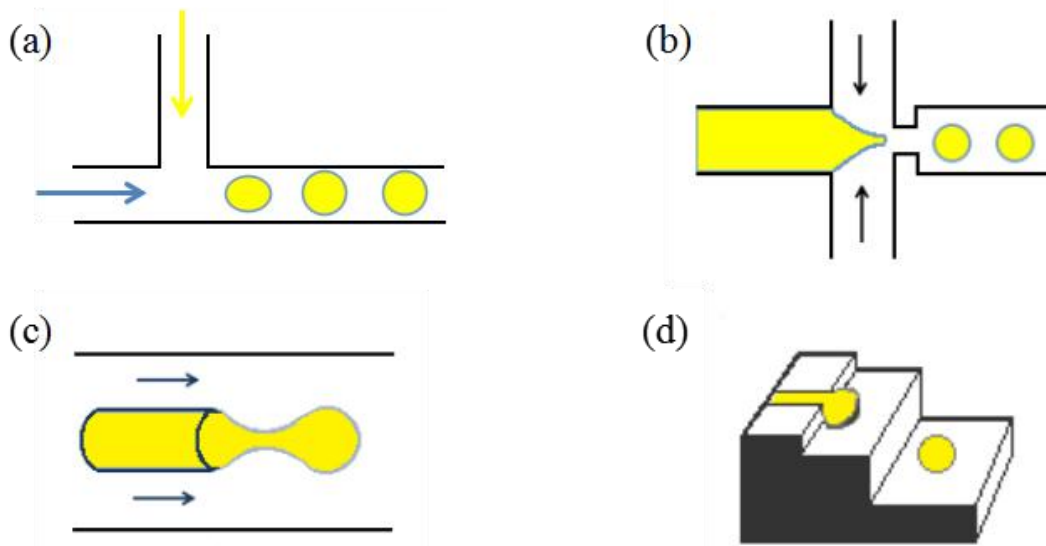


图 2-1 不同类型的微流控芯片 a)T 型微通道; b)流动聚焦型; c)共轴聚焦型;
d)台阶式微通道。

Fig.2-1 The different types of microfluidic chips a)T-junction; b)Flow focusing; c)Co-flow;
d)Terrace.

利用微流控技术制备球形发射药时，微通道装置的几何结构可控制生成液滴的大小及分布，微通道装置制备成型时，几何结构也随即固定。通常设计的微通道尺寸为微米级，通道内径太小极易引起堵塞，也较难清理。通过对上述四种微通道几何结构进行比较，T 型微通道几何结构简单，制作方便，

通道也较容易清理,而且关于 T 型结构制备球形微胶囊的理论研究比较成熟,因此本课题选用 T 型微通道进行实验。

Sylgard184 双组分硅橡胶可在 25~150℃ 的温度范围内固化,且在固化过程中无放热现象,室温下固化大约需 48 小时,加热时可使固化加速,100℃ 时需 35 分钟;125℃ 时需 20 分钟;150℃ 时仅需 10 分钟。聚二甲基硅氧烷的预聚体与固化剂混合开始即发生固化反应,混合过程中体系粘度逐步增加,接着出现凝胶,然后转变为具有韧性的透明弹性体。整个反应阶段不产生副产物,不影响体积,环保性好。固化成的弹性体在密闭状态下仍可保持弹性与柔韧性,且性能稳定,因而在机械振动和冷热循环等恶劣环境中用于保护元器件。为了使液滴生成的整个过程可视化,基于聚二甲基硅氧烷硅氧烷的这些优点,实验选 Sylgard184 双组分硅橡胶作为芯片材料。

2.2.3 微流控芯片的加工

2.2.3.1 制备工艺流程

实验采用模塑法制备了 T 型 PDMS 微通道芯片。T 型微通道芯片的制备过程:

(1) 以聚二甲基硅氧烷为基片,以内径分别为 300 μm 、500 μm 、800 μm 的塑料管为通道,在载玻片上用模塑法复制通道,制备 T 型微流控芯片。将 500 μm 、800 μm 的塑料管组合作为主轴通道,其中 500 μm 的塑料管作为连续相的进液通道、800 μm 的塑料管作为输出通道,在主轴通道的一侧固定内径为 300 μm 的塑料管,作为分散相的进液通道(如图 2-2 (a) 所示)。为了保持通道管路的形状,可分别在各管路内插入直径略小于微通道内径的平头针。

(2) 用玻璃刀将载玻片裁成所需微流控芯片的长宽,对裁好的载玻片进行表面清洗;再用宽约为 17mm 的双面胶在载玻片四周围一圈,在载玻片下部预留一定长度的双面胶,并将其粘在载玻片底部(防止在浇铸高分子溶液时发生漏液,如图 2-2 (b) 所示)。框架与通道管路组合即可得到模具(如图 2-2 (c) 所示)。

(3) 将聚二甲基硅氧烷(PDMS)的预聚体和固化剂按质量比 10:1 混合均匀;把混合均匀的混合液浇注到组合好的模具里,且保证通道管路上下两部分浇注的液体高度基本保持一致,混合液以自流平方式填满模具。将浇铸好的载玻片在室温条件下静置 4 小时,待混合胶状物中没有明显的小气泡时,在 60℃ 条件下加热固化。固化成型后,将固化好的芯片置于无水乙醇中

超声，取出模塑用管路，再用超纯水清洗所得芯片，在烘箱中烘干，即得到简易的 T 型通道（如图 2-2（d）所示）。该法所得固体弹性体表面光滑，表面能较低，易脱模，简便易行，无需借助高端设备便可大批量复制芯片。

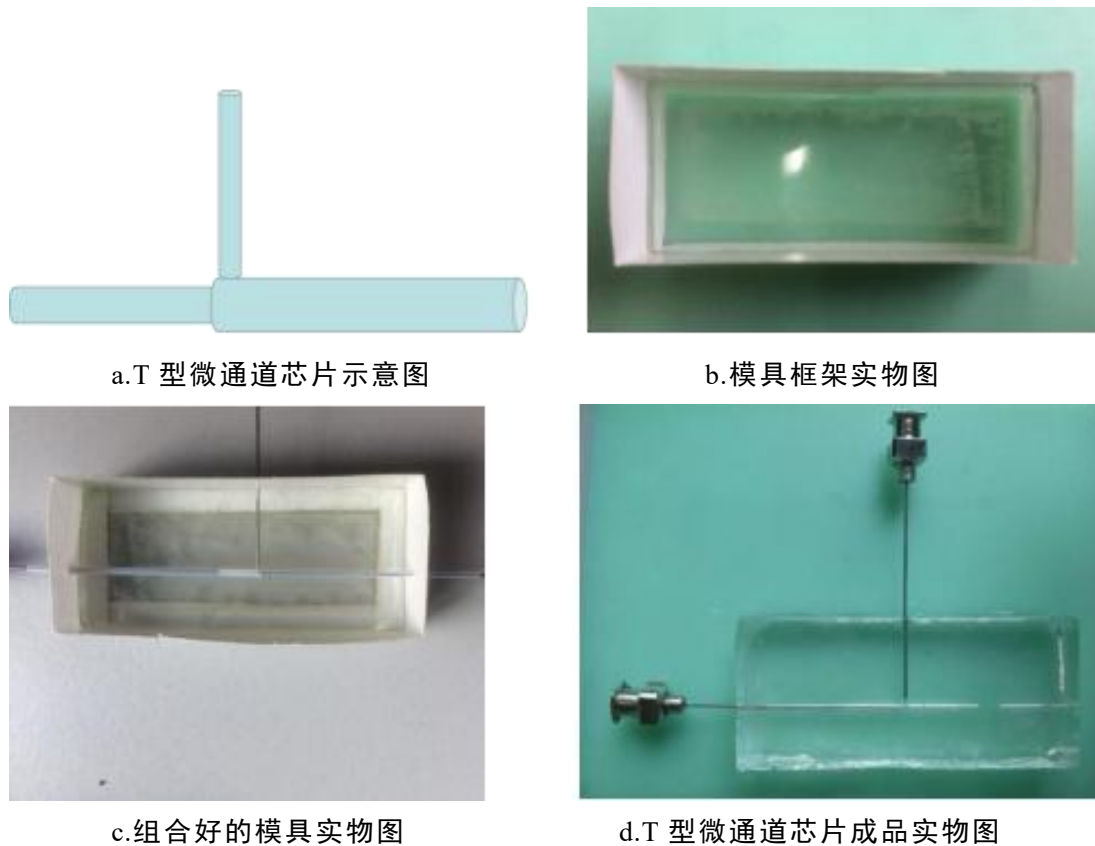


图 2-2 T 型微流控芯片制备流程

Fig.2-2 The process for the T-shaped micro-channel device

2.2.3.2 微流控体系的组装

利用微流控技术制备发射药微球主要有两部分：微流控系统的组装和球形发射药的制备。

微流控体系主要由三部分构成：(1)动力系统，由注射泵提供机械外力；(2)微流控芯片，也是生成液滴的主要部件，包括分散相(Dispersed phase)通道，连续相(Continuous phase)通道以及输出液滴通道；(3)产物收集装置。微流控制备微球的示意图如图 2-3 所示。

分散相通道，也就是油相通道，由一台注射泵和 30ml 注射器组成，30ml 注射器固定在注射泵用来存储油相，注射泵提供推动力，将注射器中的油相

溶液从输入管路输出。连续相通道，也是由一台注射泵和 30ml 注射器组成，借助注射泵，将注射器中的保护胶溶液经输入通道推入输出通道与连续相溶液相遇。对于 T 型装置，垂直通道为分散相输入通道，水平通道内径较小的一端为连续相的输入通道，流动过程中连续相会对分散相产生剪切作用，液滴脱离分散相，经输出管输送到烧杯。由装有含有保护胶的水溶液玻璃烧杯构成，这种材质亲水性较好，可以使乳液液滴保持稳定的球形。

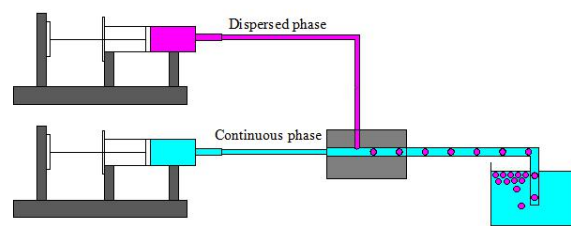


图 2-3 微流控技术制备微球的装置示意图

Fig.2-3 Schematic of microfluidic device for preparing microspheres

实验过程中，两相的驱动压力由两台相同型号的注射泵提供，生成液滴的尺寸与两相流速比、两相流量等因素有关；两相驱动压力差别很大时，两相流型表现为层流，液滴不能顺利生成。液滴形成主要依赖于连续相对分散相的剪切力和两相界面张力；只有当液滴引起的压力小于外加压力时，液滴才能顺利输运；液滴在通道中运动时，液滴内部会形成循环区域，产生对流现象，连续相溶液中加入保护胶可以在运输过程保证液滴的稳定。

