

文章编号:1006-9941(2025)11-1274-07

NC/GAP的3D打印及性能

何奥¹,朱娟³,石先锐⁴,沈金朋^{1,2},李兆乾^{1,2},伍波^{1,2},裴重华^{1,2}

(1.西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010;2.西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010;3.泸州北方化学工业有限公司,四川泸州646000;4.西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要: 研究以硝化棉(NC)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为原料,3D打印制备了GAP质量分数在0%~30%范围可调的NC/GAP打印样。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)、高速摄影仪、氧弹量热仪和万能拉伸试验仪对NC/GAP打印样的微观结构、热稳定性、燃烧性能和力学性能进行研究。结果表明:NC/GAP打印样形貌规则,内部层与层之间无明显界面。随着GAP含量的增加,NC/GAP打印样的热稳定性逐渐增强,NC、GAP的相容性逐渐变差,抗拉强度逐渐减小;燃烧速度呈先增后减的趋势,当GAP质量分数为10%时燃烧速度最大至 $25.6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,比NC的燃烧速度增加了46%。在空气和氩气氛围下,燃烧热值随GAP含量的增加,分别从 $2843.2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $5260.1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、从 $1065.7\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1938.7\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,分别提高了85%和82%。

关键词: 3D打印;硝化棉;聚叠氮缩水甘油醚;复合材料

中图分类号: TJ55;O64;TB33

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025107

0 引言

硝化棉(Nitrocellulose, NC)作为一种含能黏结剂,是发射药和推进剂物理结构的主体框架成分,并对其力学性能、加工性能等有重要影响^[1-3]。NC是半刚性聚合物,热塑性较差、能量较低,分子结构中的硝酸酯基结构高度不稳定,冲击和摩擦感度较高,无法满足弹药低易损性、安全性的要求^[4-5],因此,研究者对NC复合材料进行了广泛研究,并成为目前含能材料领域的重要研究方向之一。

NC复合材料性能主要通过端羟基聚丁二烯、聚氨酯等低敏感性黏结剂、含能增塑剂和脱硝等^[6-8]方法改善。低敏感性黏结剂大多不含能,硝化度的调节又

难兼顾安全与高能量。所以,多采用含能增塑剂的方法,这种方法既能提高能量又能改善塑化性能和安全性。聚叠氮缩水甘油醚(glycidyl azide polymer, GAP)含能增塑剂拥有能量高、特征信号低和机械感度低等优点,可使推进剂具有良好的能量性能和力学性能,达到推进剂的高性能、低易损要求^[9-11]。因此,各国研究人员采用溶液共混法^[12-14]、溶胶-凝胶超临界法^[15]等制备了NC/GAP,并对其热分解性能、力学性能、安全性能等进行了研究,发现NC/GAP相比于NC的能量输出更高、低温力学性能更优异、安全性更好。因此,研究人员将NC/GAP作为黏结剂应用到了各种复合材料中,改善综合性能^[16-21]。

近年,美国、欧洲、日本及印度等国家或组织积极开展了3D打印技术在航天及军事领域的研究与应用,各国研究人员已通过3D打印技术制备了各种复杂结构的含能材料。3D打印技术具有安全可靠、一致性好、可实现精确定制等优点^[22]。3D打印墨水配方中黏结剂的理化性质是影响打印样品结构、力学性能的主要影响因素^[23-25]。Shen等^[26]通过调节黏结剂体系打印出了高弹性模量、高燃烧速度、高固含量的Al/CuO样条;Wang等^[27]通过优化黏结剂配比实现了墨水连续高质

收稿日期:2025-05-28;修回日期:2025-07-10

网络出版日期:2025-10-22

基金项目:国家自然科学基金(22275150)

作者简介:何奥(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料3D打印研究。e-mail:2302021145@qq.com

通信联系人:沈金朋(1982-),男,副教授,主要从事发射药研究。e-mail:sjp0388@163.com

裴重华(1968-),男,教授,主要从事含能材料及纳米材料研究。e-mail:peichonghua@swust.edu.cn

引用本文:何奥,朱娟,石先锐,等. NC/GAP的3D打印及性能[J]. 含能材料,2025,33(11):1274-1280.

HE Ao, ZHU Juan, SHI Xian-rui, et al. 3D Printing of NC/GAP and its Performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(11): 1274-1280.

