

文章编号:1006-9941(2025)11-1313-13

# 茈酰亚胺复合六硝基茈的光热与安全性能

成卓<sup>1,2</sup>,刘德芳<sup>1,2</sup>,王骏<sup>1</sup>,文驰宇<sup>2</sup>,李小东<sup>2</sup>,朱国翔<sup>2</sup>

(1. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为提升六硝基茈(HNS)在激光起爆中的光热响应性能,采用分子结构调控与自组装表面沉积相结合的方法,构建了核壳型六硝基茈@茈酰亚胺(HNS@PDI)复合材料,系统研究了PDI分子结构对其光热转化效率及HNS@PDI激光点火性能的影响规律。结果表明,十二烷基链修饰的茈酰亚胺(PDI-C12)易组装为利于激子非辐射跃迁的J型堆积结构,在波长为1064 nm激光照射下的光热转换效率达到69.3%,相比H型堆积的甘氨酸修饰的短链结构茈酰亚胺(PDI-C2,32.9%)提高110%。在PDI-12负载量为5%的条件下,HNS@PDI-C12复合炸药的激光点火延迟时间缩短至22 ms(激光功率10 W,能量密度80 W·cm<sup>-2</sup>)。同时,PDI-C12包覆结构显著增强了复合材料的机械稳定性,临界冲击能由5 J提高至30 J,临界摩擦载荷超过360 N,并有效抑制了HNS在自然光下的分解。研究有效改善HNS激光点火性能的同时改善了HNS安全性和光稳定性,为高性能的激光起爆药剂与光敏剂开发提供新思路。

**关键词:** 激光点火;六硝基茈(HNS);茈酰亚胺(PDI);光热转换;表面沉积;机械感度

**中图分类号:** TJ55;O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2025103

## 0 引言

含能材料激光起爆技术作为一种非接触式、高精度能量控制的引发技术,具有抗电磁干扰能力强、响应迅速、能量可控等安全优势<sup>[1]</sup>,在航空航天、国防军工及民用爆破等领域展现出重要的应用价值<sup>[2]</sup>。早期的激光起爆药剂主要采用叠氮化铅、太安(PETN)等敏感药剂<sup>[3-4]</sup>。随着火工品安全性要求的不断提高,激光起爆要求采用更加钝感的硝胺类药剂<sup>[5-6]</sup>。然而,受制于激光器的小型化和成本要求,工程应用的近红外激光二极管功率较低,难以实现硝胺类药剂直接点火<sup>[7]</sup>。为此,研究者通过添加少量的光敏物质,利用光敏物质高效的光热转化能力,降低激光起爆阈值<sup>[8-9]</sup>。

目前,激光起爆常用的光敏材料包括炭黑、碳纳米管、氧化石墨烯、金属纳米颗粒以及有机染料分子

等<sup>[10-12]</sup>。炭黑、碳纳米管、氧化石墨烯等碳基材料具有高效的光热转化效率,是目前广泛使用的光敏物质<sup>[13-14]</sup>。然而,碳基材料易于团聚,容易在药剂中分布不均匀,影响发火性能的一致性;较宽光谱吸收范围的碳基材料在实际应用中也易被杂光信号干扰,甚至引发意外点火,存在起爆稳定性和安全性的不足<sup>[15-16]</sup>。金属纳米颗粒虽具良好光热性能,但其高热导率与刚性特点使其在外力作用下易形成局部热点,从而提高复合体系的机械敏感性,带来安全性风险<sup>[17-19]</sup>。有机分子因其具有较窄的单吸收峰特性,近年来引起了激光起爆研究者的关注<sup>[20]</sup>。Wei Du等<sup>[21]</sup>将有机含能化合物与高氯酸铵(AP)复合,将激光点火延迟时间从56 ms缩短至35 ms。Xu Zhao等<sup>[22]</sup>以结晶紫(CV)为软模板辅助组装的CV-HMX晶体撞击感度和摩擦感度分别降低至12.5 J和320 N,同时有效提高了其释能速率。Menghua Zhang等<sup>[23]</sup>以中性红(NR)为模板合成的NR-RDX具有更低的机械感度。此外,菁类、吡啶类、茈酰亚胺类染料分子普遍具有近红外吸收和良好的光热性质,广泛应用于光热治疗<sup>[24-25]</sup>。因此,基于有机染料分子构建激光起爆药剂,可以通过修饰或结构调控实现与含能材料的均匀复合,通过分子间强

收稿日期:2025-05-20;修回日期:2025-06-24

网络出版日期:2025-09-04

基金项目:国家自然科学基金(22306178)

作者简介:成卓(1998-),男,研究生,主要从事含能材料光响应行为研究。e-mail:joychan1998@163.com

通信联系人:朱国翔(1992-),男,工程师,主要从事含能材料光化学研究。e-mail:zhuguoxiang2015@126.com

引用本文:成卓,刘德芳,王骏,等. 茈酰亚胺复合六硝基茈的光热与安全性能[J]. 含能材料,2025,33(11):1313-1325.

CHENG Zhuo, LIU De-fang, WANG Jun, et al. Photothermal and Safety Performance of Perylene Diimide/Hexanitrostilbene Composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(11):1313-1325.

相互作用提高光敏材料与含能分子间的热传导速率,实现起爆阈值降低的同时提高药剂的安全性能,为激光点火药剂的开发提供新的策略。

茚酰亚胺(PDI)及其衍生物具有良好的化学稳定、热稳定性(热失重温度 $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和光学稳定性,其 $\pi$ 电子离域结构具有优异的自组装和共组装特性,能与共轭含能分子形成 $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>[26-27]</sup>。PDI分子端位氨基易于修饰,具有丰富的结构调控性,能够通过官能团修饰调控其自组装过程,从而调控其能量转移形式<sup>[28-29]</sup>。

本研究围绕含能材料激光点火响应与安全性能调控的核心问题,设计合成了一系列具有不同烷基链长度(C2—C12)的茚酰亚胺(PDI)衍生物,系统探讨分子结构对其自组装行为与光热性能的影响机制。通过分子设计引入不同长度的烷基链,实现了PDI分子堆积结构和光热转化性能调控,为构建稳定高效的核壳型复合材料提供了基础。采用原位沉积策略,将PDI类分子构筑于六硝基芪(HNS)晶体表面,形成结构均一、界面紧密的HNS@PDI核壳型复合材料体系,通过系统研究获得了PDI分子结构对其光热转化效率及HNS@PDI激光点火性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

原料:HNS(粒径 $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ ),纯度 $\geq 99.8\%$ ,由中国工程物理研究院化材所提供。茚四甲酸二酐PTCDA,纯度 $\geq 99.5\%$ ,购自上海阿拉丁生化科技有限公司,相对分子质量392.32,熔点大于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氨基烷基修饰试剂分别为甘氨酸(C2), $\beta$ -丙氨酸(C3),6-氨基己酸(C6),12-氨基十二酸(C12),纯度 $\geq 98\%$ ,购自上海阿拉丁生化科技有限公司。氢氧化钠(NaOH),AR,96%,购自上海阿拉丁生化科技有限公司。浓盐

酸(HCl),分析纯,36%~38%,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水,电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ,Milli-Q系统制备。

仪器:扫描电子显微镜(SEM,德国,Sigma-HD, Zeiss);X射线粉末衍射仪(XRD,德国,Bruker D8 Discover), $\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda=1.5418\text{ }\text{\AA}$ );BET比表面积分析仪(BET,美国,Micromeritics ASAP 2460);傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国,Thermo Scientific);固体核磁共振波谱仪(SSNMR,中国,Niumag VTMR-20-010V-I);高清红外热成像仪(UTi260V,中国,优利德);撞击感度仪(BFH-12);摩擦感度仪(FSKM-10);液相色谱仪(HPLC,德国,Agilent 1260)。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 烷基链修饰的茚酰亚胺衍生物 PDI-Cn 的制备

采用油浴回流法制备了4种具有不同烷基链长的PDI衍生物(分别记为PDI-C2、PDI-C3、PDI-C6、PDI-C12,其中数字代表烷基链中C原子数目),合成工艺如图1所示。将 $3.5\text{ mmol}$ 茚-3,4,9,10-四羧酸二酐、 $28.0\text{ mmol}$ 氨基烷基修饰试剂(C2-C12)和 $18\text{ g}$ 咪唑加入圆底烧瓶,在氩气保护下 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热回流 $4\text{ h}$ 。反应混合物冷却至室温后,分散于 $100\text{ mL}$ 乙醇和 $300\text{ mL}$   $2.0\text{ M}$  HCl中,通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤器过滤收集所得红色固体,样品洗涤至中性,经 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥后获得样品。

