

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-10

APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解性能及燃烧性能

李曼曼, 徐明辉, 郭志罡, 岳春晖, 王琼林, 杨伟涛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为探究新型含能光固化黏结剂端丙烯酸酯基聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(APNIMMO)对 RDX 基光固化发射药热分解性能和燃烧性能的影响,设计并利用 3D 打印制备了一种高能 APNIMMO/RDX 发射药样品,采用差示扫描量热仪(DSC)和热分析红外气质联用仪(TG-DSC-FTIR-GC)研究了 APNIMMO/RDX 光固化发射药的热分解过程和相关分解动力学参数,并通过密闭爆发器研究了 APNIMMO/RDX 光固化发射药的燃烧性能。结果表明:APNIMMO/RDX 光固化发射药的热失重分为两个主要阶段,热失重和气体产物逸出主要集中在第 I 阶段(158.9~234.3 °C),此阶段 APNIMMO/RDX 的热分解起始于 APNIMMO 的分解,并促进 RDX 的熔融分解,导致 RDX 分解提前,这也导致了 APNIMMO/RDX 的临界爆炸温度(T_{pe})要低于纯 RDX;第 II 阶段(234.3 °C 至测试结束温度)表现为既无放热也无吸热的“热中性”状态,这一阶段主要是 APNIMMO 侧链硝酸酯基完全分解后主链的缓慢分解。燃烧性能结果表明 APNIMMO/RDX 发射药燃速系数较低,压力指数偏高,中止燃烧试验样品表面存在大量孔穴,分析认为在 APNIMMO/RDX 发射药体系中,由于 RDX 含量较多,且在高压下 RDX 的燃速比 APNIMMO 黏结剂要大,两者间燃速的差异导致燃烧产生的热量和压力沿着形成的孔穴深入整个发射药内部,该过程受压力影响较大,因此压力指数偏高。

关键词: 端丙烯酸酯基聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(APNIMMO);光固化黏结剂;发射药;热分解性能;燃烧性能

中图分类号: TQ562

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025033

0 引言

发射药作为身管武器的发射能源,是推动身管武器装备创新发展的关键^[1]。常规发射药受到配方设计、制备工艺、装药结构等多方面的限制,存在装药能量密度偏低、燃烧渐增性有待提高、发射药爆温偏高等问题^[2],现已成为遏制发射药装药向远射程、高威力发展的“瓶颈”^[3-5]。

3D 打印技术是一种通过计算机软件及数控系统控制,可以实现智能化、柔性化生产的新兴技术。光固化材料可以在紫外光照射下发生高速聚合反应形成固态材料^[8-9]。光固化 3D 打印技术是指将光固化材料与 3D 打印技术结合的一种高精度、高效率的制造技术,将光固化 3D 打印技术应用于发射药制造中,能够

摆脱成型模具的限制,实现三维复杂结构发射药的制造^[7],不仅可以提高装填密度,节省装填时间,还可以通过不规则外形规划、内部结构设计等技术途径大幅提升发射药装药的燃烧渐增性^[10-12]。

美国国防部利用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基光固化黏结剂预聚物实现了光固化发射药的制备,满足发射药和点火药同时打印的工艺要求^[13]。荷兰 TNO 研究中心采用立体光固化成型技术(SLA),设计质量分数为 50% 环三亚甲基三硝胺(RDX)、24% 含能增塑剂、24% 的丙烯酸酯类组成的光固化发射药的打印配方,火药力计算值为 $870 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,TNO 继续对发射药的打印配方进行调整,采用 RDX 的质量分数为 70%、含能增塑剂 10%、光敏树脂 20% 的发射药配方,发射药样品的火药力计算值达到 $1032 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,该配方已实现挤出式 3D 打印^[14]。在国内研究方面,高宇晨等^[15]利用挤出 3D 打印制备了环氧丙烯酸树脂(EA)/CL-20 光固化复合体系发射药并对其热分解性能进行了研究,李曼曼等^[16]通过 SLA 打印制备 APNIMMO/CL-20 发射药,并分析其热稳定性和分解动力学参数,认为

收稿日期: 2025-02-22; 修回日期: 2025-03-20

网络出版日期: 2025-04-03

作者简介: 李曼曼(1989-),女,助理研究员,主要从事小口径发射药装药研究。e-mail: limanman138088@163.com

通信联系人: 王琼林(1966-),男,研究员,主要从事发射药装药研究。e-mail: Wangqionglin369@126.com

引用本文: 李曼曼,徐明辉,郭志罡,等. APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解性能及燃烧性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025033.

LI Man-man, XU Ming-hui, GUO Zhi-gang, et al. Thermal Decomposition and Combustion Performance of APNIMMO/RDX Photocurable Gun Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025033.

APNIMMO/CL-20 光固化发射药的热分解分为两阶段,同样证实了CL-20 晶体结构破坏是由—N—NO₂—键断裂开始的,并促进第 I 阶段加速分解。王沫茹等^[17]采用双基发射药挤出式 3D 打印工艺,通过螺杆挤出式发射药 3D 打印机打印出方形、车轮形、星孔形和花边七孔双基发射药,突破了异形发射药打印技术。

光固化发射药 3D 打印成型工艺对光固化发射药配方有特殊要求,限制了光固化黏结剂原料的选择范围。常用非含能光固化反应材料,不仅降低光固化发射药配方的总能量,并且导致腔内燃烧不完全而出现残渣。聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)是硝酸酯类含能粘合剂,具有热稳定良好、黏度低、玻璃化转变温度低、与常用增塑剂相容性较好、力学性能优异等优点,PNIMMO 含能粘合剂结构中含有大量—NO₂—,利用丙烯酸酯对 PNIMMO 端基改性,使其由端羟基转变为端丙烯酸酯基,形成端丙烯酸酯基聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(APNIMMO),在满足光固化成型要求的同时,可以在固体含量不变的前提下,提高发射药火药力 100 J·g⁻¹以上^[18]。