2.3 本章小结

- (1) 利用模塑法成功制备了 T 型微流控芯片。
- (2) PDMS 芯片通道内壁具有疏水特性，亲水修饰后可用于制备水包油型液滴，避免油性液滴挂壁现象。

3 单基球形药的制备与表征

3.1 引言

单基发射药通常装在枪炮弹膛内，为弹丸的发射提供初动能。由于粒径均一、大小可控、组织结构均匀的高质量球形发射药能在很大程度上提高弹丸初速和改善小口径身管武器的弹道性能偏差，但目前现有球形药制备工艺难以实现球形发射药粒径的可控制备。本章基于微流控技术的优点，采用第二部分制备的 T 型微流控芯片制备单基球形发射药，并研究两相流速比对表观形貌的影响，溶棉比对堆积密度、球形度、粒径分布以及表观形貌的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器设备与原材料

表 3-1 实验所用主要仪器设备

Tab.3-1 The main equipment used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	上海梅特勒仪器（上海）有限公司
恒温磁力搅拌器	85-Z	上海司乐仪器有限公司
磁力加热搅拌器	DF-101S	金坛市医疗仪器厂
纯水机	UPT-II-10T	成都信航仪器设备有限公司
扫描电子显微镜	TM-1000	日立公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9097A	上海齐欣科学仪器有限公司
冷冻干燥机	LGJ-12	北京松原华兴科技有限公司
表面张力测定仪	K100	德国克吕士公司
激光粒度分析仪	2000	马尔文
小型离子溅射仪	SBC-12	北京中科科仪有限公司
微流控芯片	—	实验室自制

表 3-2 实验所用原料及试剂

Tab.3-2 The experimental materials and reagents

药品名称	规格	生产厂家
硝化棉	D 级	泸州北方化学工业有限公司

3.2.2 单基球形药的制备

(1) 分散相的制备：将 D 级硝化棉与溶剂分别按质量比 (S/N)：50：2.0，50：2.5，50：3.0，50：3.5，50：4.0 配置溶液，将称好的 D 级硝化棉和溶剂放入 100ml 烧杯中，在常温条件下，用磁力搅拌器搅拌 60min，至溶解完全。

(2) 连续相的制备：将保护胶与超纯水按质量比为 1：100 配置溶液，将适量的保护胶放入相应量的超纯水中，60℃水浴加热溶解，以备使用。

(3) 单基球形药的制备：整个过程在常温下进行，制备工艺流程如图 3-1 所示。将配置好的两相溶液分别装入 30ml 注射器中，并将注射器分别固定到两台注射泵上。用塑料管将注射器与微流控芯片的进液口连接，微流控芯片的输出管路用内径为 1mm 的玻璃毛细管连接而成。分别设置两台注射泵的流速，按下启动按钮，开始进液；进液时，要求在连续相完全浸润主通道后，将分散相推入；待生成液滴稳定后，将输出管路末端浸入到盛有与连续相组分相同的收集装置中，收集产物。本实验所用芯片材质透明性好，便于观察液滴生成情况，可根据观察到的情况，及时调整注射泵的速度。

(4) 单基球形药的干燥：液滴固化后，单基球形药沉积在烧杯底部，将烧杯上部分的溶液及漂浮在液面的杂质倾倒处理，收集烧杯底部的球形药；用超纯水多次清洗球形药，除去表面残留的保护胶；在 85℃水浴条件下蒸 30min，除去内部残存的水分。或在球形药清洗过后，在 60℃条件下用烘箱烘 4h 进行干燥处理，也可直接冷冻干燥。



图 3-1 单基球形发射药制备工艺流程图

Fig.3-1 The process chart of preparing single spherical propellants

3.2.3 样品的表征

(1)形貌分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对样品的表观形貌、颗粒大小及颗粒内部结构进行表征与分析。由于单基球形发射药不导电，进行 SEM 测试之前，先要对样品进行喷金处理。将制备好的样品放入小型离子溅射仪中进行真空处理，待抽真空完毕后，喷金 30s，以防喷金过多，对表面结构产生影响。喷金处理完毕，再放入扫描电子显微镜，进行形貌观察及结构分析。

(2)粒度分析

实验采用两种方法对粒径分布进行测试，即激光粒度仪法和图像分析法。

激光粒度仪法是根据 Mie 散射原理，通过测量散射光分布可以测定粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒。用激光粒度仪测量粒径时操作方便，而且所需时间短，速度快，重复性好。中位径 (D_{50}) 直接反映粒度大小，该值表示有一半颗粒比该值高，一半比该值低。采用激光粒度分析仪测试硝化棉球形药的粒径时，取硝化棉的折光指数 $n=1.51$ ，本实验采用的激光粒度仪可测的粒径范围为 $0.02\mu\text{m}-2000\mu\text{m}$ ，但粒径超过百微米量级 (大于 $100\mu\text{m}$) 时，测得的粒径分布会存在一定误差，中位径的数值仍有参考价值。将干燥的单基球形药分散在超纯水中，加入适量的吸收液使单基球形药在水中完全分散，避免球形药漂浮在液面，激光粒度仪根据光的散射角度，推算出粒径的大小。

本实验采用的图像分析法，也称定向径测量法。采用图像分析法测量样品的粒径时，首先要用光学显微镜采集样品图片，随机选取 200 个颗粒为样本，利用粒度分析软件，再对分别进行测量每个粒子图像尺寸并进行计数分类，标记完毕后，将数据倒入 Origin 软件，做出曲线图。图像分析法测量数量有限，具有局限性，与激光粒度仪综合分析粒度更能准确表征粒度。

(3) 堆积密度

对球形发射药而言，粒子的堆积密度-体系质量体积比是重要的参数之一。堆积密度包含了球形药内部以及球形药颗粒之间的空隙。测试时将已知质量单基发射药的颗粒自由沉积并放置于无振动的已知体积的量筒中。在规定的条件下，测定试样的体积，计算出样品的堆积密度。

(4) 单基球形药球形度的表征

颗粒的球形度直接影响其流散性和堆积密度。二维描述时，颗粒球形度主要靠显微镜检测，但检测时很难将圆片状颗粒区分开来而且用时长。

三维颗粒的球形有以下两种定义：

a. Wadell 球形度 ψ_w ψ_w 为颗粒等体积的球体的表面积与颗粒的表面积之比，表示颗粒外形与球体相似的程度。即

$$\psi_w = \left(\frac{d_v}{d_s} \right)^2 \quad (3-1)$$

一般情球形度况下， $\psi_w \leq 1$ ；颗粒为球形时，球形度达最大值 1。

b. Krumbein 球形度 ψ_K ，这里规定投影的最大尺寸长度 l ，与 l 垂直的尺寸为宽度 b 颗粒的厚度为 h 。一般的颗粒形状 $\psi_K < 1.0$ 。若颗粒为球体或正方体，则 $\psi_K = 1.0$ 。

$$\psi_K = \left(\frac{h}{b} \right) \left(\frac{h}{l} \right)^2 \quad (3-2)$$

将颗粒的宽度近似等于厚度，即 $b=h$ 时，球形度可近似处理为 $\psi = \left(\frac{b}{l} \right)^2$ 。

这里根据 Krumbein 球形度 ψ_{K*} 计算单基球形药的球形度，规定投影的最大尺寸长度 l ，与 l 垂直的尺寸为宽度 b 颗粒的厚度为 h 。由于所表征的颗粒

形貌规整，颗粒的宽度近似等于厚度，即 $b=h$ ，故球形度近似为 $\psi = \left(\frac{b}{l}\right)^2$ 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 微流控连续相

液滴界面层的分子在表面张力的作用下有自动收缩的趋势，以增加液滴的稳定性。液滴的稳定性维持，除了自身作用，还需加入适量的表面活性剂，增加液滴在体系中的稳定性。亲水性较好的表面活性剂有利于维持水包油型(O/W)液滴的稳定性。制备球形发射药时，首先制备的是水包油型(O/W)液滴，HLB 值 (Hydrophile-Lipophile Balance) 在 8~18 之间的乳化剂能够增加油性液滴的稳定性，这个范围内的表面活性剂在水中通常呈半透明或透明状。为了较大幅度调整界面张力，成功制备球形发射药，应选用能溶于水表面活性剂。

保护胶可以在成球过程中直接加入到体系中，通常体系中保护胶的含量为总用水量的 0.5%~2%。利用微流控技术制备球形发射药时，为了能够顺利生成液滴，并且获得稳定的液滴，两相液体间的界面张力需小于连续相与通道之间的界面张力，并且两相溶液是亲疏水性相反的两种液体。因此我们选择硝化棉溶液作为分散相，水作为连续相。由于分散相的表面张力比水低得多，而表面张力低的液体易于在高表面张力的液体上展开，为了降低生成液滴的两相界面张力、提高油性液滴的稳定性，故在水中加入保护胶以降低水的表面张力。

3.3.2 微流控分散相

制备单基球形发射药时，溶剂的挥发性及溶解性影响球形药的密实程度，因而溶剂的选择非常关键。根据溶度参数原则，选择与发射药溶度参数接近的溶剂，其溶解效果好。

硝化棉在单基药和双基药中均占很大比例。以水为反溶剂制备球形发射药时，最好选用微溶于水的试剂作为溶剂。球形发射药的固化分两步进行：第一步，在运输通道中，部分溶剂扩散至连续相中进行预固化；第二步，在收集装置中，液滴中剩余的溶剂扩散至水溶液中逐渐完全固化。

3.3.3 两相流速比对单基球形药表观形貌的影响

利用微流控技术制备单基球形发射药时，控制液滴生成的主要因素有微通道的结构尺寸、两相流速比、分散相的溶棉比等，其中流速比对发射药的成球非常关键。因此为了研究两相流速对成球效果的影响，实验固定溶棉比为 50: 2.5，连续相流速(Q_c)为 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，分散相流速(Q_d)依次设定为 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 和 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。分别在这三种条件下利用微流控装置制备单基球形发射药，并对样品进行 SEM 测试，得到单基球形发射药的表观形貌特征、几何形状及内部结构。图 3-2 中的三幅图分别表示流速比为 1000: 30、1000: 50 和 1000: 100 条件下制备的样品的 SEM 图。