#### 1.2.2 HNS@PDI-Cn 复合材料的制备

将 $50\text{ mg}$ 的PDI-Cn固体加入至 $10\text{ mL}$ 浓度 $0.1\text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氢氧化钠水溶液中,经 $10\text{ min}$ 磁力搅拌( $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )至完全溶解形成均质红色溶液,得到PDI-C2~PDI-C12水溶液。将 $450\text{ mg}$ 的HNS固体加入至 $300\text{ mL}$ 浓度 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl水溶液中,经过 $30\text{ min}$ 磁力搅拌( $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )后得到均匀分散的HNS酸性水分散液。接着,HNS@PDI-Cn复合过程如图2所示,将PDI-Cn

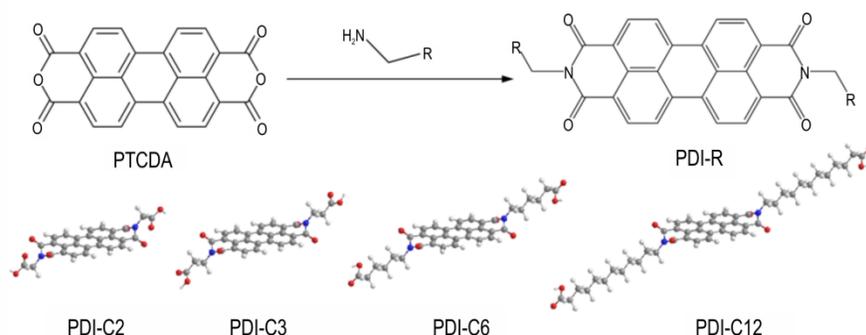


图1 PDI端基修饰合成工艺和PDI-Cn结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of PDI end-group modification synthesis process and PDI-Cn structure

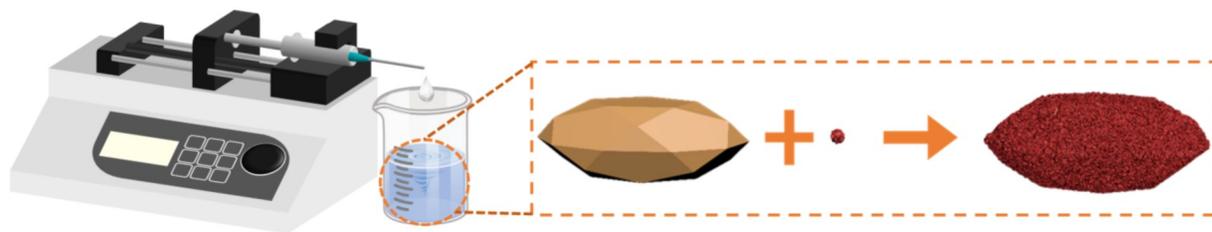


图2 HNS@PDI-Cn制备示意图

Fig.2 Schematic illustration of the synthesis of HNS@PDI-Cn

水溶液以  $500 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  的滴速持续滴加至 HNS 酸性水分散液,滴加结束后再持续以  $500 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  速度搅拌 2 h 后真空抽滤,样品洗涤至中性,经  $50^\circ\text{C}$  干燥 12 h 得到 HNS@PDI-Cn 复合材料。

### 1.2.3 HNS/PDI-Cn mix 与 HNS/CB mix 混合物的制备

为对比评估 PDI 衍生物在 HNS 晶体表面自组装沉积的优势,设计了对应的物理混合对照样品。采用湿法研磨方法,将 950 mg HNS 晶体与 50 mg PDI-Cn 在无水乙醇中充分研磨混合,所得样品命名为 HNS/PDI-Cn mix。作为对比,同样将 950 mg HNS 晶体与 50 mg 粒径约为  $10 \mu\text{m}$  的炭黑(carbon black, CB)进行相同的湿法研磨方法物理混合,命名为 HNS/CB mix。

## 1.3 实验部分

### 1.3.1 样品的表征

采用 X 射线粉末衍射仪和红外光谱仪对样品结构进行表征;采用扫描电镜对样品形貌进行分析;采用比表面积分析仪对样品的比表面积与孔径分布进行分析;采用固体核磁共振对样品结构中质子横向弛豫时间( $T_2$ )进行分析;撞击感度测试按照国家标准 GB/T 21567-2008<sup>[30]</sup>方法进行,采用 BFH-12 型 BAM 撞击感度仪对原料 HNS 和 HNS 复合物进行测试;摩擦感度测试按照国家标准 GB/T 21566 2008<sup>[31]</sup>方法进行采用 FSKM-10 型 BAM 摩擦感度仪对原料 HNS 和 HNS 复合物进行测试;光分解稳定性测试采用氙灯光源模拟太阳光辐照(白光,  $100 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),辐照时长最长为 24 h,使用 Agilent 1260 型液相色谱仪评估光照前后 HNS 含量。

### 1.3.2 光热转换效率计算

使用波长为  $1064 \text{nm}$ 、功率为  $1.5 \text{W}$  的近红外激光器以  $1064 \text{nm}$  近红外激光器(型号 MDL-III-1064-1.5W EH81778)对样品水分散液持续辐照 600 s 达到稳态温度,温度变化通过红外热成像仪(型号 UTi260V)实时监测,记录温度-时间曲线以计算光热转换效率<sup>[32]</sup>。光热转换效率  $\eta$  通过等式(1)计算得:

$$\eta = \frac{hA(T_{\text{max}} - T_{\text{sur}}) - Q_{\text{dis}}}{I(1 - 10^{-A_{1064}})} \quad (1)$$

式中, $\eta$ 指光热转换效率。 $h$ 指传热系数; $A$ 指样品表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $T_{\text{max}}$ 是最高稳态温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{sur}}$ 指环境温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $Q_{\text{dis}}$ 指纯净水在激光作用下产生的热量(代表溶剂背景吸收引起的非特异性热效应),  $\text{J}$ ;  $I$ 指入射激光功率,  $\text{W}$ ;  $A_{1064}$ 指样品在  $1064 \text{nm}$  的吸光度, 1。

$hA$  的值由等式(2)计算得。

$$hA = \frac{mc}{\tau} \quad (2)$$

式中,  $m$  指水溶剂的质量,  $\text{g}$ ;  $c$  指水溶剂的热容量,  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 。

时间常数  $\tau$  可以通过等式(3-4)由温度-时间曲线计算得:

$$\tau = \frac{t}{-\ln \theta} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{T - T_{\text{sur}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{sur}}} \quad (4)$$

### 1.3.3 激光点火实验

激光点火实验装置如图3所示,主要由激光能源系统、样品容器、测试记录系统和点火过程摄影系统组成。激光能源系统采用最大功率为  $10 \text{W}$ 、输出波长为  $1064 \text{nm}$  的红宝石固体激光器,光斑直径为  $4 \text{mm}$ 。

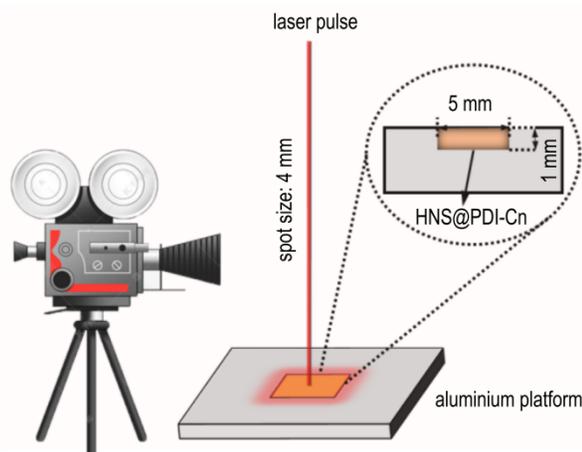


图3 激光点火实验装置示意图

Fig.3 Schematic illustration of the laser ignition device

点火过程中激光持续到点火发生以后,样品容器规格为 20 mg。测试数据由软件记录,通过高速摄影机步骤画面获得点火延迟时间。

激光点火实验环境为常温常压。炸药样品的点火延迟时间是指激光作用至试样表面到开始产生爆燃的时间,即高速摄影机捕获激光光斑到产生爆燃火焰的时间间隔,或从开始采集图片到开始出现火焰图像的间隔时间。试验时,在每一个功率密度作用下重复 3~6 次,最终取平均值作为该样品点火延迟时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 端基链长调控对 PDI-C<sub>n</sub> 衍生物结构和性能的影响

#### 2.1.1 端基链长调控对 PDI-C<sub>n</sub> 聚集态结构的影响

为表征 PDI-C2/C3/C6/C12 的分子结构,研究对 4 种不同烷基链长的 PDI 衍生物进行了红外光谱和 X 射线衍射分析。由图 4a 可以看出,PDI 分子经修饰后在 2923  $\text{cm}^{-1}$  和 2850  $\text{cm}^{-1}$  出现了逐渐增强的特征吸收峰,对应烷基链上亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )伸缩振动,其强度随链长增加而增强,表明烷基链的成功引入及其链长可调性<sup>[29]</sup>。由图 4b 可以看出,在 25°~26°之间出现的衍射峰对应于蒽酰亚胺(PDI)分子骨架间典型的  $\pi-\pi$  堆积特征,其对应的层间距( $d$  值)约为 0.34 nm<sup>[33]</sup>。