目前已报道文献基本围绕双基发射药、CL-20 基光固化发射药开展 3D 打印试验及性能研究,关于 APNIMMO/RDX 体系的光固化发射药尚未见报道,因此本研究选择 APNIMMO 为光固化黏结剂预聚物,选择 RDX 为高能固体填料设计了 APNIMMO/RDX 光固化发射药配方,分析含能光固化发射药与常规发射药分解过程及燃烧过程的差别,揭示光固化发射药分解历程,并进一步探究新型含能光固化黏结剂和新型制备工艺对光固化发射药热分解性能和燃烧性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料及试剂: APNIMMO 为实验室自制,分子量 3000;单官能度活性稀释剂 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、三官能度活性稀释剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)以及光引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO-L)均由德国良制化学集团提供;RDX(5类)由甘肃银光化学有限公司提供。APNIMMO、EOEOEA、TMPTA、TPO-L 的质量比为 15:5:4:1。

仪器与设备:挤出式 3D 打印机,自制;立式捏合机,容积 1 L;热分析红外气质联用技术(TG-DSC-FTIR-GC),珀金埃尔默公司 STA8000-Spectrum 3-Clarus690

SQ8C;差示扫描量热技术(DSC),德国耐驰公司 204HP Phoenix;TG-DSC-FTIR-MS 联用,Perkin Elmer 公司 STA8000-Spectrum 3-Clarus690SQ8C。

1.2 样品制备

利用发射药能量矩阵 EMATRIX 模型分析对 RDX 含量为 60%、70%、75% 的光固化发射药配方进行能量特性参数计算,设定计算精度为 10⁻⁷ mol·kg⁻¹,燃烧环境压力为 300.00 MPa,能量特性参数计算结果如表 1 所示。随着 RDX 含量的增加,发射药的火药力、爆温、爆热等参数逐渐增加,通过对固体含量与火药力的拟合发现,RDX 含量为 75% 时,火药力达到 1166 J·g⁻¹,与德国 JA2 配方火药力相当^[19]。

表 1 APNIMMO/RDX 光固化发射药配方能量特性参数

Table 1 Energy performance parameter of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant

APNIMMO / %	RDX / %	<i>f</i> / J·g ⁻¹	<i>T_v</i> / K	<i>Q_v</i> / J·g ⁻¹	specific volume / L·kg ⁻¹
40	60	955	2105	2625	1221
30	70	1143	2708	3515	1137
25	75	1166	2837	3664	1107

将配方中所有原材料依次置于立式捏合机中真空混合搅拌 30 min,将配好的打印物料装入料筒内并安装于挤出式 3D 打印机料筒中。选用打印针径为 1.25 mm,设置回抽距离为 5 mm,回抽速度为 5 mm·s⁻¹,回抽后再补偿长度 5 mm,末端滑行距离 7 cm,层高设为 1 mm,打印速度为 360 mm·min⁻¹,活塞下移速度为 0.5 mm·min⁻¹,激光功率选用 200 mW。根据设置模型、打印参数,打印物料在二维成型平台上逐层沉积线条,并在紫外光的作用下发生光固化反应,每打印完一层挤出头上移一个层高,层层堆积形成三维样件沉积在打印平台上。挤出式 3D 打印过程示意图如图 1 所示。

1.3 表征与测试

1.3.1 差示扫描量热技术

采用 DSC 测试 APNIMMO/RDX 光固化发射药的热分解温度,DSC 测试条件为:环境温度为 20 °C;氮气气氛,流速为 50 mL·min⁻¹;测试温度范围为 30~350 °C;试样量为 (1.0±0.2)mg,铝坩埚加盖穿孔;测试压力为 0.1 MPa。升温速率分别为 2.5、5、10、20 °C·min⁻¹。

采用 TG-DSC-FTIR-MS 分析 APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解产物,将约 2 mg 的测试样品粉末从

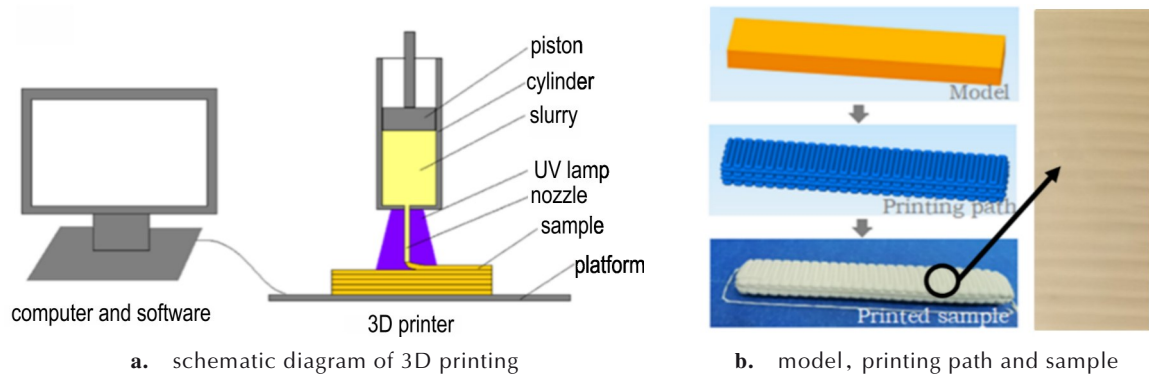


图1 挤出式3D打印模型与测试样品

Fig.1 3D printing model and printed samples

50 °C加热至400 °C,升温速率为5 °C·min⁻¹。DSC/TG产生的挥发性产物通过质谱(MS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行在线分析。