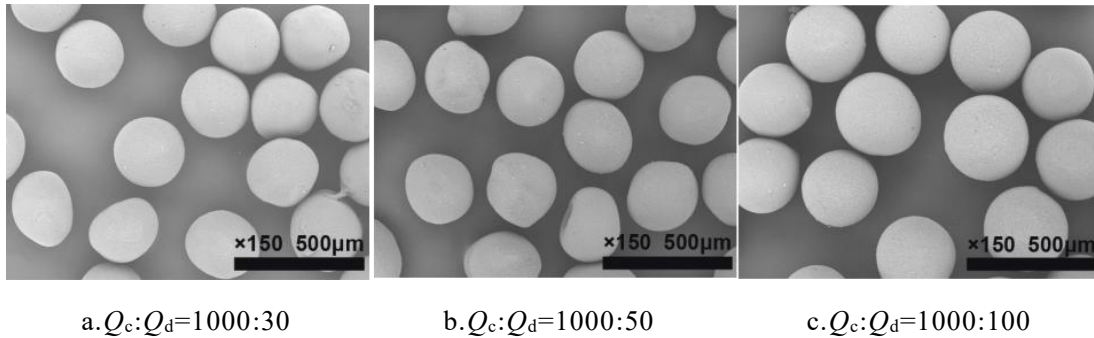


图 3-2 不同流率比的 D 级硝化棉微球的 SEM 图

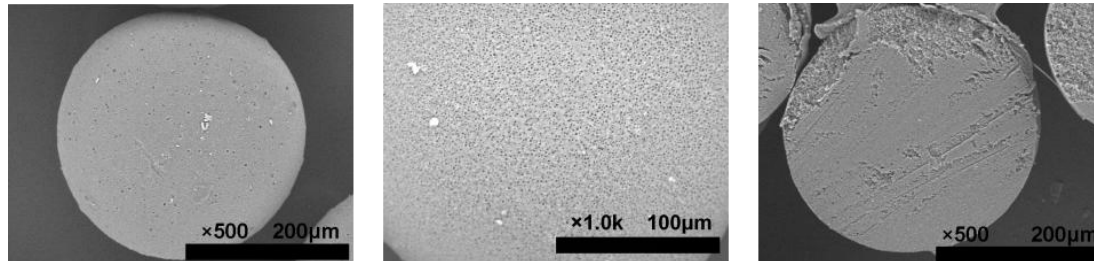
Fig.3-2 SEM images of nitrocellulose spheres at different flow rate ratios

从图中观察到，分散相流速为 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时，制备的单基球形发射药粒径比较均一，但形貌规整性较差。这可能是由于该条件下生成的液滴较小，溶剂析出所用时间短，液滴在表面张力作用下未形成球形时已经固化。分散相流速由 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ 增加到 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时，球形药的粒径逐渐增大，其粒径从 270 μm 增大至 306 μm ，几何形状也逐渐变得规整。对比发现在溶棉比为 50: 2.5，两相相流速比为 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$: 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时，制得的单基球形药的效果最好。

在不同条件下制备的单基球形发射药，其单分散性都很好，在实验过程中观察到液滴以滴流方式生成且均匀稳定；当分散相流速提高到 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上时，液滴生成不稳定，这是由于分散相受到的挤压和剪切过小，使得液滴脱离分散相变得困难，液滴生成方式由滴流转变为射流。因此，后续研究中两相流速比设定为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ 。

图 3-3 中 a 和 b 图分别为流速比为 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$: 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、溶棉比为 50:

2.5 时制备的单基球形发射药的 SEM 图及相应的表面放大图，c 图为该条件下内部结构的 SEM 图。



a. 硝化棉球形药

b. 局部放大图

c. 内部结构图

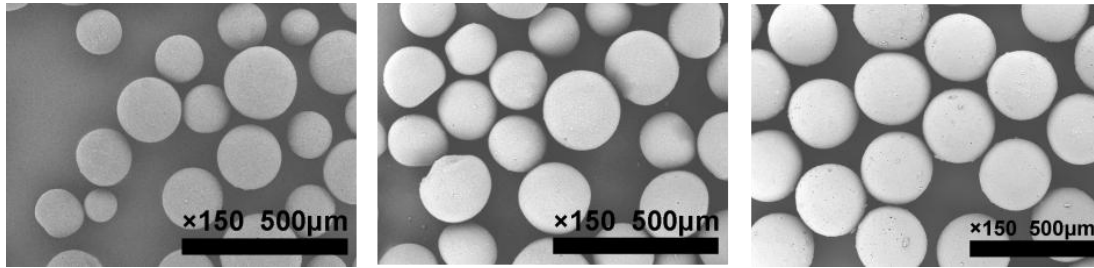
图 3-3 硝化棉球形药的局部放大图及内部结构的 SEM 图

Fig.3-3 SEM images of nitrocellulose sphere and inner structure

由图 3-3 (a) 中可观察到在流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ 、溶棉比为 50: 2.5 条件下制备的单基球形发射药的表面比较光滑，进一步放大观察其表面，如图 3-3 (b) 所示，可以发现表面有均匀的细小孔隙。这是由于液滴在固化过程中，溶剂从球形药内部析出时因溶剂交换留下微孔通道；溶剂从球形药表面析出时较慢且均匀，会在球形颗粒表面形成分布均匀的细小孔隙。球形药的密实程度直接关系到其质量的好坏，而其密实程度又与内部结构有关。密实型球形发射药内部结构比较致密，在显微镜下几乎观察不到空隙、网孔结构。多空球形药内部结构比较疏松，有时也存在不均匀的大孔。为了深入观察单基球形药的内部结构，将单基球形药进行切片处理，对切面进行 SEM 测试，从图 3-3 (c) 中可以观察到，球形药断面部分结构均匀、比较密实。

3.3.4 单基球形药的干燥方式

球形发射药的常规干燥方法是直接烘干处理。在实验室条件下，有烘箱烘干、冷冻干燥、水浴蒸干三种干燥方式可供选择。本实验采用 SEM 对同条件制备、不同方式干燥的球形发射药进行表观形貌分析，如图 3-4。



a.烘箱烘干

b.冷冻干燥

c.水浴蒸干

图 3-4 不同干燥方式下单基药微球的 SEM 图

Fig.3-4 SEM images of nitrocellulose spheres under different drying methods

由 SEM 图可观察到,在这三种条件下,干燥得到的产物发现干燥方法对整体形貌并没有太大影响,这有可能是因为制备的单基球形发射药内部结构比较致密。由于球形药是在室温下缓慢固化沉积,颗粒内部的溶剂与外部水交换较完全,故可采用冷冻干燥。冷冻干燥利于产物保持形貌,该干燥方法安全性高,但耗时较长、操作较复杂。直接烘箱烘干的方法不利于产物保持形状,球形颗粒干燥后容易出现坍塌等缺陷,而且安全性低,干燥用时长。基于快速干燥、安全性考虑,由于产物量小,本实验干燥方式选用水浴蒸干。

3.3.5 溶棉比对单基球形药粒径的影响

固体颗粒大小和粒径分布情况等因素影响球形发射药的使用性能。在微流控芯片几何结构固定不变、两相流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}:100\mu\text{L}/\text{min}$ 时,影响成球效果的因素主要是分散相的溶棉比。因此,利用激光粒度分析仪和定向径测量法分别对不同溶棉比条件下制备的单基球形药的粒径进行测试。

3.3.5.1 光衍射法测量

激光粒度分析仪测试硝化棉球形药的粒径时,取硝化棉的折光指数 $n=1.51$ 。在两相流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}:100\mu\text{L}/\text{min}$,溶棉比为 50: 2.5、50: 3.0 条件下制备球形药时,微通道中的液滴生成速率稳定、大小均匀,因此对这两个条件下制得的单基球形发射药进行粒径分析。图 3-5 中的 (a) 和 (b) 分别表示溶棉比为 50: 2.5、50: 3.0 时的粒径分布。

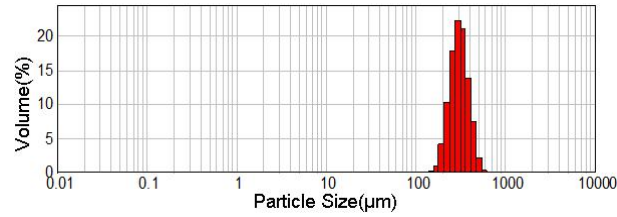
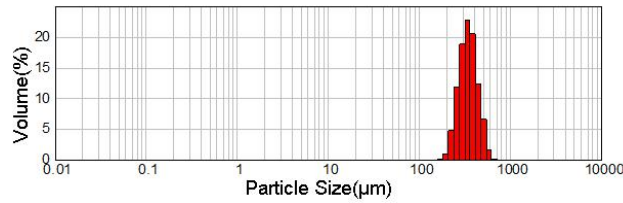
a. 溶棉比为 50: 2.5, 流率比为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ b. 溶棉比为 50: 3.0, 流率比为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$

图 3-5 D 级棉微球粒径分布图

Fig.3-5 The particle size distribution of nitrocellulose spheres

由图 3-5 知, 溶棉比为 50: 2.5 和溶棉比为 50: 3.0 条件下制备的球形药的粒径整体呈概率分布, 测得的粒度分布比较宽, 球形药的粒径集中在中位径 (D_{50}) 附近。由于激光粒度仪在测量大粒径 ($100\mu\text{m}$) 以上的颗粒时存在一定的误差, 但中位径仍具有一定的参考性, 由此可以定性分析粒径大小及其分布情况。

由激光粒度仪的测出的中位径数据如表 3-3 所示, 可以看出溶棉比从 50: 3.0 增加到 50: 2.5 时, 产物颗粒的中位径粒径由 $343.720\mu\text{m}$ 减小到 $305.922\mu\text{m}$ 。

表 3-3 硝化棉微球的中位径

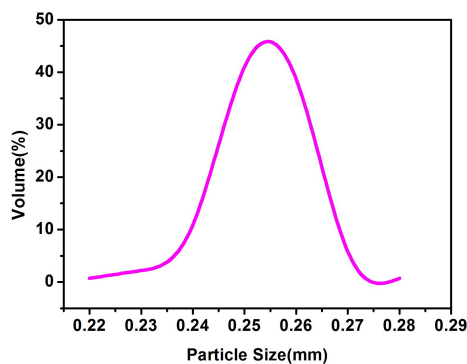
Tab.3-3 The median diameters of nitrocellulose microspheres

溶棉比 (ω)	粒径 $D(0.5)$
D 级棉 50: 2.5	305.922
D 级棉 50: 3.0	343.720

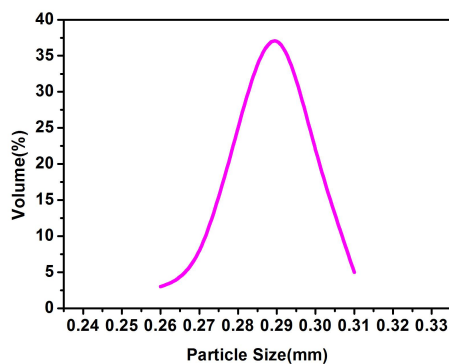
注: 两相流率比固定为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$