这一衍射特征是 PDI 分子规整堆积结构的重要标志。随着 PDI 衍生物分子中烷基链长度的增加,该区域的衍射峰强度呈现出逐渐减弱的趋势,表明长链取代基在一定程度上削弱了分子间的  $\pi-\pi$  相互作用,引发了堆积方式的变化。PDI-C2/C3/C6/C12 水分散液的紫外-可见吸收光谱(图 4c)显示 PDI-C2 在 470 nm 附近具有明显的最大吸收峰,对应典型的 H 型堆积结构<sup>[34]</sup>。随着烷基链长度的增加,PDI-C3、PDI-C6 和 PDI-C12 的吸收峰分别红移至 529,580 nm 和 582 nm,呈现出显著的红移趋势,对应典型的 J 型堆积<sup>[35]</sup>。与此同时,相比 470 nm 处的 H 型聚集对应的吸收强度,J 型聚集对应的吸收强度随烷基链长逐渐增强,这意味着随着 J 型聚集对应的吸收强度逐渐增强,进一步说明随着链长增长,PDI 分子由 H 型向 J 型堆积结构主导的趋势愈发显著。也就是说,短链 PDI(如 PDI-C2)更容易形成面内规整、紧密排列的 H 型聚集;而长链 PDI(如 PDI-C12)则更倾向于形成较松散、偏移排列的 J 型聚集结构<sup>[36]</sup>。此外,随着烷基链长度增加,PDI-C2/C3/C6/C12 聚集体整体吸收带红移,在近红外波段的吸收强度也持续增强,这意味着长链取代基(如 C12)有助于提升分子对红外光的响应能力。上述结果表明,烷基链长影响了 PDI-C<sub>n</sub> 分子堆积和吸光特性,长链烷基链修饰的 PDI-C12 更利于红外光的吸收。

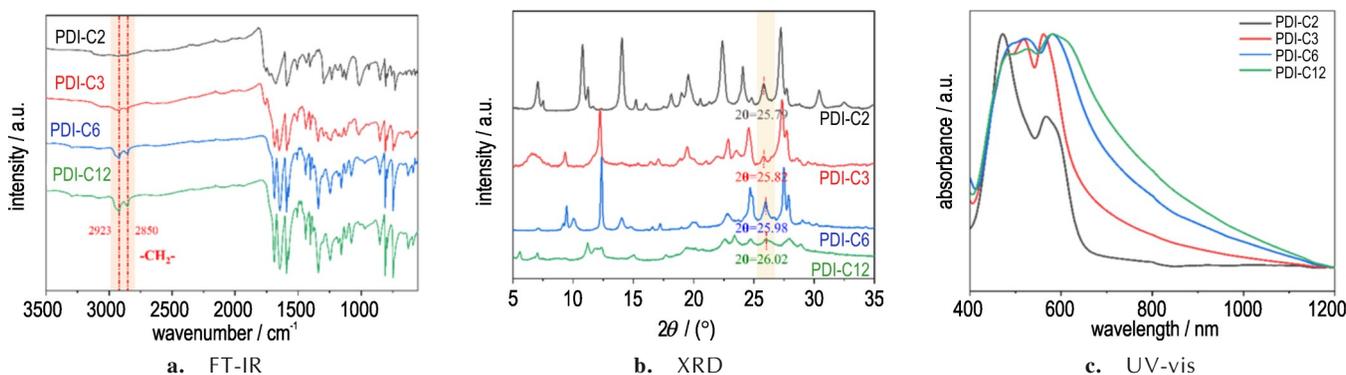


图 4 PDI-C2/C3/C6/C12 的红外吸收光谱图、XRD 图谱和紫外可见吸收光谱图

Fig.4 Infrared absorption spectra, XRD patterns and UV-vis spectrum of the PDI-C2/C3/C6/C12

#### 2.1.2 端基链长调控对 PDI-C<sub>n</sub> 光热效应的影响

为表征 PDI-C2/C3/C6/C12 的光热效应性能,研究对 4 种具有不同烷基链长的 PDI 衍生物进行了光热转换测试。由图 5a~b 可以看出,所有 PDI-C<sub>n</sub> 分散液在激光照射下温度随时间逐渐升高,并在 600 s 左右趋于稳定。稳态温度由低到高依次为:PDI-C2 (38.3  $^{\circ}\text{C}$ )、PDI-C3 (41.0  $^{\circ}\text{C}$ )、PDI-C6 (50.7  $^{\circ}\text{C}$ ) 和

PDI-C12 (52.4  $^{\circ}\text{C}$ ),表明随着烷基链长度增加,材料的光热转换能力逐步增强。进一步的光热转换效率计算结果如图 5c 所示,其中 PDI-C12 的效率高达 69.3%,明显高于短链的 PDI-C2 (32.9%),提升幅度超过 110%。此外,研究对 PDI-C12 分散液进行四轮光热循环测试。由图 5d 可以看出,在每轮测试 600 s 激光辐照过程中,PDI-C12 分散液持续升温,其升温过程保

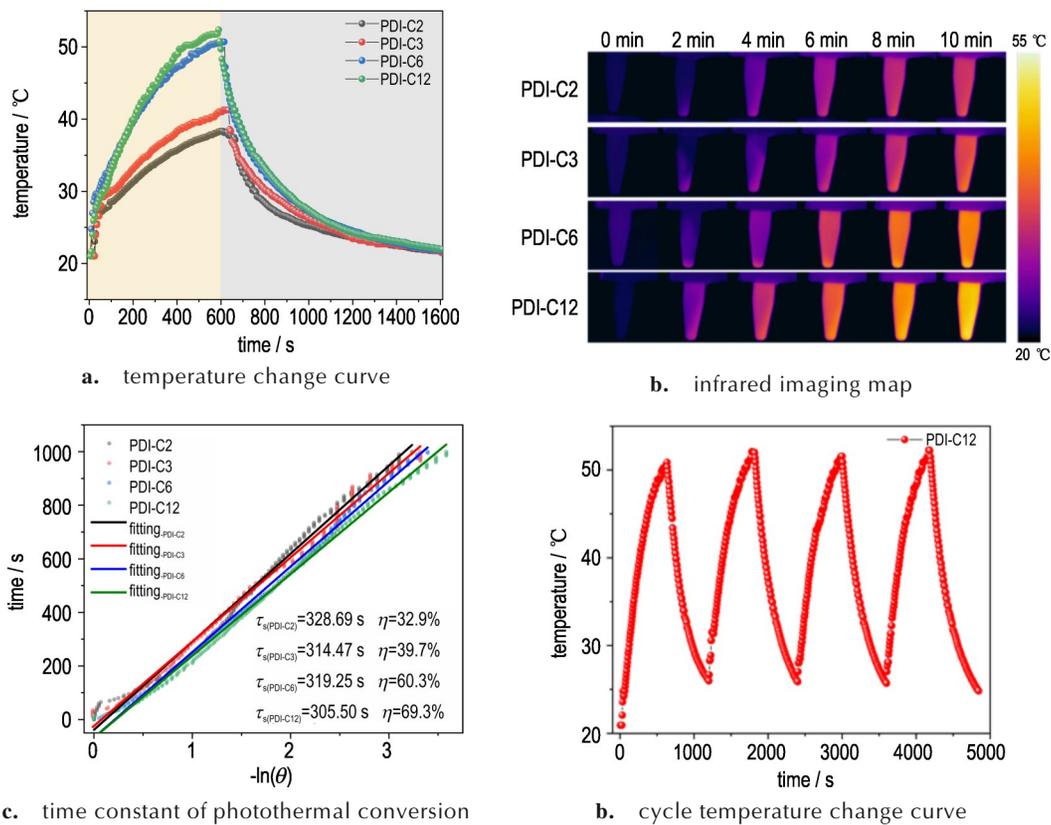


图5 PDI-C2/C3/C6/C12水分散液的光热转换分析和热循环  
Fig.5 Photothermal conversion and thermal cycle of PDI-C2/C3/C6/C12 water dispersion

持稳定,稳态温度始终维持在约 52 °C,说明其具有优异的光热循环稳定性。

为研究 PDI 分子结构对其光热转换性能的影响,对这 4 种不同链长 PDI 衍生物 (PDI-C2/C3/C6/C12) 样品进行了固体低场核磁氢谱 (<sup>1</sup>H NMR) 测试,测得的质子纵向弛豫时间 ( $T_2$ )。由图 6 可以看出,随着烷基链长由 C2 延伸至 C12,  $T_2$  值显著延长,其中 PDI-C2