1.3.2 热分解动力学参数处理方法

本研究选用KAS法对光固化发射药多步分解过程进行动力学分析,通过曲线进行拟合,得到反应活化能(E_a)与指前因子(A)等热分解动力学参数,具体计算方式如公式(1)和公式(2)所示^[20]:

$$\alpha_{T_a} = \frac{\int_{T_i}^{T_a} r(T) dT}{\int_{T_i}^{T_c} r(T) dT} \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = \text{Const} - 1.0008 \frac{E_a}{RT_{\alpha}} \quad (2)$$

式中, α 是转化率,%; T_a 是转化率为 α 时的样品温度,°C; β_i 为升温速率,°C·min⁻¹; T 为热力学温度,K; E_a 表示转化率为 α 对应的温度 T_a 时的活化能;由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right)$ 对 $\frac{1000}{T_{\alpha}}$ 进行拟合,通过直线的斜率计算得到活化能 E_a 。

1.3.3 密闭爆发器测试

制备填充率为100%、尺寸为5 mm×10 mm×50 mm的片状APNIMMO/RDX光固化发射药,采用密闭爆发器对光固化发射药的燃烧性能进行测试,密闭爆发器容积为106 mL,点火药及药量为1.1 g硝化棉,装填密度为0.12和0.2 g·cm⁻³。

对 $P-t$ 曲线进行处理得到 $dP/dt-t$ 曲线,为获得APNIMMO/RDX光固化发射药的燃速系数和压力指数,并通过 $P-t$ 曲线及其形状函数,可以获得其表观燃速与压力的关系:

$$u = u_1 p^n \quad (3)$$

式中, u 是燃速,cm·s⁻¹; u_1 是燃速系数,cm·s⁻¹·MPa⁻ⁿ; p 为压力,MPa; n 为压力指数。

1.3.4 中止燃烧实验分析

采用半密闭爆发器对APNIMMO/RDX光固化发射药的中止燃烧情况分析,半密闭爆发器本体容积为140 cm³,点火药为1.1 g硝化棉,挡片厚度0.8 mm,泄压压力约为30 MPa。将收集到的残药利用QUANTA FEG 250型扫描电镜(SEM)观察样品熄火表面情况。

2 结果与讨论

2.1 APNIMMO/RDX光固化发射药热分解性能

APNIMMO/RDX光固化发射药的热分解TG-DSC曲线如图2所示。从图中可以看出,APNIMMO/RDX的热失重分为两个主要阶段:第I阶段为158.9~234.3 °C,失重率65.7%,该阶段存在一个峰温为196.8 °C的吸热峰以及峰温为216.5 °C的较大放热峰,放热量为88.01 J·g⁻¹,可见该阶段是APNIMMO/RDX分解的主

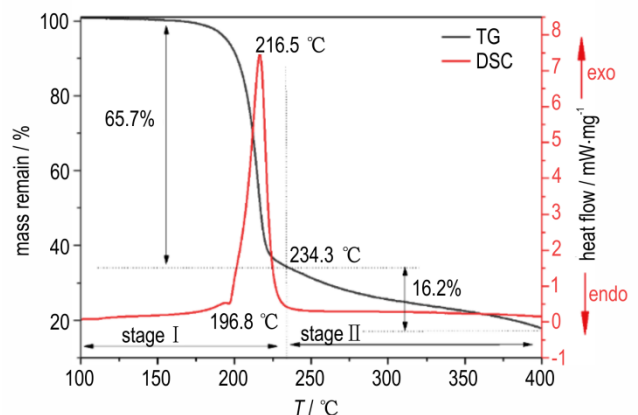


图2 APNIMMO/RDX光固化发射药的TG-DSC曲线

Fig.2 TG-DSC curves of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant

要阶段。而第Ⅱ阶段温度范围为234.3℃至测试结束,这一阶段APNIMMO侧链硝酸酯基完全分解后主链开始缓慢分解,生成稳定的多聚芳香类化合物,固态残渣吸热升华造成16.2%的质量热失重,但由于吹扫气体带走大部分气体产物削弱了气体产物与主链结构之间的氧化还原反应减少放热量,因此在DSC曲线中呈现既无放热也无吸热的“热中性”状态。

为进一步了解APNIMMO/RDX体系中各组分的相互影响,图3展示了APNIMMO/RDX、APNIMMO和纯RDX的DSC曲线。从图中可以看出,APNIMMO的分解起始温度、峰温较RDX早,这就会导致APNIMMO/RDX体系中的APNIMMO分解放出热量不能及时传递出去,APNIMMO对RDX的包裹以及其分解产物导致体系内RDX分解加速,热量堆积导致APNIMMO/RDX体系中RDX熔融吸热峰温、放热峰温分别提前5.3℃和18.3℃。

通过TG-DSC-FTIR-MS联用技术获得APNIMMO/RDX热分解过程中分解气体的MS和FTIR谱图。图4为

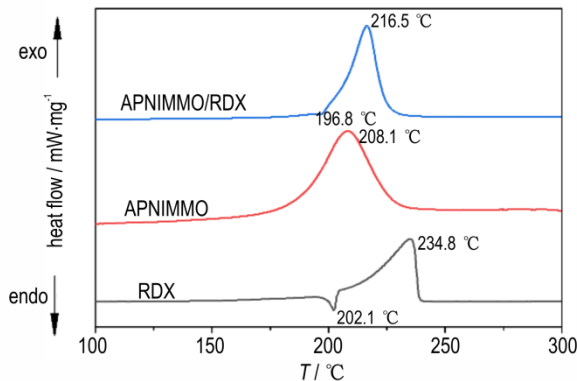


图3 APNIMMO/RDX、APNIMMO、RDX的DSC曲线
Fig.3 DSC curves of APNIMMO/RDX, APNIMMO and RDX