3.3.5.2 图像分析法测量

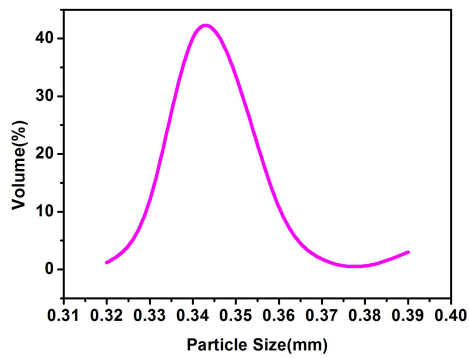
用图像分析法可定量地分析单基球形发射药的粒径及粒径分布情况，图像分析法是随机选取一定数量的单基球形药颗粒进行 SEM 测试，从图片中随机测取样本 200 个球形药粒径，并进行数据汇总，再利用 origin 软件作图。利用图像分析法分别对溶棉比为 50: 2.0、50: 2.5、50: 3.0、50: 3.5、50: 4.0 条件下制备的单基球形发射药的粒径进行测试，结果如图 3-6 所示。溶棉比为 50: 2.0 时，球形药的粒径集中在 $240\mu\text{m}\sim 260\mu\text{m}$ 之间，这个范围内的颗粒达到了总体的 90.6%，数据统计得出所测球形药的平均粒径为 $250\mu\text{m}$ 。溶棉比为 50: 2.5 时，粒径集中在 $280\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 的颗粒达到了 84.0%，所得球形药的平均粒径为 $295\mu\text{m}$ ，该测试结果与激光粒度仪测试结果相符。溶棉比为 50: 3.0 时，粒径在 $340\sim 360\mu\text{m}$ 的颗粒达到了 84.4%，平均粒径达 $345\mu\text{m}$ ，该测试结果与激光粒度仪测试结果相符。溶棉比为 50: 3.5 时，粒径分布不集中，粒径范围在 $340\mu\text{m}\sim 360\mu\text{m}$ ，所得球形药的平均粒径为 $349\mu\text{m}$ 。溶棉比为 50: 4.0 时，粒径分布宽，粒径分布在 $320\mu\text{m}\sim 390\mu\text{m}$ 范围内，平均粒径达 $350\mu\text{m}$ 。对不同溶棉比条件下制备的单基球形发射药进行对比分析发现，在微流控芯片几何结构固定不变，水油两相流速比控制为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ 时，增加分散相中硝化棉的含量，球形颗粒产物的粒径随之逐渐增大；但溶棉比在 50: 3.5 以下时，球形发射药的粒径大小基本没变化，粒径分布变宽，这是因为溶棉比在 50: 3.5 以下时，分散相粘性大，剪切力很难使液滴脱离分散相，液滴生成频率不稳定、均匀性差，固化得到的球形药粒径分布变宽。



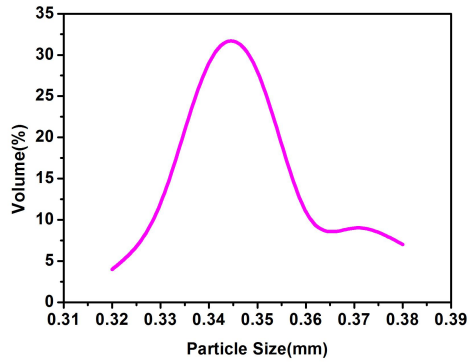
a. 溶棉比 50: 2.0



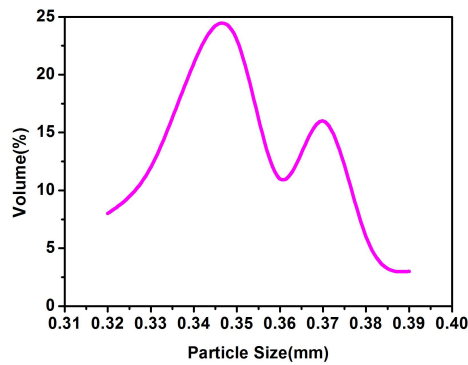
b. 溶棉比 50: 2.5



c.溶棉比 50: 3.0



d.溶棉比 50: 3.5



e.溶棉比 50: 4.0

图 3-6 D 级棉微球粒径分布图

Fig.3-6 The particle size distribution of nitrocellulose spheres

3.3.6 溶棉比对单基球形药堆积密度的影响

对球形发射药而言，粒子的堆积密度-体系质量体积比是重要的参数之一。为此，本实验固定连续相和分散相的流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，连续相组分固定不变，通过调节分散相的溶棉比制备出了不同粒径的硝化棉球形药，并测定双基球形发射药的堆积密度。图 3-7 表示的是不同溶棉比下制得的球形硝化棉的堆积密度。

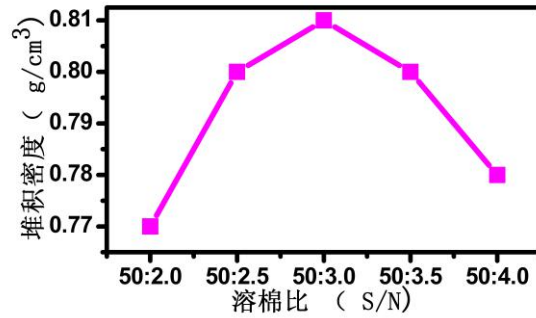


图 3-7 不同溶棉比下制得的硝化棉球形药的堆积密度

Fig.3-7 The packing density of nitrocellulose spheres at different S/N

由图分析可知，溶棉比在 50: 2.0~50: 3.0 之间时，制得的单基球形发射药的堆积密度由 0.77g/cm³ 增大到 0.81g/cm³，原因可能是溶棉比为 50: 2.0 时，分散相中硝化棉含量少，液滴固化快，导致球形颗粒内部结构疏松，堆积密度较小，随着溶棉比的减小，液滴粒径变大，液滴内溶剂析出速率减缓，固化后形成的球形药粒径均匀、内部结构致密，堆积密度也有所增加；而溶棉比在 50: 3.0~50: 4.0 之间时，制备的单基球形发射药的堆积密度从 0.81g/cm³ 下降到 0.78g/cm³，这是因为溶棉比由 50: 3.0 减小时，分散相粘性强，剪切力很难使液滴脱离分散相，液滴生成频率不稳定、均匀性差，固化得到的球形药粒径分布变宽，导致其堆积密度下降。溶棉比为 50: 2.5~50: 3.5 范围内时，在该范围内可制得单基球形发射药的堆积密度较高，且在这个范围内，液滴生成均匀稳定。

3.3.7 溶棉比对单基球形药球形度的影响

颗粒的球形度直接影响其流散性和堆积密度。在微流控芯片几何结构固定，流速比为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ 时，利用微流控芯片制备了溶棉比为 50: 2.5、50: 3.0、50: 3.5 这三种条件下的单基球形发射药，并采用 Krumbein 球形度 ψ_K 测量计算这些单基微球的球形度。由于制备的单基球

形药的形貌规整，球形度可按公式 $\psi = \left(\frac{b}{l}\right)^2$ 计算，结果如表 3-4 所示。由表中数据可知，溶棉比在 50: 2.5~50: 3.5 范围内，球形度均可达 0.90，这是由于在该范围内制备的液滴均匀稳定，制备的球形药、单分散性好、形貌规整。

表 3-4 不同条件下的单基微球的球形度

Tab.3-4 The sphericity degree of single-base propellant under different conditions

溶棉比 (ω)	球形度
50: 2.5	0.90
50: 3.0	0.90
50: 3.5	0.90

3.3.8 溶棉比对单基球形药表观形貌的影响

利用微流控技术制备单基球形发射药时，控制液滴生成的主要因素有微通道的结构尺寸、两相流量比、分散相的溶棉比等。为了研究分散相溶棉比对成球效果的影响，本实验将两相流速比固定为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，通过调节分散相的溶棉比制备出不同粒径的硝化棉球形药，并对制备的样品进行 SEM 测试，得到单基球形发射药的表观形貌特征。图 3-8 中的五幅图分别表示溶棉比为 50: 2.0、50: 2.5、50: 3.0、50: 3.5 和 50: 4.0 条件下制备的样品的 SEM 图。

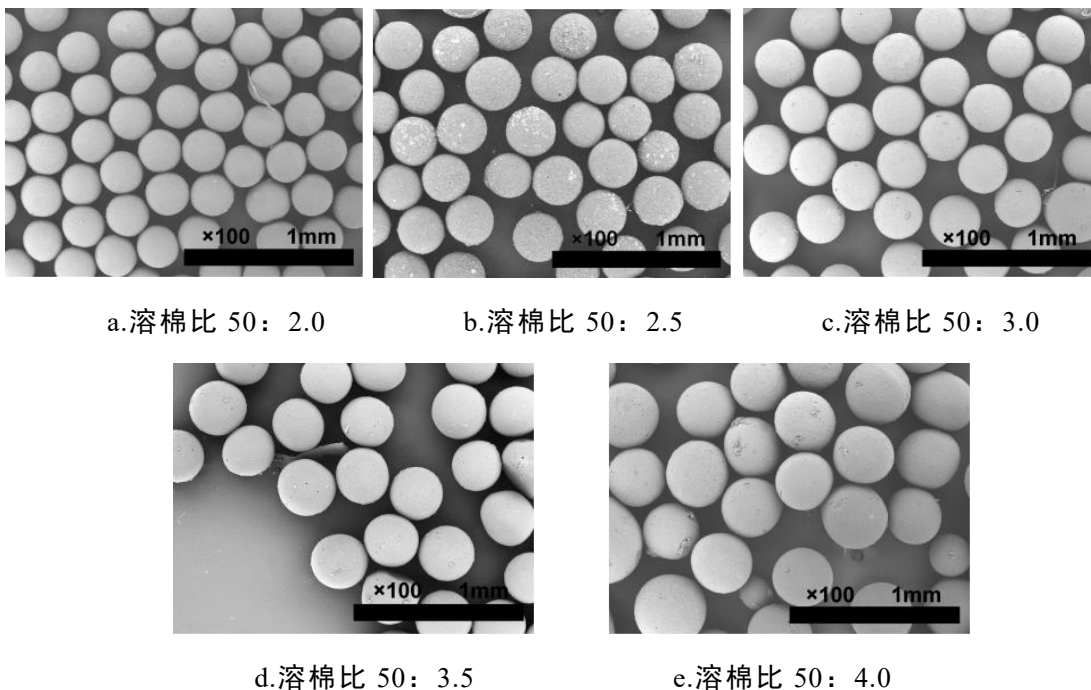


图 3-8 不同溶棉比的 D 级棉微球的 SEM 图

Fig.3-8 SEM images of nitrocellulose spheres at different S/N

由图可知, 本实验制备出的球形发射药粒径集中在 $250\mu\text{m}\sim 350\mu\text{m}$ 之间, 且单分散性好, 形貌规整。连续相组分固定不变, 随着分散相溶棉比的增大, 制备的球形发射药的粒径减小。溶棉比从 50: 3.0 降低到 50: 2.0 时, 单基球形发射药的粒径从 $250\mu\text{m}$ 增加到 $350\mu\text{m}$ 。图 a 显示的是溶棉比为 50: 2.0 时制备的单基球形药的 SEM 图, 由图得出其粒径为 $250\mu\text{m}$ 左右; 图 b 显示的是溶棉比为 50: 2.5 时制备的单基球形药的 SEM 图, 由图得出其粒径为 $300\mu\text{m}$ 左右; 图 c 显示的是溶棉比为 50: 3.0 时制备的单基球形药的 SEM 图, 由图得出其粒径为 $350\mu\text{m}$ 左右。图 d 和 e 分别是溶棉比为 50: 3.5 和 50: 4.0 的单基球形药的 SEM 图, 图中可观察到这两个条件下制备的单基球形药的粒径不均一, 这是由于硝化棉含量高时, 分散相粘度过大, 此时剪切作用力很难使液滴快速脱离分散相, 液滴以射流状生成, 所得液滴均匀性差。