的  $T_2$  为 14.3 ms,而 PDI-C12 则高达 200 ms。该趋势表明,烷基链越长,分子内部质子运动自由度越高,分子动态性越强,从而延长了弛豫过程<sup>[37]</sup>。进一步分析表明,该变化源于分子内部不同区域的运动状态差异。茈酰亚胺刚性骨架区域的质子运动受限于  $\pi$ - $\pi$  共轭结构,而柔性长链烷基基团则增强了构象松弛和分子内旋转自由度,有效提升了分子整体的动态性。长链烷基的引入还改变了 PDI 分子的堆积方式,由 H 型  $\pi$ - $\pi$  堆积向 J 型头尾排列模式转变。这种 J 型有序堆积结构抑制了激子的横向迁移,同时增强了分子内振动与声子之间的耦合作用,促进了激子向热能的非辐射跃迁,从而有利于光热转换<sup>[38]</sup>。

## 2.2 烷基链长对 HNS@ PDI-Cn 结构与性能的影响

### 2.2.1 HNS@ PDI-Cn 复合炸药的形貌

对纯 HNS 及 HNS@PDI-Cn ( $n=2, 3, 6, 12$ ) 复合炸药进行了 SEM 与 TEM 测试,结果如图 7 所示。由图 7a 可以看出,纯 HNS 晶体呈长条方体状,粒径主要分布在 10~20  $\mu\text{m}$  范围内,晶面较为平整光滑。由于 HNS 材料抗电压能力较差,在高电压下容易发生结构坍塌,难以通过 TEM 获取清晰的晶体形貌图像。由图 7b~e

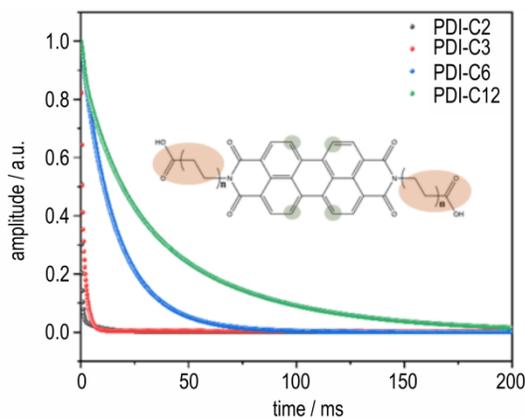


图6 PDI-C2/C3/C6/C12的固体低场核磁氢谱(1H NMR)  
Fig.6 Solid-state low-field nuclear magnetic hydrogen spectra (1H NMR) of PDI-C2/C3/C6/C12

可以看出,相比于纯HNS晶体,HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合炸药的表面凹凸不平,分布一层致密的纳米包覆层。通过TEM图像可以看到,包覆层厚度约为200 nm。这是由于PDI衍生物以纳米颗粒形式自组装沉积在HNS晶体表面,构建出典型的核壳结构。对比图7b~c和图7d-e可以看出,PDI-C2与PDI-C3形成的纳米颗粒尺寸较大,包覆层堆积相对较薄一些为246 nm和

234 nm,表面形貌相对更粗糙;而PDI-C6与PDI-C12形成的颗粒更细小,包覆层堆积更厚为196 nm和174 nm,表面形貌相对更加均匀紧密。这一差异主要源于PDI分子由H型堆积向J型堆积主导的结构转变,使其在自组装过程中成核速率降低、生长趋于有序,从而形成更细致均匀的壳层结构。PDI分子在HNS晶体表面通过自组装形成的纳米级包覆层,有助于在激

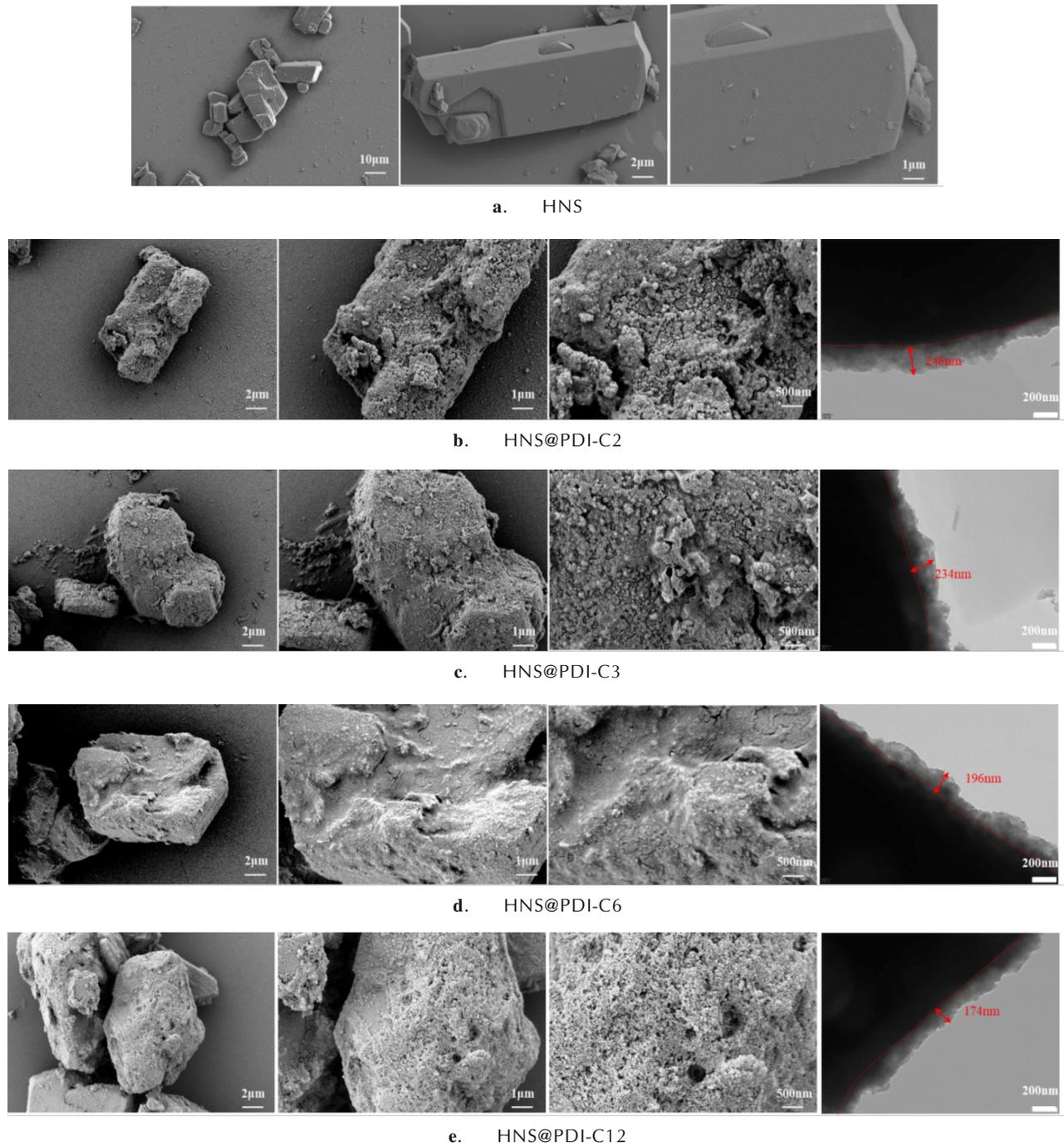


图7 纯HNS晶体和HNS@PDI-C<sub>n</sub>的SEM和TEM图像

Fig.7 SEM and TEM images of pure HNS crystal and HNS@PDI-C<sub>n</sub>

光照射过程中实现表层光敏材料对激光能量的快速吸收与高效光热转换。同时,致密均匀的包覆界面显著提升了热量向HNS晶核的传导效率,进而增强了复合炸药中光敏剂与含能组分之间的界面热传导性能与响应能力。

### 2.2.2 HNS@PDI-Cn复合炸药的点火性能

为探究复合体系对激光点火性能的影响,对不同类型的样品,包括原始HNS粉体、PDI自组装复合炸药(HNS@PDI-Cn)、机械混合炸药(HNS/PDI-Cn mix)及炭黑混合物(HNS/CB mix),进行了点火性能测试,结果如表1所示。其中每组数据均为独立实验重复3~6次后的平均值±标准偏差(Mean±SD),“x”表示未

