文章编号:1006-9941(2025)04-0347-08

# 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 ℃),此阶段 APNIMMO/RDX 的热分解起始于 APNIMMO 的分解放热,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<sub>pe</sub>*)要低于纯 RDX;第 II 阶段(234.3 ℃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: TJ55; 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>,现已成为发射药装药向远射程、高威力发展的"瓶颈"<sup>[3-5]</sup>。

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<sup>[6-9]</sup>。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

收稿日期: 2025-02-22;修回日期: 2025-03-20
网络出版日期: 2025-04-07
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
蛮,e-mail,Wanggionglin369@126.com

摆脱成型模具的限制,实现三维复杂结构发射药的制造<sup>[7]</sup>,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<sup>[10-12]</sup>。

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<sup>[13]</sup>。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 J·g<sup>-1</sup>,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 J·g<sup>-1</sup>,该配方已实现 挤出式3D打印<sup>[14]</sup>。在国内研究方面,高宇晨等<sup>[15]</sup>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<sup>[16]</sup>通过SLA打印制备端丙烯酸酯基聚3-硝 酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(APNIMMO)/CL-20发

**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,2025,33(4):347-354. 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*),2025,33(4):347-354.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

射药,并分析其热稳定性和分解动力学参数,认为 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—NO<sub>2</sub>—键 断裂开始的,并促进第 I 阶段加速分解。王沫茹等<sup>[17]</sup> 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,并且导致膛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 —NO<sub>2</sub>—,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 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<sup>-1</sup>以上<sup>[18]</sup>。

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1L;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<sup>-1</sup>,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<sup>-1</sup>,与德国 JA2 配方火药力相当<sup>[19]</sup>。

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 propellan

APNIMMO	RDX	f	$T_{v}$	$Q_{\rm v}$	specific volume
/ %	/ %	/ J•g <sup>-1</sup>	/ K	/ J•g <sup>-1</sup>	/ L•kg <sup>-1</sup>
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30min,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1.25mm, 设置回抽距离为5mm,回抽速度为5mm·s<sup>-1</sup>,回抽后 再补偿长度5mm,末端滑行距离7cm,层高设为 1mm,打印速度为360mm·min<sup>-1</sup>,活塞下移速度为 0.5mm·min<sup>-1</sup>,激光功率选用200mW。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 ℃;氮 气气氛,流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>;测试温度范围为 30~ 350 ℃;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 ℃·min<sup>-1</sup>。

采用TG-DSC-FTIR-MS分析APNIMMO/RDX光 固化发射药热分解产物,将约2mg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 ℃加热至400 ℃,升温速率为5 ℃·min<sup>-1</sup>。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*<sub>a</sub>)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<sup>[20]</sup>:

$$\alpha_{T_a} = \frac{\int_{T_i}^{T_a} r(T) \,\mathrm{d}T}{\int_{T_i}^{T_a} r(T) \,\mathrm{d}T} \tag{1}$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = \operatorname{Con} st - 1.0008 \frac{E_a}{RT_a}$$
(2)

式中,  $\alpha$  是转化率, %;  $T_{\alpha}$ 是转化率为 $\alpha$ 时的样品温度,  $\mathbb{C}$ ;  $\beta_i$ 为升温速率,  $\mathbb{C}$ ·min<sup>-1</sup>; T为热力学温度, K;  $E_a$  表示转化率为 $\alpha$ 对应的温度 $T_{\alpha}$ 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<sub>a</sub>。

#### 1.3.3 密闭爆发器测试

制备填充率为100%、尺寸为5mm×10mm×50mm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106mL,点火药及药量为1.1g硝化棉,装填密度为0.12和0.2g·cm<sup>-3</sup>。

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:

$$u = u_1 p^n \tag{3}$$

# Model Printing path Printing path Printed sample

b. model, printing path and sample

式中,u是燃速, $cm \cdot s^{-1}$ ; $u_1$ 是燃速系数, $cm \cdot s^{-1} \cdot MPa^{-1}$ ; 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 cm<sup>3</sup>,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℃, 失重率65.7%,该阶段存在一个峰温为196.8℃的吸 热峰以及峰温为216.5℃的较大放热峰,放热量为 88.01 J·g<sup>-1</sup>,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