对比发现, 当两相流速比、微通道尺寸固定不变时, 溶棉比在 50: 3.0~50: 2.0 范围内得到的球形发射药的粒径分布窄, 且溶棉比越小, 所得球形药粒径越大, 而且在这个范围内液滴呈滴流状生成, 此时生成液滴的均匀性好。因此, 在溶棉比为 50: 3.0~50: 2.0 范围内通过调节分散相的溶棉比制备粒径可控的球形发射药。

3.4 本章小结

(1) 利用微流控装置成功制备出稳定的水包油型液滴。

(2) 利用 T 型 PDMS 微流控芯片成功制备单基球形发射药。制备单基球形发射药的最优条件为: 两相流速比 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$, 分散相的溶棉比为 50: 3.0。

(3) 溶棉比为 50: 2.5, 连续相流速 (Q_c) 为 $1000\mu\text{L}/\text{min}$ 时, 分散相流速 (Q_d) 从 $30\mu\text{L}/\text{min}$ 增大到 $100\mu\text{L}/\text{min}$ 时, 制备的单基球形发射药的粒径随着 Q_d 的增大而呈增大趋势, 由 $270\mu\text{m}$ 增大到 $306\mu\text{m}$, 表观形貌趋于规整。当 Q_d 超过 $100\mu\text{L}/\text{min}$, 液滴生成不稳定, 粒径分布宽。

(4) 两相流速比为 $Q_c: Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$, 溶棉比在 50: 2.0~50: 3.0 范围内时, 制备的单基球形发射药的粒径随着溶棉比的减小呈增大趋势, 粒径由 $250\mu\text{m}$ 增大到 $350\mu\text{m}$, 且其表观形貌规整, 内部结构均匀、粒径分布窄、流散性好。当溶棉比小于 50: 3.0 时, 液滴以射流方式生成, 液滴生成频率、大小不稳定。溶棉比为 50: 2.5~50: 3.5 范围内时, 制得的硝化棉球形药

的堆积密度最高可达 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ ，球形度可达 0.90 ，球形药的粒径呈增大趋势。

4 双基球形药的制备与表征

4.1 引言

与单基药相比，双基药的初速高、膛压低，所以目前中小口径武器的主装药是双基药。利用第二部分制备的 T 型微流控芯片，基于第三部分单基球形的成功制备，在此利用 T 型微流控芯片制备双基球形发射药，并研究溶棉比对堆积密度、球形度的影响以及双基球形药的燃烧性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原材料与仪器设备

表 4-1 实验所用原料及试剂

Tab.4-1 The experimental materials and reagents

药品名称	规格	生产厂家
硝化棉	双枪-2	泸州北方化学工业有限公司

表 4-2 实验所用主要仪器设备

Tab.4-2 The main equipment used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	上海梅特勒仪器（上海）有限公司
恒温磁力搅拌器	85-Z	上海司乐仪器有限公司
纯水机	UPT-II-10T	成都信航仪器设备有限公司
扫描电子显微镜	TM-1000	日立公司
微流控芯片	—	实验室自制

4.2.2 双基球形药的制备

(1) 分散相的制备：将双基吸收棉棉与溶剂分别按质量比（S/N）：50：2.5，50：3.0，50：3.5，50：4.0 配置溶液，将称好的双基吸收棉和溶剂放入 100ml 烧杯中，在常温条件下，用磁力搅拌器搅拌 60min，至溶解完全。

(2) 连续相的制备：将保护胶与超纯水按质量比为 1: 100 配置溶液，将适量的保护胶放入相应量的超纯水中，60℃水浴加热溶解，以备使用。

(3) 双基球形药的制备：整个过程在常温下进行，制备工艺流程如图 4-1 所示。将配置好的两相溶液分别装入 30ml 注射器中，并将注射器分别固定到两台注射泵上。用塑料管将注射器与微流控芯片的进液口连接，微流控芯片的输出管路用内径为 1mm 的玻璃毛细管连接而成。分别设置两台注射泵的流速，按下启动按钮，开始进液，进液时，要求连续相在完全浸润主通道后再将分散相推入，待生成液滴稳定后，将输出管路末端浸入到盛有与连续相组分相同的烧杯中，收集产物。本实验所用芯片材质透明性好，便于观察液滴生成情况，可根据观察到的情况，及时调整注射泵的速度，即两相流速。

(4) 双基球形药的干燥：液滴固化后，双基球形药沉积在烧杯底部，将烧杯上部分的溶剂及漂在液面的杂质倾倒处理，收集烧杯底部的球形药。用超纯水将球形药清洗多次，除去表面残留的保护胶，再 85℃水浴蒸 30min，除去内部残存的水分。

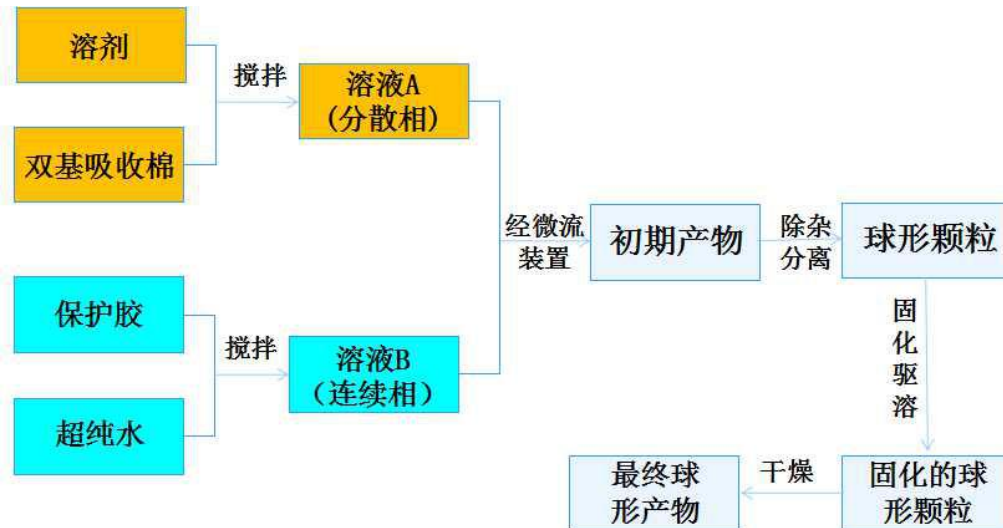


图 4-1 双基球形发射药制备工艺流程图

Fig.4-1 The process chart of preparing double-base spherical propellants

4.2.3 样品的表征

(1) 形貌分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对样品的表观形貌、颗粒大小及颗粒内部结

构进行表征与分析。对双基球形发射药进行 SEM 测试时，样品处理方式及操作过程与文章 3.2.3 中单基球形发射药的处理方式及操作方法相同。

(2) 堆积密度

堆积密度包含了球形药内部以及球形药颗粒之间的空隙。测试时将已知质量双基球形发射药的颗粒自由沉积并放置于无振动的已知体积的量筒中。在规定的条件下，测定试样的体积，计算出样品的堆积密度。

(3) 双基球形药球形度的表征

这里根据 Krumbein 球形度 $\psi_{K_{\text{米}}}$ 计算双基球形药的球形度，规定投影的最大尺寸长度 l ，与 l 垂直的尺寸为宽度 b 颗粒的厚度为 h 。由于所表征的颗粒

形貌规整，颗粒的宽度近似等于厚度，即 $b=h$ ，故球形度近似为 $\psi = \left(\frac{b}{l}\right)^2$ 。

(4) 残溶分析

本实验利用气相色谱(GC)仪对样品中溶剂的残留状况进行进行表征与分析。残容量在 1%以内时符合要求，可进行密爆分析。残溶含量超过 1%时，则不能进行密爆分析。

(5) 定容燃烧性能

燃烧性能研究的是发射药的能量释放规律以及燃烧稳定性。燃烧性能跟发射药的质量和药型有很大关系。通过分析密闭爆发器测得的双基球形发射药的燃速~压力 ($u-p$) 曲线来判断发射药燃烧的稳定性，预测武器的弹道性能的稳定性的稳定性，为发射药的改进提供依据。

密闭爆发器研究火药的燃烧情况的经验公式：

$$P_m = \frac{f\Delta}{1-\alpha\Delta} \quad (4-1)$$

式中 P_m —密闭爆发器内测得的最大压力；

Δ —密闭爆发器内火药的装填密度；

f —系数，称为火药力，表示火药燃气做功的能力；

α —系数，称为余容，余容值愈大，做功能力就愈大。

密闭爆发器测燃速的原理，利用下面的内弹道学公式来求

$$u_1 = e_1 / I_k \quad (4-2)$$

式中 e_1 —火药燃烧层厚度，mm

I_k —压力全冲量，MPa·s

由于枪炮发射药的尺寸较小，所测压力全冲量是多药粒装药燃烧的综合结果。

测试得到的燃速实际上是平均燃速。

$$\text{燃速公式 } U=U_1 \cdot P_n \quad (4-3)$$

U_1 —燃速系数， $\text{mm}/(\text{s} \cdot \text{MPa})$ ；

P —燃烧时压力， MPa ；

n —压力指数，表征火药燃速和压力关系。中等压力时，双基药不添加催化剂时， n 值在 0.5~1 之间。

火药燃烧完的瞬时压力冲量：

$$I_k=e_1/u_1 \quad (4-4)$$

由此可以看出，当火药一定，火药的燃烧层厚度和初温一定时，对于某一定品种的火药来说， I_k 是一个常数，即 $P-t$ 曲线下的面积是一定值。

本实验利用密闭爆发器对双基药球形药进行静态定容燃烧性能的测试。测试时，先将样品放入密闭爆发器，用一定量的硝化棉作为火药包提供高温环境，引燃球形发射药。发射药燃烧的 $P-t$ 曲线可直接获得。密闭爆发器容积为 50 ml，装填密度 $\Delta=0.12\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，试验温度设为常温 20°C 。