表1 HNS@PDI-Cn和HNS/PDI-Cn mix平均激光点火延迟时间  
Table 1 Average laser ignition delay time of HNS@PDI-Cn and HNS/PDI-Cn mix

samples (mixed)	delay time / ms	samples (deposition)	delay time / ms
HNS/CB mix	33.0±2.1	HNS.raw	x
HNS/PDI-C2 mix	>200	HNS@PDI-C2	86.3±2.1
HNS/PDI-C3 mix	>200	HNS@PDI-C3	64.1±2.8
HNS/PDI-C6 mix	115.2±3.5	HNS@PDI-C6	44.2±2.3
HNS/PDI-C12 mix	87.0±2.5	HNS@PDI-C12	22.4±1.8

点燃样品。点火过程如图8所示。

由表1可以看出,纯HNS原料在1064 nm激光照射下无法实现点火,说明其红外吸收能力较弱,光热转换效率低<sup>[39-40]</sup>。而在引入5% PDI衍生物后,无论是机械混合体系(HNS/PDI-Cn mix)还是自组装核壳结构(HNS@PDI-Cn),均能被成功点燃,表明PDI衍生物作为高效有机光敏剂在提升材料激光响应性能方面具有显著作用。复合体系样品的点火延迟时间明显短于机械混合体系。其中,HNS@PDI-C12的延迟时间仅为22 ms,而PDI-C12 mix则为87 ms。这表明PDI衍生物于HNS晶体表面自组装沉积构建而成的包覆式核壳结构能有效降低界面热损失,增强PDI衍生物与HNS之间的能量传递效率。此外,随着PDI分子中烷基链长度的增加,复合炸药的点火延迟时间逐渐缩短,其中HNS@PDI-C12点火性能最佳。对比PDI与传统光敏剂(炭黑),短链PDI-C2/C3/C6复合炸药样品点火延迟均长于HNS/CB mix(33 ms)。然而,通过端基结构调控和核壳复合结构的构建,HNS@PDI-C12点火延迟缩短至22 ms,优于HNS/CB mix。这表明PDI材料在分子层级的精细结构调控和能量传递效率方面更具有优势。

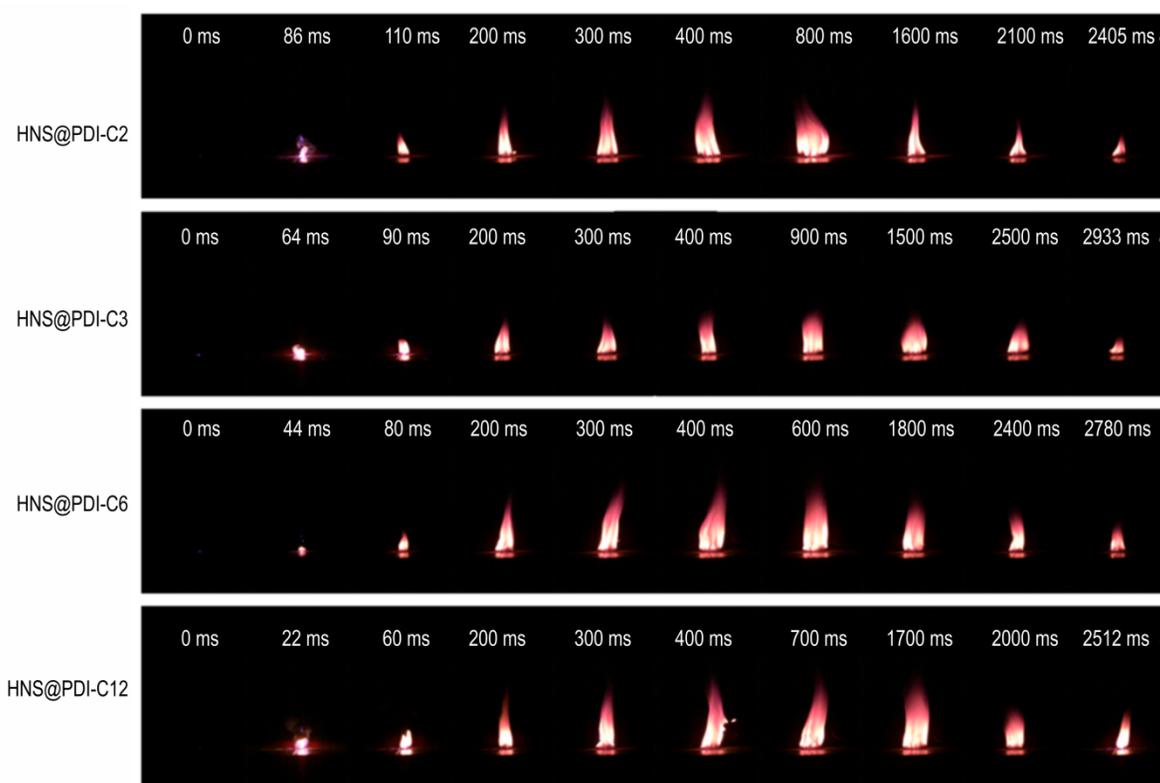


图8 HNS@PDI-Cn点火过程

Fig.8 Ignition processes of HNS@PDI-Cn

通过高速摄影记录了4种HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合炸药在激光照射下的点火与燃烧过程。由图8可以看出,所有样品均在激光照射后迅速点燃,产生明亮火焰并表现出典型的爆燃行为,燃烧过程持续约2.5~3.0 s。燃烧结束后残留为均匀分布的黑色碳质灰烬,未见明显未反应颗粒,表明了HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合体系的快速点火与高反应完全性。

### 2.2.3 HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合炸药的机械感度

为研究复合体系对机械敏感性的影响,对自组装复合炸药(HNS@PDI-C<sub>n</sub>)、机械混合炸药(HNS/PDI-C<sub>n</sub> mix)以及原料HNS在BAM落锤冲击仪与摩擦感度测试仪下,分别进行了冲击感度和摩擦感度测试,结果如表2所示。其中每个载荷条件下对样品进行6~8次重复测试,以50%起爆概率对应的外加载荷作为其临界机械感度评定指标;由于摩擦感度仪器的最大加载能力为360 N,当样品在360 N条件下仍未

发生起爆时,记为“>360 N”。由表2可以看出,原料HNS的冲击感度为5 J,摩擦感度为360 N,表现出较高的机械敏感性,说明其在受到外力刺激时存在较大安全隐患。引入5%质量分数PDI-C<sub>n</sub>后,在最大摩擦载荷360 N下,无论为机械混合体系还是自组装复合体系均未发生爆炸,说明PDI的存在显著降低了炸药对摩擦的敏感性。由冲击感度数据可以看出,HNS/PDI-C<sub>n</sub> mix样品的冲击感度提升至18~25 J,远优于炭黑混合体系HNS/CB mix(冲击感度为9.5 J),表明PDI不仅具备优异的光热转换性能,在安全性上亦优于传统光敏剂炭黑。特别地,HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合体系的冲击感度进一步提升至30~35 J,明显优于机械混合体系。这表明复合体系的包覆式核壳结构可构建更为紧密稳定的界面,有效缓解冲击过程中的局部能量集聚,从而提升材料的抗冲击和摩擦荷载的能力。

表2 HNS@PDI-C<sub>n</sub>和HNS/PDI-C<sub>n</sub> mix的机械感度

Table 2 Mechanical sensitivities of HNS@PDI-C<sub>n</sub> and HNS/PDI-C<sub>n</sub> mix.

samples (mixed)	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N	samples (deposition)	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N
HNS/CB mix	9.5	>360	HNS.raw	5.0	360
HNS/PDI-C2 mix	18.0	>360	HNS@PDI-C2	35.0	>360
HNS/PDI-C3 mix	22.5	>360	HNS@PDI-C3	32.5	>360
HNS/PDI-C6 mix	20.0	>360	HNS@PDI-C6	35.0	>360
HNS/PDI-C12 mix	25.0	>360	HNS@PDI-C12	30.0	>360

## 2.3 负载量对HNS@PDI-C12复合炸药性能的影响

### 2.3.1 PDI-C12负载量对复合炸药吸光性能的影响

基于PDI-C12的对近红外光的良好吸收能力、高光热转换效率( $\eta=69.35\%$ )以及最佳的点火性能。为探究PDI-C12负载量对复合体系吸光性能的影响,对不同负载量(1%~5%)的HNS@PDI-C12复合炸药以及机械混合炸药HNS/PDI-C12 mix(5%)进行了结构和吸光性能测试。由于5种负载量HNS@PDI-C12复合炸药在晶型结构与化学组成方面表现基本一致,故以下以负载量为5%的HNS@PDI-C12复合炸药为代表进行分析。

对样品的晶体结构进行了X射线衍射(XRD)测试,结果如图9a所示。HNS@PDI-C12与HNS/PDI-C12 mix的衍射峰位置与纯HNS基本一致,表明PDI-C12的沉积和混合过程均未破坏HNS晶体结构。由于PDI-C12含量较低,其衍射信号被HNS高强度晶面衍射峰所掩盖,因此未观察到明显的PDI特征峰。对样品的化学官能团结构进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试,结