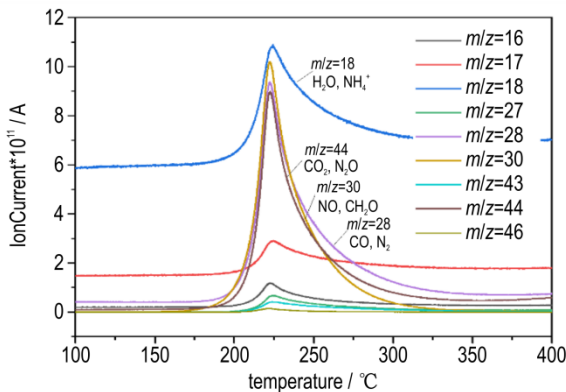


图4 APNIMMO/RDX光固化发射药热分解气体产物质谱图
Fig.4 Mass spectrum of APNIMMO/RDX thermal decomposition product

APNIMMO/RDX热分解气体产物随温度变化质谱图,表2为对应温度下的质荷比、起始温度($T_o \sim T_e$)和最大强度温度(T_p)以及可能的气体产物。如图4所示,APNIMMO/RDX主要的气体产物的质荷比(m/z)为18(H_2O, NH_4^+), 28(CO, N_2), 30(NO, CH_2O)和44(CO_2, N_2O)。对比图2中TG与图4中MS曲线可以发现APNIMMO/RDX热分解产生的气体产物主要在热分解的第Ⅰ阶段逸出,在第Ⅱ阶段仅有少量逸出。APNIMMO/RDX的分解起始为APNIMMO侧链上一O—NO₂断裂产生NO₂,侧链上CH₂O具有高反应活性,更易形成更加稳定的叔碳基团,然后在侧链产生CH₂O,而NO₂又参与CH₂O等的氧化还原反应,产生了HCN和HCNO等产物。但在FTIR光谱中未发现NO₂(~1600 cm⁻¹), N₂O、NO和CH₂O在180.1℃时生成,在201℃时消失,结合TG、DSC、MS和FTIR结果,可以认为APNIMMO/RDX热分解可能存在几个瞬间反应。

表2 APNIMMO/RDX光固化发射药气体产物荷质比、气体产物及热分解温度区间

Table 2 Nucleo-cytoplasmic ratio, possible product and temperature range of APNIMMO/RDX gaseous product

m/z	gas products	APNIMMO/RDX	
		$T_o \sim T_e$ (°C)	T_p (°C)
16	CH ₄ , NH ₂ ⁺	172.2~235.6	222.7
17	NH ₃ , OH ⁺	175.6~252.1	224.6
18	H ₂ O, NH ₄ ⁺	179.1~307.6	224.3
27	HCN, C ₂ H ₃ ⁺	176.4~263.5	224.7
28	CO, N ₂	174.1~335.4	222.4
30	NO, CH ₂ O	160.4~293.5	222.6
43	HNCO	188.1~248.6	223.7
44	CO ₂ , N ₂ O	173.6~325.4	222.6
46	NO ₂ , C ₂ H ₆ O, HCOOH	202.1~356.6	221.1

图5为APNIMMO/RDX热分解气体产物的3D红外光谱图,对热分解气体的成分及产生过程进一步深入研究,图6为APNIMMO/RDX光固化发射药热分解气体产物FTIR。在175℃首先检测出与APNIMMO类似的红外谱图,其中主要产物为N₂O(2238 cm⁻¹)和CO(2103 cm⁻¹),在200℃时,除2238 cm⁻¹和2103 cm⁻¹处峰值增加外,明显的差别在于出现了2800 cm⁻¹和1230~1320 cm⁻¹之间的吸收峰,2800 cm⁻¹处吸收峰可能是醛基的C—H伸缩振动产生的^[5], 1230~1320 cm⁻¹之间可能是C—O、N—H、C—N等吸收峰。结合TG、DSC、MS和FTIR结果,可以认为APNIMMO/RDX热