4.3 结果与讨论

4.3.1 微流控分散相

常用做双基吸收药的溶剂有丙酮、醇醚混合液、乙酸乙酯。双基吸收药主要成分有硝化棉、硝化甘油和中定剂。有机溶剂的表面张力普遍低于水的表面张力。

4.3.2 溶棉比对双基球形药表观形貌的影响

与单基药相比，双基药的初速高、膛压低，所以目前中小口径武器的主装药是双基药。因此本实验利用 T 型通道通过控制分散相的溶棉比值得了不同粒径的双基球形药。利用微流控技术制备双基球形发射药时，控制液滴生成的主要因素有微通道的结构尺寸、两相流量比、分散相的溶棉比等。为了研究分散相溶棉比对成球效果的影响，本实验将分散相和连续相的流速比固定为 $1000\mu\text{L}/\text{min} : 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，制备了不同溶棉比条件下的双基球形发射药，并对其进行 SEM 表征，得到双基球形药的表观形貌特征。图 4-2 中，a 的条

件是溶棉比为 50: 2.5, b 的条件是溶棉比为 50: 3.0, c 的条件是溶棉比为 50: 3.5, d 的条件是溶棉比为 50: 4.0。

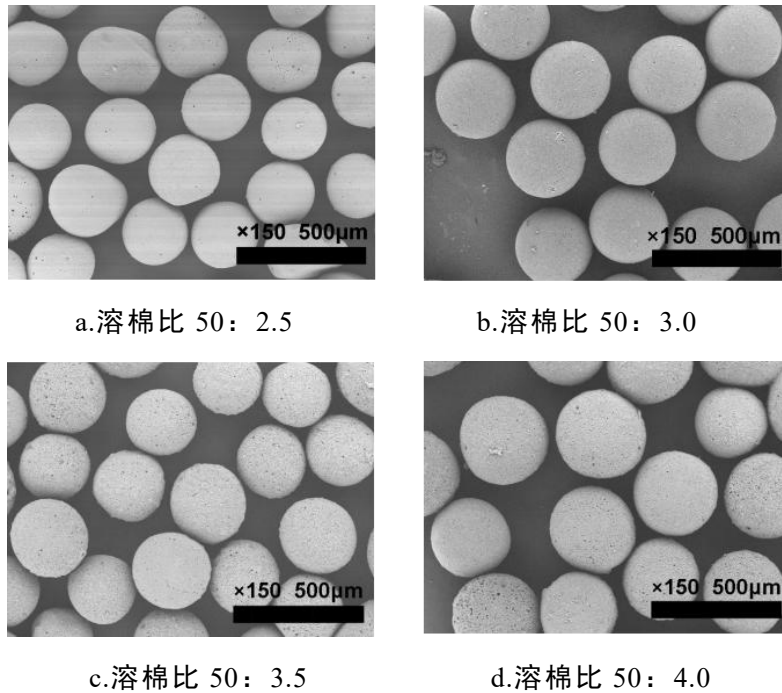


图 4-2 不同溶棉比的双基球形药的 SEM 图(流率比 $Q_c:Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min}:100\mu\text{L}/\text{min}$)

Fig.4-2 SEM images of double-base spheres at different S/N

利用微流控技术制备双基球形发射药时, 连续相和分散相均用 30mL 注射器盛装, 连续相成分相同时。由图分析可知, 本实验制备出的双基球形发射药粒径集中在 260~300 μm 之间, 粒径分布窄, 单分散性好, 且随着分散相溶棉比的增大, 制备的双基球形药的粒径减小。图 a 是溶棉比为 50: 2.5 时制得的双基球形发射药, 其粒径约为 260 μm , 规整性较差; 图 b 是溶棉比为 50: 3.0 时制备出的双基球形发射药, 粒径为 300 μm 左右。对比发现, 固定两相流速比, 在微通道尺寸固定不变时, 溶棉比为 50: 3.5~50: 2.5 范围内固化得到的球形药粒径分布窄, 随着溶棉比的减小, 制备的球形药的粒径增大, 且在该范围内液滴呈滴流状生成, 此时液滴均匀; 当溶棉比在 50: 3.5 以下时, 得到的球形发射药表面略粗糙、粒径分布宽, 这是由于该条件下的剪切作用力不足以使液滴脱离分散相, 液滴以射流状生成, 此时所得液滴均匀性差。因此, 可在溶棉比为 50: 3.5~50: 2.5 范围内通过调节分散相的溶棉比来控制双基球形发射药的粒径。

4.3.3 溶棉比对双基球形药堆积密度的影响

对球形发射药而言，粒子的堆积密度-体系质量体积比是重要的参数之一。为此，本实验固定连续相和分散相的流速比为 $1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，连续相组分固定不变，通过调节分散相的溶棉比制备出了不同粒径的双基球形发射药，并测试了双基球形发射药的堆积密度。图 4-3 是不同溶棉比条件下制备的双基球形发射药的堆积密度曲线图。

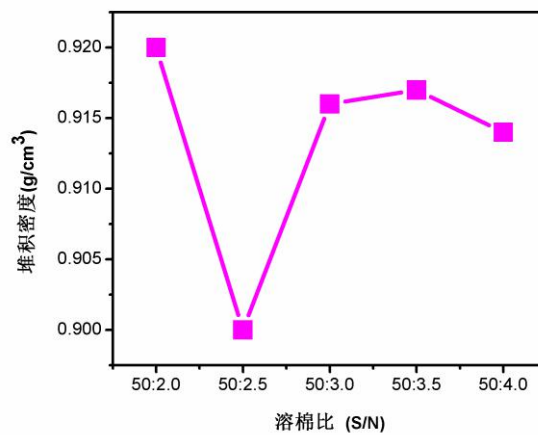


图 4-3 不同条件下的双基微球的堆积密度

Fig.4-3 The packing density of nitrocellulose spheres at different S/N

由图可知，在溶棉比为 50: 2.0~50: 4.0 范围内时，制备的双基发射药的堆积密度可达 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 。其中溶棉比为 50: 2.5 时，堆积密度出现下降为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ ，这可能是由于该条件下制备的液滴比较小，液滴固化快，导致成球形不好。溶棉比在 50: 3.0~50: 4.0 范围内时，制得的双基球形发射药的堆积密度在 $0.913\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.917\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内，球形药的粒径呈增大趋势。溶棉比为 50: 4.0 时，堆积密度略有下降，这是因为分散相粘性大，剪切力很难使液滴脱离分散相，液滴生成频率不稳定、均匀性差，固化得到的球形药粒径分布变宽，导致其堆积密度下降。因此，分散相的溶棉比在 50: 3.0~50: 3.5 范围内时可制得堆积密度较高、稳定性好的双基球形发射药。

4.3.4 溶棉比对双基球形药球形度的影响

由于颗粒的表面积不容易测量，所以本实验采用 Krumbein 球形度 ψ_K 测量计算不同溶棉比条件下的双基微球的球形度。制备双基球形药的形貌规整，

球形度可按公式 $\psi = \left(\frac{b}{l}\right)^2$ 计算。分析结果如表 4-3 所示。溶棉比为 50: 2.5~50: 3.5 范围内时, 制备的单基球形药的球形度高, 最高可达 0.92, 这是由于溶棉比在该范围内, 制备的液滴均匀稳定, 固化得到的球形药形貌规整。

表 4-3 不同条件下的双基球形药的球形度

Tab.4-3 The sphericity degree of double-base propellant under different S/N

溶棉比 (ω)	球形度
50: 2.5	0.85
50: 3.0	0.92
50: 3.5	0.90

4.3.5 双基球形药的燃烧性能

燃烧性能研究的是发射药的能量释放规律以及燃烧稳定性。燃烧性能跟发射药的质量和药型有很大关系。通过分析密闭爆发器测得的双基球形发射药的燃速~压力 ($u-p$) 曲线来判断发射药燃烧的稳定性, 预测武器的弹道性能稳定性, 为发射药的改进提供依据。对溶棉比为 50: 3.5 条件下制备的双基球形发射药进行静态燃烧性能试验时, 可直接获取燃速-压力曲线, 处理数据后可得到其他曲线, 如图 4-4 所示。密爆实验数据如表 4-4 所示。

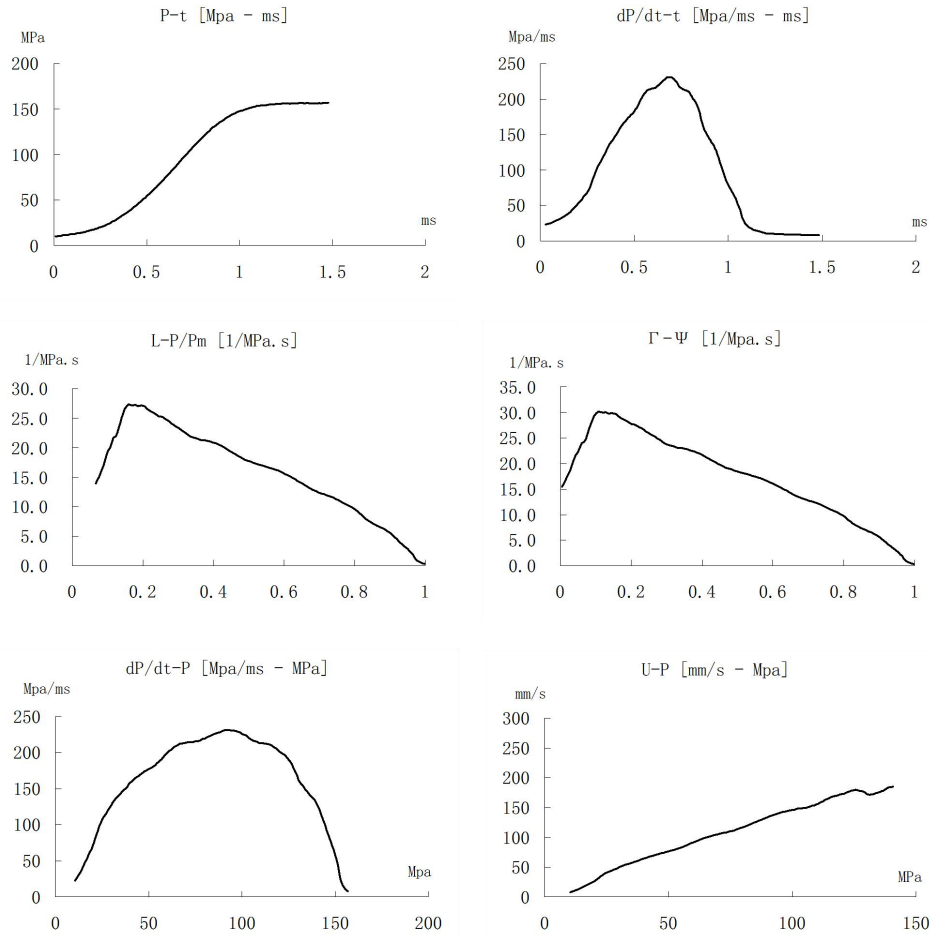


图 4-4 双基球形药密爆试验曲线

Fig.4-4 The explosion test curve of double-base spherical propellants

表 4-4 密闭爆发器试验测得的实验数据

Tab.4-4 The test date measured by the closed bomb

序号	Pm	Tm	Tpr	P'max	P'平均	L	U ₁	n	I
	MPa	ms	ms	MPa/ms	MPa/ms	1/MPa·s	mm/MPa·s		MPa·s
平均	156.79	1.46	0.65	227.84	203.84	19.1	2.23	0.9	0.07