果如图9b所示。PDI-C12的—CH<sub>2</sub>—链段在2850 cm<sup>-1</sup>处出现特征吸收峰,C—N伸缩引起的吸收带出现在1023 cm<sup>-1</sup>附近。HNS的硝基对称伸缩振动峰(1380 cm<sup>-1</sup>和1182 cm<sup>-1</sup>)在复合材料中均保持不变,说明PDI-C12的引入未引发HNS分子结构的变化,验证了两者在化学层面上的有效复合。此外,HNS@PDI-C12样品在羧酸基团上C=O伸缩振动区域表现出由1687 cm<sup>-1</sup>红移至1775 cm<sup>-1</sup>的特征吸收峰位变化,并在848 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰发生约12 cm<sup>-1</sup>的红移;相比之下,HNS/PDI-C12 mix中该类变化较弱。这一结果表明,在自组装沉积过程中,PDI-C12分子可能通过氢键或 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用与HNS晶体表面发生了较强的界面相互作用,从而增强了二者之间的结构耦合效应。

对样品的比表面积进行了氮气吸附-脱附等温线(BET)测试,结果如图9c所示。纯HNS的比表面积为0.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,表明其晶体结构较为致密,孔隙较少。引入5% PDI-C12后,机械混合制备的HNS/PDI-C12 mix样品比表面积提升至4.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。相比之下,自组装

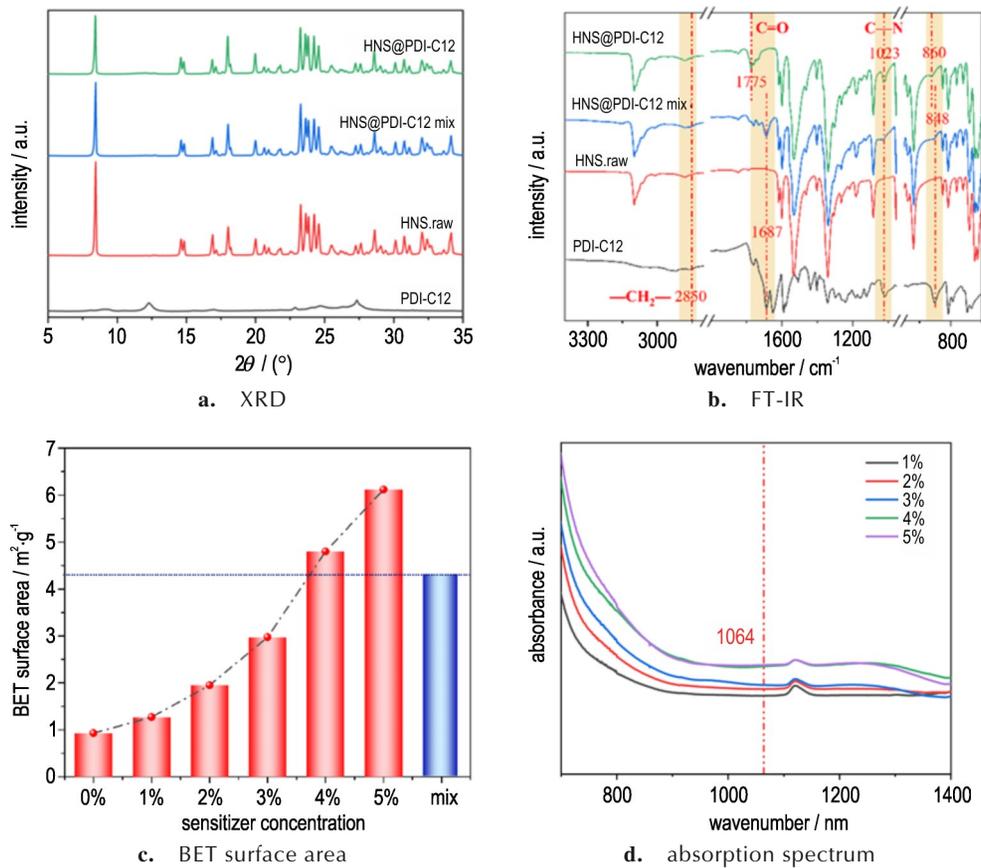


图9 HNS@PDI-C12与HNS/PDI-C12 mix的XRD图谱、FTIR图谱;含1%~5% PDI-C12负载量的HNS@PDI-C12的BET表面积及可见近红外吸收光谱

Fig.9 XRD pattern and FTIR pattern of HNS@PDI-C12 and HNS/PDI-C12 mix, BET surface areas and visible near-infrared absorption spectrum of HNS@PDI-C12 with different content of 1%~5% PDI-C12

沉积形成的HNS@PDI-C12复合材料比表面积随着PDI负载量的增加持续提升,同样为5%负载量时可达 $6.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,显著优于机械混合体系。这种提升归因于PDI分子在HNS晶体表面构建致密均匀的纳米多孔包覆层,从而有效增大了材料的比表面积。这种多孔结构有助于增强对入射激光的捕获能力,同时提供更大的界面接触面积,有利于提升光热转换效率及能量传递速率。

对样品的光吸收性能进行了可见-近红外吸收光谱测试,结果如图9d所示,纯HNS在1064 nm处的吸光度较低,表明其对近红外光吸收能力弱。引入PDI-C12后,HNS@PDI-C12复合材料在该波段的吸光能力表现出明显增强。吸光度随PDI负载量增加而持续上升,特别是当PDI-C12负载量达到4%~5%时,样品吸光能力最强,吸光度增长幅度逐渐趋于平稳。这表明PDI-C12负载量在4%~5%时HNS@PDI-C12具有在最佳的光吸收性能。

### 2.3.2 PDI-C12负载量对复合炸药光热效应影响

为探究PDI负载量对复合体系光热效应的影响,对不同负载量(0~5%)HNS@PDI-C12复合炸药进行了光热转换测试,样品水分散液升温曲线和最终稳态温度结果如图10所示。由图10a可以看出,纯HNS样品在激光照射下升温缓慢,600 s内的最大温差仅为 $4.1^\circ\text{C}$ ,表明其对近红外激光吸收能力较弱,光热转换效率低。随着PDI-C12的引入,HNS@PDI-C12复合材料的升温效应显著增强,升温速率加快,稳态温度明显升高,其中5%负载样品最高温差达到 $20.9^\circ\text{C}$ 。这一变化表明PDI-C12在复合体系中显著提升了光能的捕获和热转换能力。图10b显示随着PDI-C12负载量的增加,复合材料的升温能力持续增强。然而,当负载量从4%增加至5%时,温差仅由 $20.1^\circ\text{C}$ 略升至 $20.9^\circ\text{C}$ ,升温曲线逐渐趋于平台,说明复合体系在4%~5%负载量范围内的光热转换性能已接近饱和状态,可实现最佳光热性能。

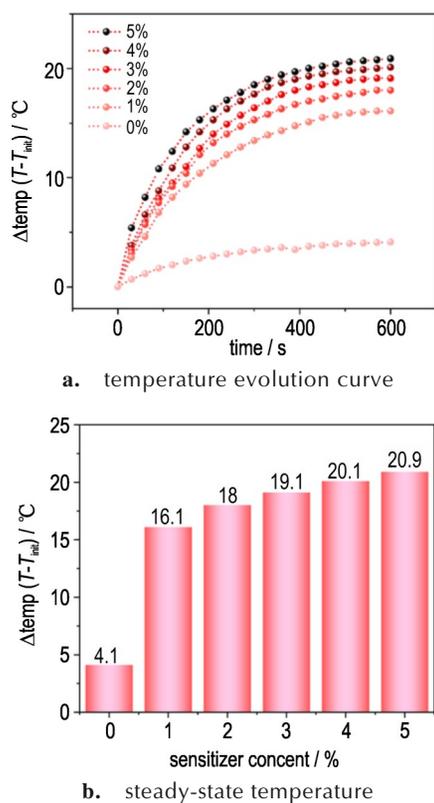


图 10 含 0~5%PDI-C12 负载量的 HNS@PDI-C12 水分散液光热实验中的温度变化及稳态温度

Fig. 10 Temperature evolution and steady-state temperature in photothermal experiments of HNS@PDI-C12 with different content of 0-5% PDI-C12