量打印。Kirby等^[28]发现调节层厚和每层的黏结剂含量可以控制推进剂的固含量和密度,影响其燃烧行为。黏结体系在复合材料的3D打印中起着至关重要的作用,而NC/GAP的3D打印的工艺和性能研究仍未见报道,研究NC/GAP不同配方的3D打印不仅对NC/GAP的应用提供了实验支撑还拓宽了含能材料3D打印的方向。为此,本研究通过3D打印制备了不同配比的NC/GAP,并对其结构、热性能、力学性能、燃烧性能等进行研究,以探究NC/GAP对打印样品的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝化棉,含氮量为12.6%;聚叠氮缩水甘油醚(GAP, $M_n=4000$),泸州北方化学工业有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯(纯度 ≥ 99.99),阿拉丁生物科技股份有限公司。

3D打印机,定制;Ultra-55型场发射扫描电子显微镜,德国蔡司仪器有限公司;TENSOR11型红外光谱,布鲁克(北京)科技公司;STA449F5型差示扫描量热仪,德国耐驰仪器制造有限公司;DR-507A型万能拉伸仪,东莞市东日仪器有限公司;Plantomv 12.0UX50型高速摄影仪,日本活图隆公司;ZDHW-6型氧弹量热仪,鹤壁市汇发仪器仪表有限公司。

1.2 NC/GAP打印样制备

将NC与GAP溶于DMF中配制成打印墨水,通过打印机,将墨水从针头挤出并沉积于玻璃基板上形成三维实体^[29]。图1为3D打印过程示意图,在工作平台上,将墨水根据设计好的打印路径沉积在指定的位置,打印路径为8 cm \times 8 cm的一个正方形框,打印十

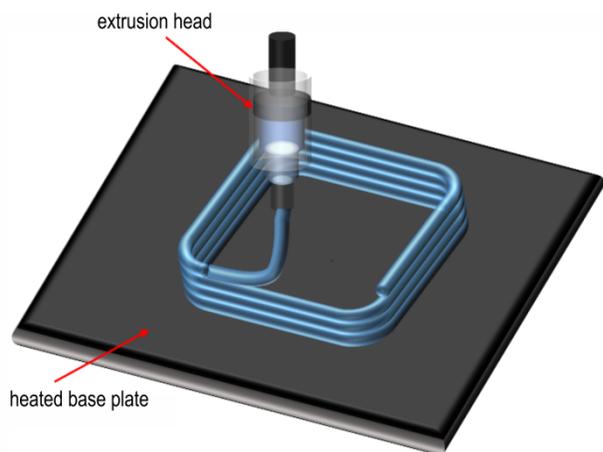


图1 3D打印示意图

Fig.1 Schematic diagram of 3D printing

层,通过逐层打印,溶剂挥发使墨水在平台上逐层固化,实现设计药形的3D打印。其中,打印速度1.2 mm \cdot s⁻¹、针头内径0.81 mm、打印平台温度80 $^{\circ}$ C,打印完成后在真空干燥箱里50 $^{\circ}$ C烘干24 h。研究所制备NC/GAP打印样的组成见表1。

表1 NC/GAP打印样的组成

Table 1 Composition of NC/GAP printed samples

sample	mass of NC / g	mass fraction of NC / %	mass of GAP / g	mass fraction of GAP / %
NC	2.500	100	0.000	0
NC/GAP-1	2.375	95	0.125	5
NC/GAP-2	2.250	90	0.250	10
NC/GAP-3	2.125	85	0.375	15
NC/GAP-4	2.000	80	0.500	20
NC/GAP-5	1.875	75	0.625	25
NC/GAP-6	1.750	70	0.750	30

1.3 NC/GAP打印样的性能表征

形貌测试:使用Ultra-55型场发射扫描电子显微镜对不同NC/GAP打印样进行形貌分析,对样品的横截面与侧面喷金后进行测试。

红外测试:使用TENSOR11型傅里叶红外光谱仪对不同NC/GAP打印样、GAP原料进行定性表征,仪器的分辨率为4 cm⁻¹,测试范围为4000~400 cm⁻¹。

热力学测试:使用STA449F5型差示扫描量热分析仪对不同NC/GAP打印样、GAP原料的热分解性能进行试验,测试气氛为氩气,样品量:1.5 mg,升温范围:35~500 $^{\circ}$ C,升温速率:10 K \cdot min⁻¹。

相容性测试:不同NC/GAP打印样中GAP与NC的相容性采用STA449F5型差示扫描量热分析仪进行分析,测试条件:Ar氛围,升温速率10 K \cdot min⁻¹。

力学性能:使用DR-507A型万能拉伸仪对3D打印样品的力学性能进行表征,拉伸速度:10 mm \cdot min⁻¹,测试温度:25 $^{\circ}$ C。每个NC/GAP打印样测试3次,计算平均值。

燃烧性能:使用Plantomv 12.0UX50型高速摄影仪对不同NC/GAP打印样的燃烧速度进行表征;拍摄频率1000帧/秒,在大气敞开环境下进行测试,点火装置:直流电源加热器,电压7.5 V,加热金属为Cr₂₀-Ni₈₀合金电热丝(丝径:0.4 mm,长度:3 cm,电阻:8.674 $\Omega\cdot$ m⁻¹,熔点:1200 $^{\circ}$ C)。样品尺寸为1.2 mm \times 0.8 mm \times 30 mm,每个样品测试3次,计算平均值。使用ZDHW-6型氧弹量热仪对不同NC/GAP打印样的燃烧热值进行表