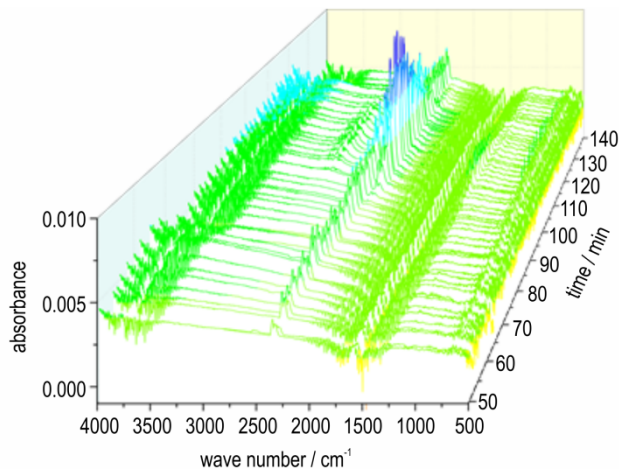


图5 APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解气体产物3D红外光谱图

Fig. 5 3D infrared spectrum of APNIMMO/RDX gaseous product

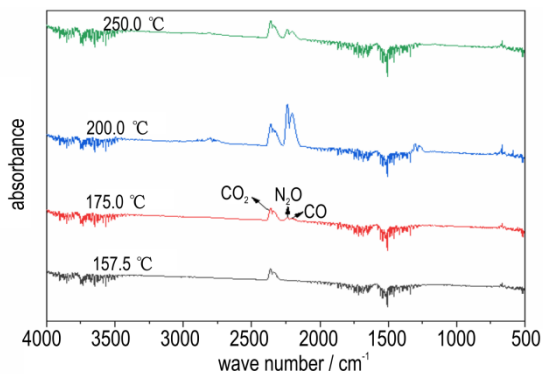


图6 APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解气体产物FTIR图

Fig.6 FTIR spectrum of APNIMMO/RDX gaseous product

分解起始于光固化黏结剂的分解产生 CH_2O 、 NO 等气体,随后为RDX的放热分解,并且逸出多余的 N_2O 。由于体系各组分相互裹挟而滞留的初始分解产物间的相互作用,尤其是大量滞留的氮氧化物的催化作用,使RDX的分解温度提前,而RDX的初始分解产物中的氮氧化物又迅速对混合物的残余部分产生氧化作用,这种相互间的协同效应促使APNIMMO/RDX的分解速率增大。

2.2 APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解动力学参数

为进一步分析光固化黏结剂对APNIMMO/RDX热分解性能的影响,对APNIMMO/RDX在 $2.5, 5, 10, 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下开展DSC热分解测试,结果如表3所示。由表3可见,随着升温速率的增加,APNIMMO/RDX的放热峰峰温逐渐由 $209.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加至 $224.8 \text{ }^\circ\text{C}$,而放热量也由 $70.28 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $464.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见在较高升温速率下,分解产物之间相互促进,反应更加

充分,分解放热量更大。在图7中发现当升温速率提高到 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,分解反应加速,分解峰比较尖锐,峰温跨度较小。表明在升温速率较快时,特别是与光固化黏结剂结合的情况下,分解放热会在样品内部快速积聚且分解产物难以逸出,导致放热反应更快速、强烈。

表3 APNIMMO/RDX 光固化发射药热分解结果

Table 3 Thermal decomposition characteristic parameters of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant

sample	heating rate / $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	decomposition feature point			
		T_0 / $^\circ\text{C}$	T_p / $^\circ\text{C}$	T_c / $^\circ\text{C}$	ΔH / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
APNIMMO/RDX	2.5	196.5	209.7	216.9	70.28
	5	201.2	218.2	227.6	133.58
	10	219.7	220.7	230.2	294.83
	20	222.6	224.8	236.5	464.84

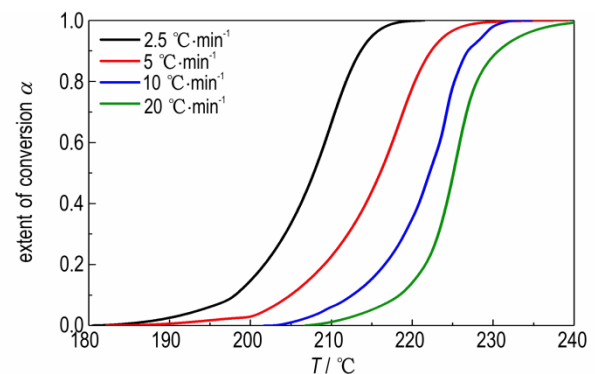


图7 APNIMMO/RDX 光固化发射药转化率随温度的变化曲线

Fig.7 Conversion extent with temperature of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant

基于DSC曲线数据,采集不同升温速率下同转化率对应的温度进行处理,结果见图7。APNIMMO/RDX与纯RDX各个反应阶段的活化能 E_a 及指前因子 $\ln A_0$ 的计算结果列于表4,并将活化能随转化率的变化规律绘制于图8。由图8可见,RDX的活化能随转化率增加有一定程度降低,APNIMMO/RDX发射药的分解活化能在低转化率($\alpha=0.23$)时要低于纯RDX的分解活化能,而随着转化率的增加APNIMMO/RDX样品的分解活化能超过RDX,同时根据临界爆炸温度(T_{pe})计算方法分别对APNIMMO/RDX和RDX进行计算^[12],APNIMMO/RDX的 T_{pe} 为 $205.65 \text{ }^\circ\text{C}$,而RDX的 T_{pe} 为 $241.11 \text{ }^\circ\text{C}$,由于APNIMMO分解产物对RDX催化分解的作用,导致APNIMMO/RDX在转化率较低时的活化能以及 T_{pe} 较纯RDX低,这与热分解行为分析所得结论一致。

表 4 APNIMMO/RDX 光固化发射药与 RDX 的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant and RDX

α	APNIMMO/RDX			RDX		
	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A_\alpha$	r	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A_\alpha$	r
0.1	189.35	42.29	0.9987	251.46	68.82	0.9968
0.2	194.01	42.32	0.9987	205.96	56.74	0.9980
0.3	205.75	42.37	0.9924	181.51	50.38	0.9965
0.4	215.47	42.41	0.9917	174.91	48.29	0.9952
0.5	224.77	42.46	0.9880	170.85	47.11	0.9951
0.6	225.71	42.47	0.9931	166.72	45.89	0.9963
0.7	238.59	42.52	0.9809	162.18	46.58	0.9962
0.8	247.45	42.56	0.9721	158.31	44.26	0.9960
0.9	230.97	42.49	0.9864	251.46	42.97	0.9959
mean	219.11	42.43	-	180.59	50.12	-