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

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 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<sub>o</sub>~T<sub>e</sub>)和最大 强度温度(T<sub>a</sub>)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<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 28(CO, N<sub>2</sub>), 30(NO, CH<sub>2</sub>O)和 44(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)。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一NO,断裂产生NO,,侧链上CH,O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 CH<sub>2</sub>O, 而NO<sub>2</sub>又参与CH<sub>2</sub>O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 NO<sub>2</sub>(~1600 cm<sup>-1</sup>), N<sub>2</sub>O、NO 和 CH<sub>2</sub>O 在 180.1 ℃ 时 生成,在201 ℃时消失,结合TG、DSC、MS和FTIR结 果,可以认为 APNIMM/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-cyto	plasmic ratio	o <b>、</b> possible	e product	and	tem-
perature	range of APN	IIMMO/RDX	gaseous	product		

m/z	and products	APNIMMO/RDX			
	gas products	$T_{\rm o} \sim T_{\rm e} (^{\circ} \mathbb{C})$	$T_{\rm p}(^{\circ}C)$		
16	$CH_4, NH_2^+$	172.2~235.6	222.7		
17	$NH_3,OH^+$	175.6~252.1	224.6		
18	$H_2O, NH_4^+$	179.1~307.6	224.3		
27	$HCN, C_2H_3^+$	176.4~263.5	224.7		
28	CO,N <sub>2</sub>	174.1~335.4	222.4		
30	NO,CH <sub>2</sub> O	160.4~293.5	222.6		
43	HNCO	188.1~248.6	223.7		
44	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	173.6~325.4	222.6		
46	NO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 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  $N_2O(2238 \text{ cm}^{-1})$ 和 CO(2103 cm<sup>-1</sup>),在 200 ℃时,除 2238 cm<sup>-1</sup>和 2103 cm<sup>-1</sup> 处峰值增加外,明显的差别在于出现了 2800 cm<sup>-1</sup>和 1230~1320 cm<sup>-1</sup>之间的吸收峰,2800 cm<sup>-1</sup>处吸收峰可 能是醛基的 C—H 缩振动产生的<sup>[5]</sup>,1230~1320 cm<sup>-1</sup> 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

3D infrated spectrum of APNIMMO/RDX gaseous

product

Fig. 5



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<sub>2</sub>O、NO等气体,随后为RDX的放热分解,并且逸出多余的N<sub>2</sub>O。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。

# 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 ℃·min<sup>-1</sup>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 ℃增加至 224.8 ℃, 而放热量也由 70.28 J·g<sup>-1</sup>增加至 464.84 J·g<sup>-1</sup>。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℃·min<sup>-1</sup>和20℃·min<sup>-1</sup>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

		0 1				
sample	heating rate / ℃•min <sup>-1</sup>	decomposition feature point				
		T <sub>0</sub>	Tp	T <sub>c</sub>	$\Delta H$	
		/ ℃	/ ℃	/ ℃	/ $J \cdot g^{-1}$	
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后,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 In $A_a$ 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<sup>[12]</sup>,APNIMMO/RDX 的  $T_{pe}$ 为 205.65 °C,而 RDX 的  $T_{pe}$ 为 241.11 °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

	APNIMMO/RDX			RDX			
α	E <sub>a</sub> ∕ kJ∙mol <sup>-1</sup>	$\ln A_{\alpha}$	r	E <sub>a</sub> ∕ kJ∙mol <sup>-1</sup>	$\ln A_{\alpha}$	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

度为 0.20 g·cm<sup>-3</sup> 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 g·cm<sup>-3</sup>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 g·cm<sup>-3</sup> 时 APNIMMO/RDX 样品达到最大 dP/dt 值的时间为 16.74 ms, 最大 dP/dt值为 63.64 MPa·ms<sup>-1</sup>,装填密度为 0.12 g·cm<sup>-3</sup>时, APNIMMO/RDX 样 品 达 到 最 大 dP/dt 值 的 时 间 为 31.34 ms, 最大 dP/dt 值为 12.79 MPa·ms<sup>-1</sup>。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,气相反应对凝聚相的热 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  $u=u_1p^n$ 对u-p曲线对0.20g·cm<sup>-3</sup>装填密度时测定的 u-P曲线进行拟合得到燃速系数 u<sub>1</sub>和压力指数 n,分析 得知 APNIMMO/RDX 发射药存在压力转折点,在 25~100 MPa区间, u<sub>1</sub>为 2.94×10<sup>-2</sup> cm·s<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>, n为 1.67;在100 MPa~P<sub>m</sub>区间, u<sub>1</sub>为1.30×10<sup>-1</sup> cm·s<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>, n为1.37。对比高能硝胺类发射药RGD7在常温下燃 速压力指数1.013以及燃速系数0.676 cm·s<sup>-1</sup>·MPa<sup>-1</sup>, 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 EPTE 基发射药)的燃烧情况相似<sup>[21]</sup>,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





Fig.9 P-t, dP/dt-t and u-P curves of APNIMMO/RDX photocurable gun propellant



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(α=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] OKOVYTYY 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]. *Thermochimica 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] 金戊静, 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

2025年 第33卷 第4期 (347-354)

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 Cail-

iao), 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

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

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 ℃), 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 ( $T_{re}$ ) 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: TJ55;TQ562

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025033

(责编:高毅)