### 2.3.3 PDI-C12 负载量对复合炸药激光响应性能的影响

为分析 PDI-C12 负载量对 HNS@PDI-C12 复合体系激光点火性能的影响,对样品进行了激光点火测试,结果如图 11 所示。由激光功率-点火延迟时间相关曲线(图 11a)可以看出,在 5 W 激光功率下,仅 4% 和 5% 负载量的样品能够成功点燃,而低负载样品在 200 ms 脉冲辐照下未能被点燃,负载量越少的复合炸药,成功点燃所需要的功率越大,说明 PDI-C12 的负载可显著降低激光点火的功率阈值。同一激光功率下,随着 PDI-C12 负载量的增加,点火延迟时间逐渐缩短,表明更高的负载量有助于增强复合材料的光吸收与热传导能力,从而加快速度。随着激光功率从 5 W 逐步增加至 10 W 时,所有样品的点火延迟时间均明显缩短,这是由于激光输入能量越高,复合炸药越容易达到点火所需温度,实现缩短延迟时间。此外,在 10 W 激光照射下,4% 负载量样品的点火延迟时间为 18 ms,为所有测试样品中最短,显著优于机

械混合制备的 HNS/PDI mix 样品(87 ms)。该结果表明, HNS@PDI-C12 复合体系自组装沉积构建的纳米包覆结构能够有效提升激光能量的吸收与热量传导效率。

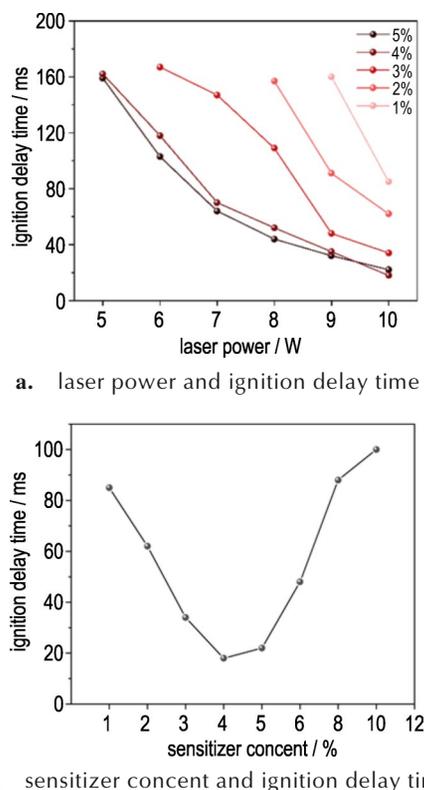


图 11 HNS@PDI-C12 激光功率-点火延迟时间与负载量-点火延迟时间的相关曲线

Fig. 11 Curves of laser power-ignition delay time and mass fraction-ignition delay time of HNS@PDI-C12

由图 11b 可以看出,随着负载量从 1% 增加至 4%,点火延迟时间持续降低,负载量为 4% 时达到最短,为 10 W 条件下的最优响应性能。而负载量超过 5% 进一步增加时,点火延迟时间反而持续上升。推测其原因是高负载量条件下, PDI-C12 在晶体表面发生局部团聚,形成非均匀热障碍层,限制了热量的有效传递,导致局部形成热传导屏障,限制了热量向 HNS 晶核的有效传递,最终反而削弱点火效率。

### 2.3.4 PDI-Cn 负载量对复合炸药模拟太阳光稳定性影响

为分析 PDI-C12 负载量对 HNS@PDI-C12 复合材料光照稳定性的影响规律,对样品在模拟太阳光 ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 条件下进行了光解稳定性测试,结果如图 12 所示。结果表明,纯 HNS 在连续光照 24 h 后发生明显分解,光分解量占比高达 19.8%,显示其本征

光稳定性较差。随着PDI-C12负载量的逐步增加,复合样品中的HNS光分解量明显降低。当PDI-C12负载量达到5%时,24 h光分解量降至1.9%。这表明通过自组装沉积方式构建的PDI-C12包覆层在有效吸收光能的同时,能够阻止光线直接照射HNS晶核,从而显著提高了HNS的光稳定性。

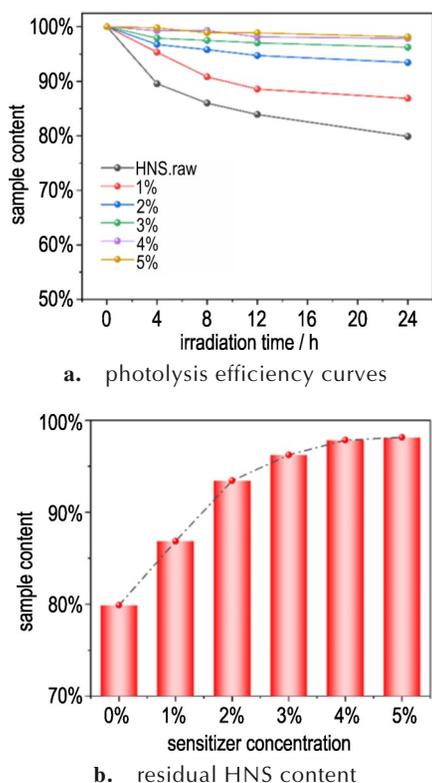


图 12 HNS@PDI-C12 的光解效率曲线和光照后剩余 HNS 含量

Fig.12 Photolysis efficiency curve and residual HNS content of HNS@PDI-C12

### 3 结论

研究以分子结构调控与自组装沉积策略相结合,成功构建了具有核壳结构的HNS@PDI-C<sub>n</sub>复合炸药体系,系统揭示了PDI分子结构对复合材料光热转换行为与激光点火性能的影响机制,兼顾了点火性能提升与使用安全性的需求。主要结论如下:

(1)端基链长调控实现堆积结构转变:通过引入不同长度的烷酸基团对PDI分子进行修饰,发现长链取代(如PDI-C12)可诱导其分子由H型 $\pi$ - $\pi$ 堆积向J型堆积模式转变,增强了分子内构象振动自由度与激子非辐射跃迁几率。PDI-C12的光热转换效率显著提

升至69.3%,相比短链PDI-C2(32.9%)提升超过110%,表现出优异的近红外吸光与热转换能力。

(2)激光点火性能显著优化:在激光功率密度为 $80 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ( $\lambda=1064 \text{ nm}$ )条件下,HNS@PDI-C12复合材料的点火延迟时间可缩短至22 ms,较纯HNS和HNS@PDI-C12显著下降,充分说明了长链PDI分子在能量耦合与界面传递中的关键作用,实现了激光点火响应能力的有效突破。

(3)复合结构显著增强安全性:5%负载量PDI-C12自组装沉积形成的包覆结构显著提升了材料的安全性能与稳定性,其冲击感度从5 J提高至30 J,摩擦感度维持在360 N以上,模拟太阳光下24 h光分解量从19.8%降低至1.9%。

该材料兼具高效点火与优良的环境稳定性,为高安全性含能材料的设计与应用提供了新思路。

#### 参考文献:

- [1] KIM K J, JUNG H, KIM J H, et al. Nanoenergetic material-on-multiwalled carbon nanotubes paper chip as compact and flexible igniter [J]. *Carbon*, 2017, 114: 217-223.
- [2] KUKLJA M M, TSYSHEVSKY R, ZVEREV A S, et al. Achieving tunable chemical reactivity through photo-initiation of energetic materials at metal oxide surfaces [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(43): 25284-25296.
- [3] ZVEREV A S, ZVEKOV A A, PUGACHEV V M, et al. Controlling the sensitivity of pentaerythritol tetranitrate to visible laser radiation by the addition of ZnO:Ag nanopowder [J]. *Russ J Phys Chem B*, 2023, 17(5): 1135-1142.
- [4] AIFENG H, ENYI C, BO J, et al. Initiation of PETN and HNS-IV explosives by laser driven Al flyer plate [J]. *J Phys: Conf Ser*, 2023, 2478(3): 032043.
- [5] KOLESOV V I, KONOVALOV A N, MANAKHOVA E S, et al. Time delay of initiation of some primary explosives and initiating mixtures when exposed to continuous IR laser radiation [J]. *Propellants Explo Pyrotec*, 2020, 45(11): 1745-1754.
- [6] 赵雅琦, 杨沙, 曹威, 等. HNS-IV基PBX的冲击起爆点火增长模型参数 [J]. *含能材料*, 2025, 33(1): 65-72. ZHAO Ya-qi, YANG Sha, CAO Wei, et al. Parameters of ignition and growth model for shock initiation of HNS-IV based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(1): 65-72.
- [7] MEHLHORN A, FABIAN J, GABRIEL W, et al. Theoretical study of molecular structure and spectra of HNS [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1995, 339 (1-3): 219-225.
- [8] 刘建, 熊鹰, 蒋小华, 等. 含能材料激光诱导起爆特征波长解析 [J]. *激光技术*, 2013, 37(6): 816-819. LIU Jian, XIONG Ying, JIANG Xiao-hua, et al. Characteristic wavelength analysis of laser-induced initiation of energetic materials [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6): 816-819.
- [9] 冯长根, 刘柳, 覃文志, 等. 掺杂光敏物质用于降低火工药剂激光发光阈值研究进展 [J]. *兵工学报*, 2020, 41(11): 2347-2361.