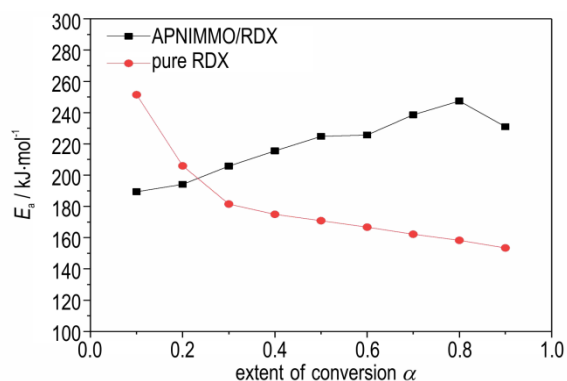
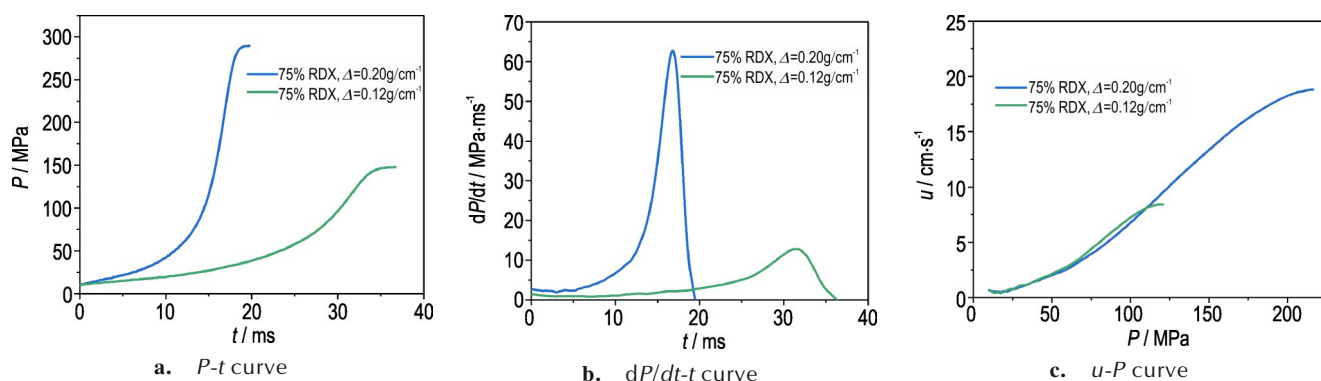


图 8 APNIMMO/RDX 光固化发射药活化能随转化率的变化曲线

Fig. 8 E_a of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant over conversion extent

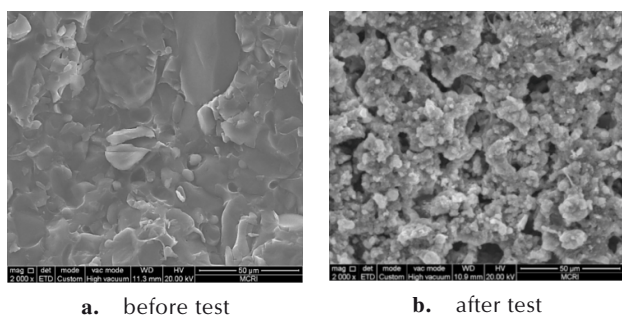
2.3 APNIMMO/RDX 光固化发射药燃烧性能

图 9 依次为片状 APNIMMO/RDX 光固化发射药的 $P-t$ 、 $dP/dt-t$ 、 $u-P$ 曲线。由 $P-t$ 曲线可以看出, 装填密

图 9 APNIMMO/RDX 光固化发射药的 $P-t$ 、 $dP/dt-t$ 和 $u-P$ 曲线Fig. 9 $P-t$, $dP/dt-t$ and $u-P$ curves of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant

度为 $0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, APNIMMO/RDX 发射药燃烧时间为 19.74 ms , 最大压力为 289.69 MPa ; 装填密度为 $0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 燃烧时间为 36.53 ms , 最大压力为 147.82 MPa 。光固化发射药的 $dP/dt-t$ 曲线同样反映出装填密度为 $0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时 APNIMMO/RDX 样品达到最大 dP/dt 的时间为 16.74 ms , 最大 dP/dt 值为 $63.64 \text{ MPa}\cdot\text{ms}^{-1}$, 装填密度为 $0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, APNIMMO/RDX 样品达到最大 dP/dt 的时间为 31.34 ms , 最大 dP/dt 值为 $12.79 \text{ MPa}\cdot\text{ms}^{-1}$ 。在密闭爆发器中, 发射药表面凝聚相的温度梯度以及凝聚相上方气相区的温度梯度增加, 气相反对凝聚相的热反馈加强, 燃烧速度随着压强的升高而增加。在不同装填密度下的 $u-P$ 曲线在低压段基本一致, 利用公式 $u=u_1 p^n$ 对 $u-p$ 曲线对 $0.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 装填密度时测定的 $u-P$ 曲线进行拟合得到燃速系数 u_1 和压力指数 n , 分析得知 APNIMMO/RDX 发射药存在压力转折点, 在 $25\sim 100 \text{ MPa}$ 区间, u_1 为 $2.94\times 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, n 为 1.67 ; 在 $100 \text{ MPa}\sim P_m$ 区间, u_1 为 $1.30\times 10^{-1} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, n 为 1.37 。对比高能硝酸类发射药 RGD7 在常温下燃速压力指数 1.013 以及燃速系数 $0.676 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, APNIMMO/RDX 光固化发射药燃速压力指数要偏高, 且燃速系数偏低。

中止燃烧实验是在半密闭爆发器中通过压力突降导致发射药熄火, 提取未燃尽样品进行燃烧表面观察, 结果见图 10。中止燃烧后残药的 SEM 照片显示样品燃烧表面出现大量的孔穴, 与其他高固含量发射药 (如 EPT 基发射药) 的燃烧情况相似^[21], 在 APNIMMO/RDX 发射药体系中, RDX 含量较多, 且在高压下 RDX 的燃速比 APNIMMO 黏结剂要大, 随着压力的增大, 两者间燃速的差异更趋明显, 在燃烧表面形成大量“孔穴”, 热量和压力沿着孔穴深入整个发射药内部进入发



a. before test

b. after test

图 10 APNIMMO/RDX 光固化发射药中止燃烧实验 SEM 图

Fig. 10 SEM diagram of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant aborting combustion experiment