征;分别在一个大气压下的空气和氩气密闭环境下对样品测试3次,计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图2为不同NC/GAP打印样实物图,样品侧面和

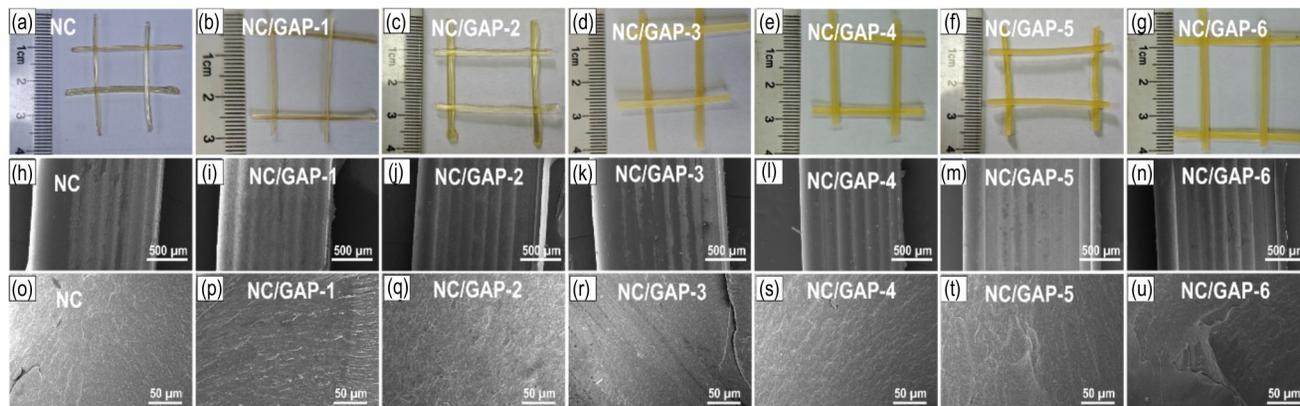


图2 NC/GAP打印样侧面与横截面的SEM图

Fig.2 SEM images of the lateral and cross-sections of NC/GAP printed samples

2.2 红外光谱分析

NC/GAP打印样和NC原料、GAP原料的红外分析结果如图3所示。由图3可以看出,NC/GAP打印样的红外特征峰都与NC原料和GAP原料的特征峰一致。随着GAP含量的增加,NC/GAP打印样中的 —N_3 与 C—O—C 基团特征峰增强。其中,NC原料主要特征峰为 1631 cm^{-1} (—NO_2 不对称伸缩振动)、 1270 cm^{-1} (—ONO_2 对称伸缩振动)、 1059 cm^{-1} (C—O—C 伸缩振动)、 819 cm^{-1} (C—O—C 伸缩振动)、 1156 cm^{-1} (C—O 伸缩振动)、 1421 cm^{-1} (C—H 弯曲振动)、 2918 cm^{-1} (C—H 伸缩振动);GAP原料主要特征峰为 1072 cm^{-1} (C—O—C 伸缩振动)、 820 cm^{-1} (C—O—C 伸缩振

动)、 1103 cm^{-1} (C—O 伸缩振动)、 1442 cm^{-1} (C—H 弯曲振动)、 2925 cm^{-1} (C—H 伸缩振动)、 1103 cm^{-1} (N—N 伸缩振动)、 2088 cm^{-1} (—N_3 不对称伸缩振动)。GAP与NC复合后,其中 C—O 基团的特征峰位置红移, —NO 、 —ONO_2 、 N—N 、 C—H 、 —N_3 基团红外吸收峰位置相对于原料NC、GAP发生蓝移。分析认为这是因为NC分子中的 —ONO_2 与GAP中 C—H 形成了 $\text{C—H}\cdots\text{O}$ 氢键导致了NC/GAP分子内部和基团之间的电子密度分布、键长及键能的变化,影响了红外吸收峰的位置。综上所述:在打印复合过程中NC和GAP的主要化学结构和官能团完整保留未发生化学分解与本质改变。在NC/GAP打印样中,NC与GAP通过分子间氢键实现了在分子水平上的相互作用。