- FENG Chang-gen, LIU Liu, QIN Wen-zhi, et al. Research progress on doping photosensitive materials to reduce laser ignition threshold of pyrotechnics[J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(11): 2347–2361.
- [10] DENG H, WANG L, TANG D, et al. Review on the laser-induced performance of photothermal materials for ignition application [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(3): 201–217.
- [11] WANG J, ZHANG Q, WANG H, et al. Research progress of energetic coordination complexes with laser ignition performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024; S2666647224000848.
- [12] 梁琳娜, 雷国荣, 李志敏, 等. 高活性配合物及其复合点火药剂的制备与性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(4): 294–300.
- LIANG Lin-na, LEI Guo-rong, LI Zhi-min, et al. Preparation and performance of highly active complexes and their composite ignition agents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 294–300.
- [13] YANG B, TANG P, LIU C, et al. An efficient light-to-heat conversion coupling photothermal effect and exothermic chemical reaction in Au NRs/V2C MXene membranes for high-performance laser ignition [J]. *Defence Technology*, 2022.
- [14] FANG X, AHMAD S. Laser ignition of an optically sensitised secondary explosive by a diode laser[J]. *Cent Eur J Energ Mater*, 2016, 13(1): 103–115.
- [15] TSYSHEVSKY R V, RASHKEEV S N, KUKLJA M M. Control of explosive chemical reactions by optical excitations: defect-induced decomposition of trinitrotoluene at metal oxide surfaces[J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 953.
- [16] XI T, ZHOU W, XIN J, et al. Real-time X-ray diffraction measurement on laser shock-loaded hexanitrostilbene (HNS) [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5(3): 224–231.
- [17] ZVEREV A S, NURMUKHAMETOV D R, KRAFT Y V, et al. Probing zinc oxide as a semiconductor photosensitizer of energetic materials to laser radiation[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 158: 108904.
- [18] DAI Y, LI X D, LI G, et al. Enhanced catalytic and photothermal behavior derived from self-assembly microsuperlattices of Cu<sub>1.8</sub>S for laser ignition[J]. *Adv Eng Mater*, 2023, 25(4): 2201392.
- [19] WU B D, LIU Y, YANG J H, et al. Preparing HNS/n-Al heat-resistant microspheres with enhanced combustion performance using droplet microfluidic technology[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5(2): 81–89.
- [20] LIU D, WANG J, ZHAO X, et al. Dye decorated ammonium perchlorate with fast decomposition and high safety performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2418301.
- [21] DU W, TANG P, YANG B, et al. Metal-free hybrid energetic composites based on donor-acceptor  $\pi$ -conjugated organic energetic catalysts with enlightening the laser ignition performance of multi-scale ammonium perchlorate[J]. *Small*, 2023, 19(46): 2303678.
- [22] ZHAO X, QIAN W, ZHANG M, et al. Dye-assembled two-dimensional porous HMX for enhanced energy release and safety performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(2): 139–146.
- [23] ZHANG M, QIAN W, ZHAO X, et al. Constructing novel RDX with hierarchical structure via dye-Assisted solvent induction and interfacial self-assembly [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(8): 4919–4927.
- [24] SHAO C, GUO B, LU B, et al. PDI-based organic small molecule regulated by inter/intramolecular interactions for efficient solar vapor generation[J]. *Small*, 2023, 19(52): 2305856.
- [25] DE Oliveira É L, FERREIRA S B S, DE CASTRO-HOSHINO L V, et al. Thermoresponsive hydrogel-loading aluminum chloride phthalocyanine as a drug release platform for topical administration in photodynamic therapy[J]. *Langmuir*, 2021, 37(10): 3202–3213.
- [26] SUN Y, WANG D, ZHU Y. Deep degradation of pollutants by perylene diimide supramolecular photocatalyst with unique Bi-planar  $\pi$ - $\pi$  conjugation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135667.
- [27] KONG K, ZHANG S, CHU Y, et al. A self-assembled perylene diimide nanobelt for efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Chem Commun*, 2019, 55(56): 8090–8093.
- [28] ZHANG Y, WANG D, LIU W, et al. Create a strong internal electric-field on PDI photocatalysts for boosting phenols degradation via preferentially exposing  $\pi$ -conjugated planes up to 100% [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120762.
- [29] WANG J, LIU D, ZHU Y, et al. Supramolecular packing dominant photocatalytic oxidation and anticancer performance of PDI [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 251–261.
- [30] 中华人民共和国国家军用标准.GJB 5891.22–2006:火工品药剂试验方法第22部分:机械撞击感度试验[S].北京:国防科学技术工业委员会,2006.
- National Military Standard of the People's Republic of China. GJB 5891.22–2006: Pyrotechnics-Test methods-Part 22: Mechanical Impact Sensitivity Test[S]. Beijing: State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence, 2006.
- [31] 国防科学技术工业委员会.GJB 5891.24–2006:火工品药剂试验方法第24部分:摩擦感度试验[S].北京:中国标准出版社,2006.
- National Defense Science and Technology Industry Committee. GJB 5891.24–2006: Pyrotechnics-Test methods-Part 24: Friction sensitivity test [S]. Beijing: China Standard Press, 1996.
- [32] CAO C, GE W, YIN J, et al. Mesoporous silica supported silver-bismuth nanoparticles as photothermal agents for skin infection synergistic antibacterial therapy[J].*Small*,2020,16(24): 2000436.
- [33] WÜRTHNER F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures [J]. *Chem Commun*, 2004, (14): 1564–1579.
- [34] CHEN Z, STEPANENKO V, DEHM V, et al. Photoluminescence and conductivity of self-assembled  $\pi$ - $\pi$  stacks of perylene bisimide dyes[J]. *Chemistry A European J*,2007,13(2): 436–449.
- [35] GHOSH S, LI X, STEPANENKO V, et al. Control of H- and J-type  $\pi$  stacking by peripheral alkyl chains and self-sorting phenomena in perylene bisimide homo- and heteroaggregates [J]. *Chemistry A European J*, 2008, 14(36): 11343–11357.
- [36] LI Y, ZHANG X, LIU D. Recent developments of perylene diimide (PDI) supramolecular photocatalysts: A review [J]. *Jour-*

- nal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2021, 48: 100436.
- [37] ZHAO Z, CHEN C, WU W, et al. Highly efficient photothermal nanoagent achieved by harvesting energy via excited-state intramolecular motion within nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 768.
- [38] SUN H, ZHANG Q. Recent advances in perylene diimides (PDI)-based small molecules used for emission and photothermal conversion[J]. *ChemPhotoChem*, 2024, 8(3): e202300213.
- [39] GUO W, WU L, HE N, et al. Efficiency relationship between initiation of HNS-IV and nanosecond pulsed laser-driven flyer plates of layered structure[J]. *Laser Part Beams*, 2018, 36(1): 29–40.
- [40] SHUI M, SUN Y, ZHAO Z, et al. Photothermal decomposition of HNS at 532 nm[J]. *Optik*, 2013, 124(23): 6115–6118.

## Photothermal and Safety Performance of Perylene Diimide/Hexanitrostilbene Composite

CHENG Zhuo<sup>1,2</sup>, LIU De-fang<sup>1,2</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, WEN Chi-yu<sup>2</sup>, LI Xiao-dong<sup>2</sup>, ZHU Guo-xiang<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** To enhance the photothermal response of hexanitrostilbene (HNS) under laser initiation, a core-shell composite (HNS@PDI) was prepared by a combining strategy of molecular structure regulation and self-assembly surface deposition method, and the influence of the molecular structure of PDI on its photothermal conversion efficiency and the laser ignition performance of HNS@PDI were systematically studied. The perylene imide (PDI-C12) modified with a dodecyl chain can easily assemble into a J-stacking structure that is conducive to non-radiative exciton transitions. Under 1064 nm laser irradiation, the composite modified with PDI-C12 exhibits a photothermal conversion efficiency of 69.3%, which is 110% higher than that of the short-chain analog PDI-C2 (32.9%). When the PDI loading was optimized to 5%, the laser ignition delay time was reduced to 22 ms at a laser power of 10 W and energy density of 80 W·cm<sup>-2</sup>. The PDI shell also significantly improves the safety performance of this composite. The critical impact energy of the composite increases from 5 J to 30 J, and the critical friction force is above 360 N. In addition, the PDI layer effectively inhibits photodecomposition. This study effectively improved the laser ignition performance of HNS, while enhanced the safety and photostability, providing new ideas for the development of high-performance laser ignition agents and photosensitizers.

**Key words:** laser ignition; hexanitrostilbene (HNS); perylene diimide (PDI); photo-thermal conversion; self-assembly deposition; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025103

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China(No. 22306178)

(责编:姜梅)