射药燃烧后期;另外,RDX 的氧平衡较低,削弱了黏结剂的分解速率,增加了黏结剂和固体填料之间燃速的差异,RDX 基本完全分解后黏结剂骨架进行热分解,在分解气体的作用下,样品表面进一步破裂、分解,发生孔穴燃烧,燃烧表面积增加,燃烧速率加快,导致压力指数偏高。

3 结论

通过 3D 打印技术制备片状 APNIMMO/RDX 光固化发射药,并对其开展热分解性能和燃烧性能研究,APNIMMO 作为含能光固化黏结剂预聚物在满足光固化制备成型要求的同时,有利于提高配方的能量性能。

(1)APNIMMO/RDX 光固化发射药的热分解分为两个阶段,其中能量释放和分解气体产物主要集中在第 I 阶段,第 II 阶段基本呈现“热中性”状态,APNIMMO 侧链上的硝酸酯基首先分解为 RDX 熔融分解提供能量,增加 RDX 的分解速率。结合气体产物质谱结果分析认为 APNIMMO 分解中存在瞬间反应,随后为 RDX 的放热分解,气体产物裹挟的协同效应促使 APNIMMO/RDX 的快速分解。

(2)APNIMMO/RDX 光固化发射药分解动力学参数分析结果表明,APNIMMO/RDX 发射药的分解活化能在低转化率($\alpha=0.23$)时要低于纯 RDX 的分解活化能,光固化黏结剂的分解产物有自催化作用,因此随着转化率的增加 APNIMMO/RDX 样品的分解活化能超过 RDX,这与热分解行为分析所得结论一致。

(3)APNIMMO/RDX 发射药存在压力转折点,燃速系数偏低,压力指数大于 1,APNIMMO/RDX 光固化发射药中的 RDX 在发射药燃烧表面熔融、分解,APNIMMO/RDX 光固化发射药在燃烧表面深处仍有孔隙。

参考文献:

- [1] IHNEN A C, PETROCK A M, CHOU Tao, et al. Organic nanocomposite structure tailored by controlling droplet coalescence during inkjet printing[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4691-9.
- [2] SIMARPREET K, RAJEEV G, BHUPINDER K, et al. Stereolithography (SLA) 3D printing technology in microneedles[J]. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 2021, 74(15): 8862-8873.
- [3] OKOVYTTY S, KHOLOD Y, QASIM M, et al. The Mechanism of unimolecular decomposition of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane. a computational DFT study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(12): 2964-2970.
- [4] RAHMANI D, OZCAN D, TASOGLU S. Learning-enabled optimization of extrusion-based 3D printing[J]. *Methods (San Diego, Calif.)*, 2022, 206(54):2634-2641.
- [5] HUSSEIN A K, ZEMAN S, ELBEIH A. Thermo-analytical study of glycidyl azide polymer and its effect on different cyclic nitramines[J]. *Thermochemica Acta*, 2018, 660: 110-123.
- [6] SOO A, ALI S, SHON H. 3D printing for membrane desalination: Challenges and future prospects[J]. *Desalination*, 2021, 520(3):36-46.
- [7] TIMOSHENKO M, BALABANOV S, SYCHEV M, et al. Application of thermoplastic elastomer for 3D printing by fused deposition modeling (FDM) [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, 47(5): 9214-9223.
- [8] TREVOR J F, ALLISON K, STEVEN F, et al. Additive manufacturing of multifunctional reactive materials[J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 17(2):1476-1486.
- [9] MURRAY A, ISIK T, ORTALAN V, et al. Two-component additive manufacturing of nanothermite structures via reactive inkjet printing[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(18): 789-795.
- [10] 凡文蕊, 熊鹏, 宋育芳, 等. 直写打印硝化棉基内嵌多方孔发射药及其性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(9): 903-910.
FAN Wen-rui, XIONG Peng, SONG Yu-fang, et al. Direct ink writing and properties of nitrocellulose-based gun propellants embedded with multi-cubic pores[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9): 903-910.
- [11] JEFFREY F, IBRAHIM E, STEVEN F, et al. *Methods and apparatus for 3d printing of highly viscous materials* [P]. US, 2021046701, 2021-02-18.
- [12] 金茂静, 耶金, 曾见有, 等. 介孔碳纳米球/RDX 主客体含能复合材料的制备及热分解性能[J]. *含能材料*, 2023, 31(1): 18-25.
JIN Wu-jing, YE Jin, ZENG Jian-you, et al. Preparation and thermal decomposition properties of mesoporous carbon nanospheres RDX host-guest energetic composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(1):18-25.
- [13] STRAATHOF M, DRIEL C, LINGEN J, et al. Development of propellant compositions for vat photopolymerization additive manufacturing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(1): 121-129.
- [14] ZHANG Ji-chi, HE Kuai, ZHANG Da-wei, et al. Three-dimensional printing of energetic materials: A review [J]. *Energetic Materials Frontiers*. 2022, 3(2): 97-108.
- [15] GAO Yu-chen, LI Man-man, YANG Wei-tao, et al. Thermal