注：燃速公式 $U=U_1 \cdot P_n$ $P_u=31 \sim 86 \text{MPa}$

密闭爆发器的测量，首先要确保药品的残容量低于 2%。由气相色谱仪测得，用于密闭爆发器测试的球形发射药的残容量为 0。采用 50mL 密闭爆发器，测试得到①P-t 曲线，经过处理分析由 P-t 曲线可得出燃烧达到的最大压力 P_m 是 156.79MPa,达到最大压力的时间 T_m 为 1.46ms，即整个过程所用的时间为 1.46ms；由② $dp/dt-t$ 曲线得出，在 $T_m=0.65ms$ ，压力增长率达到最大值 227.84Mpa/ms,平均压力增长率为 203.84Mpa/ms；③由活度 $L=f(P/P_{max})$ 曲线分析计算得到 $L=19.1 (Mpa \cdot s)^{-1}$ ；④由双枪-2 球形药的 $\Gamma-\Psi$ 曲线可分析样品的理化性能和弹道性能。由曲线可以看出样品的 $\Gamma-\Psi$ 曲线分为两个阶段：上升段和下降段。由于驱溶时，溶剂挥发在球形药表面留下一些孔隙，使得球形药在密闭爆发器内燃烧时，初始燃速系数 U_1 逐渐增大；而球形药内部结构均匀性好，使得 Γ 在起始燃烧阶段超过理论值从而出现 Γ 上升段，在 ψ 为 0.13 时， Γ 达到最大值时 $\Gamma_m=29.82(Mpa \cdot s)^{-1}$ ；进入药粒破碎阶段时，球形药呈减面燃烧，由于球形药结构内外存在一定的压力差和燃烧速率差，导致燃速系数逐渐减小，此阶段减面燃烧的影响抵消并超过燃烧面增大的影响。从而表现出 Γ 下降。⑤由压力梯度曲线 $dp/dt=f(P)$ 分析得出：最大压力梯度 250Mpa,平均压力梯度 150Mpa；⑥火药力为 $0.07Mpa \cdot s$ ；当 $n=0.9$ 时，燃烧速度特征燃速 U_1 为 $2.23mm/Mpa \cdot s$ ；当 $n=1$ 时，特征燃速为 $2.27mm/Mpa \cdot s$ ，燃烧最大速度为 $355.91mm/s$ 。

由密闭爆发器试验数据及 $dp/dt-t$ 燃烧曲线和 $u-p$ 燃烧曲线可以看出：在本实验条件下，双基球形药常温（+20℃）燃烧性能正常、稳定、燃速压力指数（ n ）小于 1，燃速-压力曲线有轻微波动但无明显转折，是典型的球形药减面燃烧曲线。

4.4 本章小结

(1) T型PDMS微流控芯片能够成功制备双基球形发射药。

(2) 两相流率比固定为 Q_c ： $Q_d=1000\mu L/min$ ： $100\mu L/min$ ，溶棉比在 $50g$ ： $2.5g \sim 50g$ ： $3.5g$ 范围内时，制备的双基球形发射药的粒径随着溶棉比的减小呈增大趋势，表观形貌规整，球形度高，可达 0.92。当溶棉比小于 $50g$ ： $3.5g$ 时，液滴以射流方式生成，液滴生成频率、大小不稳定。溶棉比为 $50g$ ： $3.0g \sim 50g$ ： $4.0g$ 范围内时，制得的双基球形发射药的堆积密度密度可达 $0.92g/cm^3$ 。

(3) 制备双基球形发射药的最优条件：两相流率比为 Q_c ： $Q_d=1000\mu\text{L}/\text{min} : 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比为 50：3.5。该条件下制得的双基球形发射药的形貌规整、粒径均一、单分散性好，且燃烧稳定，燃烧曲线遵循球面减面燃烧规律。

结 论

利用微流控技术成功制备了单基球形发射药和双基球形发射药。研究得出如下结论：

(1) 采用模塑法制备的 T 型微流控芯片适合制备球形发射药。

(2) 利用 T 型微流控芯片制备的单基球形发射药的表观形貌规整、粒径均匀、球形度高，且其内部结构均匀。两相流速比为 $Q_c: Q_d = 1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比在 $50: 3.5 \sim 50: 2.5$ 范围内时，可得到稳定可控的液滴，固化的单基球形药的 Krumbein 球形度可达 0.90，堆积密度可达 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ 。连续相流速固定为 $Q_c = 1000\mu\text{L}/\text{min}$ ，分散相流速 Q_d 由 $30\mu\text{L}/\text{min}$ 增大到 $1000\mu\text{L}/\text{min}$ 时，所得液滴尺寸由 $270\mu\text{m}$ 增大到 $306\mu\text{m}$ 。固定连续相与分散相的流速比 $Q_c: Q_d = 1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，单基发射药溶棉比由 $50: 4.0$ 增大到 $50: 2.0$ 时，制备的液滴尺寸逐渐减小，固化得到的单分散性球形发射药的粒径由 $350\mu\text{m}$ 减小到 $250\mu\text{m}$ 。

(3) 利用 T 型微流控芯片制备的双基球形发射药的表观形貌规整、粒径均匀、球形度高、燃烧性能稳定。流速比为 $Q_c: Q_d = 1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比 $50: 3.5$ 时，制备的双基球形药的 Krumbein 球形度达 0.90，堆积密度达 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，且其燃烧性能稳定、遵循球形减面燃烧规律。两相流速比固定为 $Q_c: Q_d = 1000\mu\text{L}/\text{min}: 100\mu\text{L}/\text{min}$ ，溶棉比在 $50: 3.5 \sim 50: 2.5$ 范围内时，制备的微球粒径由 $300\mu\text{m}$ 减小到 $260\mu\text{m}$ 。

(4) 微流控技术具有工艺简单、溶剂用量少等特点，其制备的微球粒径分布窄、球形度高，为制备单分散性球形发射药提供了一种新的制备工艺。

致 谢

本研究得到了新型结构含能材料四川省省属高校科研创新团队（15TD0014）的资助，在此表示衷心的感谢！

本论文是在裴重华教授、李兆乾讲师的悉心指导下完成的，在此表示最衷心的感谢和敬意。

感谢段晓惠教授、马拥军副研究员、罗庆平副教授、刘勋副教授、伍波老师、邹晓玲老师的悉心指导与生活帮助，在此向他们表示由衷的感谢！

本论文部分研究工作在泸州北方化学工业有限公司完成，在此感谢李纯志高级工程师、王彦君高级工程师、董朝阳高级工程师、张华君高级工程师在球形发射药制备与测试方面提供的指导与帮助！

真诚地感谢师兄师姐师弟师妹们，感谢他们对我日常生活和实验中给予的热心帮助！还要感谢我的家人，衷心感谢他们对我学习上的支持和生活上无微不至的照顾！

参考文献

- [1] Cox C D, Liggett T. Spherical production of small particle nitrocellulose: US3671515[P], 1972-6-20.
- [2] Fung K F. High productivity spheroid nitrocellulose: US5144020[P], 1992-9-1.
- [3] Ohtate E, Higuchi A. Nitrocellulose composition and process for producing the same: US4460411[P], 1984-7-17.
- [4] 陈晓东, 胡国庆. 微流控器件中的多相流动[J]. 力学学报, 2015, 45(2): 55-110.
- [5] 林炳承. 微纳流控芯片实验室[M]. 科学出版社, 2015, 1-6.
- [6] Xu J, Xu X, Zhao H, et al. Microfluidic preparation of chitosan microspheres with enhanced adsorption performance of copper(II)[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 183(13): 201-210.
- [7] Zamoramora V, Velasco D, Hernández R, et al. Chitosan/agarose hydrogels: cooperative properties and microfluidic preparation[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(1): 348-355.
- [8] Wei X, Tian T, Jia S, et al. Target-responsive DNA hydrogel mediated “stop-flow” microfluidic paper-based analytic device for rapid, portable and visual detection of multiple targets[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(8): 4275-4282.
- [9] Pessi J, Santos H A, Miroshnyk I, et al. Microfluidics-assisted engineering of polymeric microcapsules with high encapsulation efficiency for protein drug delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2014, 472(1-2): 82-87.
- [10] Kong F, Zhang X, Hai M. Microfluidics fabrication of monodisperse biocompatible phospholipid vesicles for encapsulation and delivery of hydrophilic drug or active compound[J]. Langmuir, 2014, 30(13): 3905-3912.
- [11] Gao D, Wei H, Guo G S, et al. Microfluidic cell culture and metabolism detection with electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(13): 5679-5685.
- [12] Wang B L, Ghaderi A, Zhou H, et al. Microfluidic high-throughput culturing of single cells for selection based on extracellular metabolite production or consumption[J]. Nature Biotechnology, 2014, 32(5): 473-478.
- [13] 邵自强, 王文俊. 硝化纤维素结构与性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [14] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.

-
- [15] 蔺向阳著. 含能高分子材料球形化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014, 2-13.
- [16] Fredrich Olsen. Manufacture of smokeless powder. US2027114.1936-1-7.
- [17] John Joseph O`neill JR. Nitrocellulose particles. Great Britain, 893499. 1962-04-11.
- [18] Thomas F McDonnell, Ralph E coffee. Spherical rocket propellant casting granules and method of preparation. US3702272. 1972-11-07.
- [19] Kwan F Fung. High productivity spheroid nitrocellulose. US5144020. 1992-09-01.
- [20] George W Naufflett. Pelletized nitrocellulose (PNC) manufacture and long term storage. US7150855. 2006-12-19.
- [21] 李达, 刘少武, 刘波, 等. 改善单基发射药内弹道性能的途径研究[J]. 火炮发射与控制学报, 2015, 36(4): 13-18.
- [22] Wu Y, Luo Y, Ge Z. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders[J]. Propellants, explosives, pyrotechnics, 2015, 40(1): 67-73.
- [23] Wu Y, Ge Z, Luo Y. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer modified double-base spherical powders[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124(1): 107-115.
- [24] Zhang X, Weeks B L. Preparation of sub-micron nitrocellulose particles for improved combustion behavior[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268(3): 224-228.
- [25] 王萍, 张磊, 蔺向阳, 等. 溶剂浸析法制备硝化棉基微孔球形药[J]. 含能材料, 2015, 23(11): 1107-1110.
- [26] 肖正刚, 周伟良, 应三九, 等. 球扁药应用于大口径火炮高装填密度发射装药[J]. 火炸药学报, 1999, 22(4): 69-73.
- [27] 肖正刚, 施杰, 应三九, 等. 大弧厚深钝感球扁药的定容燃烧性能[J]. 弹道学报, 2000, 12(2): 10-13.
- [28] 肖正刚, 应三九, 徐复铭. 深钝感球扁药发射装药膛内实际燃烧规律[J]. 兵工学报, 2001, 22(2): 161-164.
- [29] 熊立斌, 应三九, 罗付生. 一种新型增燃球扁药的研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4):10-11.
- [30] 湖南省浏阳金生花炮有限公司. 环保发射药: 中国, CN201410750503.0 [P]. 2015-4-22.
- [31] 田新. 双基球形药在 9mm 手枪弹中的应用[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 33-35.
- [32] 单文刚, 孙铁刚, 张国东, 等. 硝化棉包覆催化剂球形药的制备工艺研究[J]. 含能材料, 1996, 4(2): 75-79.
-