- decomposition performance of CL-20-based ultraviolet curing propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(5): e202100335.
- [16] LI Man-man, GAO Yu-chen, HU Rui, et al. Thermal study of APNIMMO/CL-20 based propellants fabricated by 3D printing [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 706: 179072.
- [17] 王沫茹,周拥荣,金国瑞,等.双基发射药挤出式3D打印技术[J].含能材料,2022,30(9):897-902.
WANG Mo-ru, ZHOU Yong-rong, JIN Guo-rui, et al. Extrusion 3D printing technology of double base gun propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(9): 897-902.
- [18] 程万里,高鹏,吕春玲,等.RDX含量对改性双基推进剂热安全特性的影响[J].含能材料,2023,31(10):1026-1034.
CHENG Wan-li, GAO Peng, LV Chun-ling, et al. Effect of RDX content on thermal safety of modified double base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 1026-1034.
- [19] ALLISON K, WHITNEY A, TREVOR J, et al. Selectively-deposited energetic materials: A feasibility study of the piezoelectric inkjet printing of nanothermites [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22(3): 698-703.
- [20] YAN Qi-long, ZEMAN S, SÁNCHEZ JIMÉNEZ P E, et al. The mitigation effect of synthetic polymers on initiation reactivity of CL-20: physical models and chemical pathways of thermolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118(40): 22881-95.
- [21] 赵晓梅,张玉成,严文荣,等.ETPE发射药的热分解特性与燃烧机理[J].火炸药学报,2010,33(3):68-71.
ZHAO Xiao-mei, ZHANG Yu-cheng, YAN Wen-rong, et al. The thermal decomposition characteristics and combustion mechanism of ETPE gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 68-71.

Thermal Decomposition and Combustion Performance of APNIMMO/RDX Photocurable Gun Propellant

LI Man-man, XU Ming-hui, GUO Zhi-gang, YUE Chun-hui, WANG Qiong-lin, YANG Wei-tao

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to investigate the effects of a new energetic photocurable binder terminal acrylate based poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane) (APNIMMO), on the thermal decomposition and combustion properties of RDX-based photocurable gun propellants, a high-energy APNIMMO/RDX gun propellant sample was designed and fabricated by 3D printing. The thermal decomposition process and related kinetic parameters of the APNIMMO/RDX photocurable gun propellant were studied using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-differential scanning calorimetry-Fourier transform infrared spectroscopy-gas chromatography (TG-DSC-FTIR-GC). The combustion performance of the APNIMMO/RDX photocurable gun propellant was evaluated using a closed bomb tester. The results indicate that the thermal weight loss of the APNIMMO/RDX photocurable gun propellant occurs in two main stages. Thermogravimetry and gas product escape mainly focus on the first stage (158.9–234.3 °C), In this stage, the thermal decomposition of APNIMMO/RDX begins with the exothermic decomposition of APNIMMO, promoting the melting and decomposition of RDX. This causes RDX to decompose earlier, leading to a lower critical explosion temperature (T_{pe}) for APNIMMO/RDX compared to pure RDX. The second stage (234.3 °C to the end of the test) presents a “thermal neutral” state with neither exothermic nor endothermic behavior, mainly attributed to the slow decomposition of the APNIMMO backbone after the complete decomposition of its side-chain nitrate ester groups. The results of combustion performance show that the burning rate coefficient of APNIMMO/RDX propellant is low, the pressure index is high, and there are a large number of holes on the surface of the sample of the aborting combustion test. The analysis shows that in the APNIMMO/RDX propellant system, the burning rate of RDX is higher than that of APNIMMO binder under high pressure due to the large content of RDX. The difference in burning rate between the two causes the heat and pressure generated by combustion to penetrate into the entire propellant along the formed holes, and the process is greatly affected by pressure, so the pressure index is high.

Key words: APNIMMO (Terminal acrylate-based poly 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane); photocurable binder; gun propellant; thermal decomposition; combustion properties

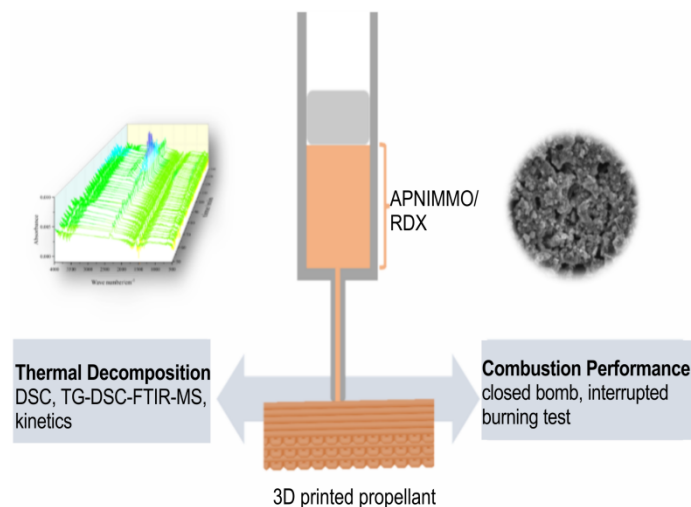
CLC number: TQ562

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025033

(责编:高毅)

图文摘要:



This study combines photocurable forming technology and 3D printing for gun propellant preparation. Using APNIMMO (Terminal acrylate-based poly 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane) as a photocurable binder pre-polymer, RDX was selected as the solid filler, an APNIMMO/RDX photocurable gun propellant was designed and fabricated via 3D printing. The thermal decomposition behavior and combustion characteristics of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant were analyzed by DSC (Differential scanning calorimetry) and TG-DSC-FTIR-GC (Thermogravimetry-differential scanning calorimetry-Fourier transform infrared spectroscopy-gas chromatography), and the kinetic parameters of its thermal decomposition were determined to investigate the effects of novel energetic photocurable binder and photocurable 3D printing on its thermal stability and combustion performance. The results confirm the feasibility of applying photocurable 3D printing technology to gun propellant preparation, offering a novel and safe approach for gun propellant manufacturing.