-
- [33] 朱林, 欧江阳, 杨晓瑜, 等. 复合球形药对改性双基推进剂力学性能和燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 592-595.
- [34] 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.
- [35] 吴艳光, 罗运军, 葛震. GAP 改性单基球形药的热分解性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2013, 33(6): 653-656.
- [36] 蔺向阳, 王亚, 刘玉军, 等. 微气孔球形药的定容燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2011, 6: 10-20.
- [37] 蔺向阳, 刘玉军, 石上, 等. 微孔型无烟烟花发射药装药技术[J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2011, 35(4): 552-557.
- [38] 贾婷雨. 基于低等级 NC 的无烟烟花发射药制备及其装药技术研究[D]. 南京理工大学, 2014.
- [39] 王江, 刘英, 李小东, 等. 喷雾干燥法制备球形 RDX 的工艺优化[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 16-21.
- [40] 万雪杰, 郭效德, 欧阳刚, 等. AP 超细球形粒子的制备与表征[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 51-55.
- [41] Ji W, Li X D, Wang J Y, et al. Preparation and characterization of the solid spherical HMX/F2602 by the suspension spray-drying method[J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34 (4): 357-367.
- [42] Manz A, Graber N, Widmer H M. Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1990, 1(1-6): 244-248.
- [43] Harrison D J, Fluri K, Seiler K, et al. Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip[J]. Science, 1993, 261(5123): 895-897.
- [44] Anderson J R, Chiu D T, Wu H, et al. Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)[J]. Electrophoresis, 2000, 21(1): 27-40.
- [45] Groisman A, Enzelberger M, Quake S R. Microfluidic memory and control devices[J]. Science, 2003, 300(5621): 955-958.
- [46] Zhang J, Abell C. One-step fabrication of supramolecular microcapsules from microfluidic droplets[J]. Science, 2012, 335(6069): 690-694.
-

-
- [47] Wang J, He Y, Xia H, et al. Embellishment of microfluidic devices via femtosecond laser micronanofabrication for chip functionalization[J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(15): 1993-1996.
- [48] Liu X, Wang Q, Qin J, et al. A facile “liquid-molding” method to fabricate PDMS microdevices with 3-dimensional channel topography[J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(9): 1200-1205.
- [49] Okushima S, Nisisako T, Torii T, et al. Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices[J]. *Langmuir*, 2004(20): 9905-9908.
- [50] Martynova L, Locascio L E, Gaitan M, et al. Fabrication of plastic microfluid channels by imprinting methods[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(23): 4783-4789.
- [51] Elders J, Jansen H V, Elwenspoek M, et al. DEEMO: a new technology for the fabrication of microstructures[J]. *Proceedings. IEEE MEMS*, 1995: 238-243.
- [52] Fukuba T, Yamamoto T, Naganuma T, et al. Microfabricated flow-through device for DNA amplification-towards in situ gene analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1): 151-156.
- [53] Wu D, Luo Y, Zhou X, et al. Multilayer poly(vinyl alcohol)-adsorbed coating on poly(dimethylsiloxane) microfluidic chips for biopolymer separation[J]. *Electrophoresis*, 2005, 26(1): 211-218.
- [54] 戴忠鹏, 罗勇, 林炳承. 一种塑料芯片固化用组合模具[P]. CN03213340. 5. 2004.
- [55] McCormick R M, R J N, Alonsoamigo M G, et al. Microchannel electrophoretic separations of DNA in injection-molded plastic substrates[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(14): 2626-2630.
- [56] Roberts M A, Rossier J S, Bercier P, et al. UV laser machined polymer substrates for the development of microdiagnostic systems[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(11): 2035-2042.
- [57] 伊福廷, 吴坚武, 冼鼎昌. 微细加工新技术-LIGA 技术[J]. *微细加工技术*, 1993(4): 1-7.
- [58] And Y X, Whitesides G M. Soft Lithography[J]. *Materials Research*, 1998, 37(28): 153-184.
- [59] Qin D, Xia Y N, George M Whitesides. Soft lithography for micro- and nanoscale patterning[J]. *Nature Protocols*, 2010, 5(3): 491-494.
-

-
- [60] Zhou X M, Dai Z P, Liu X, et al. Modification of a poly (methyl methacrylate) injection-molded microchip and its use for high performance analysis of DNA[J]. *Journal of Separation Science*, 2005, 28(3): 225-233.
- [61] Unger M A, Chou H P, Thorsen T, et al. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography[J]. *Science*, 2000, 288(5463): 113-116.
- [62] 胡雪, 魏炜, 雷建都, 等. T 型微通道装置制备尺寸均一壳聚糖微球[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(1): 130-134.
- [63] Engl w, Backov R, Panizza P. Controlled production of emulsions and particles by milli—and microfluidic techniques[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13: 206-216.
- [64] Bouquey M, Serra C, Berton N, et al. Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structures polymer materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135: s93-s98.
- [65] Janhn A, Reiner J, Vreeland, et al. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10: 925-934.
- [66] 刘志鹏, 徐进良. T 型微流控芯片中的液滴形成[J]. *微纳电子技术*, 2007, 44(3): 137-141.
- [67] 张凯, 胡坪, 梁琼麟, 等. 微流控芯片中微液滴的操控及其应用[J]. *分析化学评述与进展*, 2008, 36(4): 556-562.
- [68] 任平伟, 褚良银. 制备单分散复乳的微流体装备技术[J]. *化工装备技术*, 2008, 29(1): 37-41.
- [69] Yang C H, Huang K S, Lin P W, et al. Using a cross-flow microfluidic chip and external crosslinking reaction for monodisperse TPP-chitosan microparticles [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2007, 124(2): 510-516.
- [70] Yang C H, Huang K S, Chang J Y. Manufacturing monodisperse chitosan microparticles containing ampicillin using a microchannel chip[J]. *Biomedical Microdevices*, 2007, 9(2): 253-259.
- [71] Zhang S, Yun J, Shen S, et al. Formation of solid lipid nanoparticles in a microchannel system with a cross-shaped junction[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(23): 5600-5605.
- [72] Yeh C H, Lin Y C. Using a cross-flow microfluidic chip for monodisperse UV-photopolymerized microparticles[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2009, 6(2): 277-283.
-

-
- [73] Baroud C N, Gallaire F, et al. Dynamics of microfluidic droplets[J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(10): 2032-2045.
- [74] Sugiura S, Nakajima M, Itou H, et al. Synthesis of polymeric microspheres with narrow size distributions employing microchannel emulsification[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22: 773-778.
- [75] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. Effect of channel structure on microchannel emulsification[J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5708-5712.
- [76] Sugiura S, Nakajima M, Seki M, et al. Prediction of droplet diameter for microchannel Emulsification [J]. *Langmuir*, 2002, 18(10): 3854-3859.
- [77] Xu J H, Li S W, Tan J, et al. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2006, 52, (9): 3005-3010.
- [78] Xu Q B, Michinao Hashimoto, Tram T. Dang, et al. Preparation of monodisperse biodegradable polymer microparticles using a microfluidic flow-focusing device for controlled drug delivery[J]. *Small*, 2009, 5(13):1575-1581.
- [79] 陈晓东, 胡国庆. 微流控器件中的多相流动. *力学进展*, 2015, 45: 201503.
- [80] Tice J D, Song H, Lyon A D, et al. Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers[J]. *Langmuir*, 2003(19): 9127-9133.
- [81] Garstecki P, Fuerstman M J, Stone H A, et al. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction|scaling and mechanism of break-up[J]. *Lab on a Chip*, 2006(6): 437-446.
- [82] Xu J, Luo G, Li S, et al. Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties[J]. *Lab on a Chip*, 2006(6): 131-136.
- [83] Xu J, Li S, Tan J, et al. Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2008(5): 711-717.
- [84] Nunes J, Tsai S, Wan J, et al. Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013(46): 114002.
-

-
- [85] Van Steijn V, Kreutzer M T, Kleijn C R. μ -PIV study of the formation of segmented flow in microfluidic T-junctions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007(62): 7505-7514.
- [86] Xu J H, Xu X M, Zhao H, et al. Microfluidic preparation of chitosan microspheres with enhanced adsorption performance of copper(II)[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013(183): 201-210.
- [87] Vanessa Zamora-Mora, Diego Velascob, Rebeca Hernández, et al. Chitosan/agarose hydrogels: cooperative properties and microfluidic preparation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014(111) 348-355.
- [88] Xu S, Nie Z, Seo M, et al. Generation of monodisperse particles by using microfluidics: control over size, shape, and composition[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(5): 734-738.
- [89] Nie Z, Xu S, Seo M, et al. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(22): 8058-8063.
- [90] Wang B, Shum H C, Weitz D A. Fabrication of monodisperse toroidal particles by polymer solidification in microfluidics[J]. *Chem Phys Chem*, 2009, 10(4): 641-664.
- [91] Utada A S, Lorenceau E, Link D R, et al. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device[J]. *Science*, 2005, 308(5721): 537-541.
- [92] Prasad N, Perumal J, Choi C-H, et al. Generation of monodisperse inorganic-organic Janus microspheres in a microfluidic device[J]. *Advanced Function Material*, 2010, 19(10): 1656-1662.
- [93] Wass'en S, Rondeau E, Sott K, et al. Microfluidic production of monodisperse biopolymer particles with reproducible morphology by kinetic control[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1): 20-27.
- [94] Shepherd R F, Conrad J C, Rhodes S K, et al. Microfluidic assembly of homogeneous and Janus colloid-filled hydrogel granules[J]. *Langmuir*, 2006, 22(21): 8618-8622.
- [95] 林炳承, 秦建华. 图解微流控芯片实验室[M]. 科学出版社, 2008.
- [96] Tice J D, Lyon A D, Ismagilov R F. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004(507): 73-77.
- [97] Xu J H, Li S W, Tan J, et al. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device[J]. *AIChE Journal*, 2006(52): 3005-3010.
-

- [98] Abate A, Poitzsch A, Hwang Y, et al. Impact of inlet channel geometry on microfluidic drop formation[J]. *Physical Review E*, 2009(80): 026310.

攻读硕士论文期间发表的论文和科研成果

1. 刘换敏, 李兆乾, 王彦君, 等. 微流控技术制备球形发射药[J], 含能材料. (已接收)