动)、 1103 cm^{-1} (C—O 伸缩振动)、 1442 cm^{-1} (C—H 弯曲振动)、 2925 cm^{-1} (C—H 伸缩振动)、 1103 cm^{-1} (N—N 伸缩振动)、 2088 cm^{-1} (—N_3 不对称伸缩振动)。GAP与NC复合后,其中 C—O 基团的特征峰位置红移, —NO 、 —ONO_2 、 N—N 、 C—H 、 —N_3 基团红外吸收峰位置相对于原料NC、GAP发生蓝移。分析认为这是因为NC分子中的 —ONO_2 与GAP中 C—H 形成了 $\text{C—H}\cdots\text{O}$ 氢键导致了NC/GAP分子内部和基团之间的电子密度分布、键长及键能的变化,影响了红外吸收峰的位置。综上所述:在打印复合过程中NC和GAP的主要化学结构和官能团完整保留未发生化学分解与本质改变。在NC/GAP打印样中,NC与GAP通过分子间氢键实现了在分子水平上的相互作用。

2.3 热分解性能分析

为了表征NC原料、GAP原料和NC/GAP打印样的热分解性能,NC/GAP打印样中NC、GAP的相容性性能,对其进行了DSC测试,测试氛围为Ar,升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,测试结果见图4。由图4可以看出,NC原料和GAP原料都只有一个放热峰,NC与GAP复合后的NC/GAP打印样的热分解峰也都只有一个。分析认为这是由于复合材料中NC的热分解占据了上风,NC的热分解导致了GAP热分解提前。随着NC/GAP打印样中GAP含量的增多,其放热量、起始热分解温度、放热峰温度都在逐渐增大,这反应了随着GAP的含量的

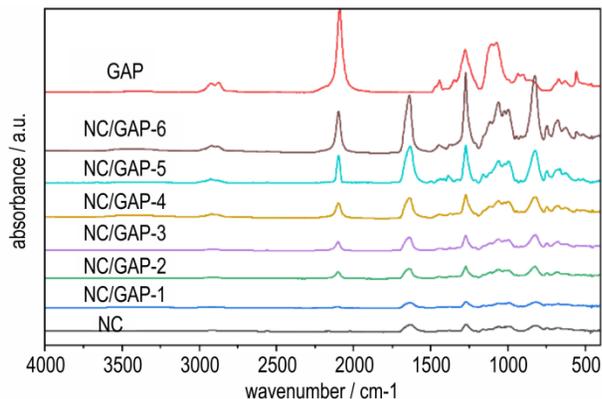


图3 NC/GAP打印样的FT-IR结果

Fig.3 FT-IR spectra of NC/GAP NC/GAP printed samples

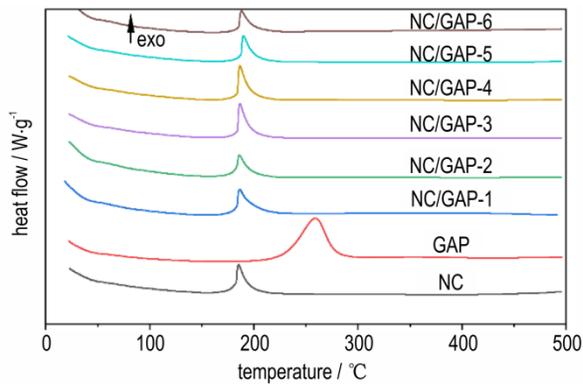


图4 NC/GAP打印样的DSC图

Fig.4 DSC curves of NC/GAP printed samples

增加,NC/GAP打印样的热稳定性能逐渐增强,热分解放热逐渐增加。

另外,根据标准《GJB 770B-2005 火药试验方法》^[30-31]通过热分解峰温变化规律分析了NC/GAP打印样中NC与GAP的物理相容性,判断的标准^[32]为: $\Delta T_p=0\sim 2\text{ }^\circ\text{C}$,混合体系相容; $\Delta T_p=3\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$,混合体系轻微敏感,可短期使用; $\Delta T_p=6\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$,混合体系敏感,最好不使用; $\Delta T_p>15\text{ }^\circ\text{C}$,混合体系危险,禁止使用。

表2为NC/GAP打印样中NC与GAP的物理相容性结果,由表2可见:NC/GAP-1、NC/GAP-2打印样中NC、GAP相容性良好;NC/GAP-3、NC/GAP-4打印样中NC、GAP混合体系轻微敏感;NC/GAP-5、NC/GAP-6打印样中NC、GAP混合体系敏感。表明随着GAP含量增加,NC/GAP打印样中NC与GAP的相容性在逐渐变差。

2.4 力学性能分析

图5为不同NC/GAP打印样的拉伸测试结果。由

表2 NC/GAP打印样中NC与GAP的物理相容性

Table 2 Physical compatibility of NC and GAP in NC/GAP printed samples

sample	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	compatibility
NC	185.3	-	-
NC/GAP-1	185.8	0.5	compatible
NC/GAP-2	186.0	0.7	compatible
NC/GAP-3	188.3	3.0	slightly sensitive
NC/GAP-4	190.3	5.0	slightly sensitive
NC/GAP-5	191.1	5.8	sensitive
NC/GAP-6	191.5	6.2	sensitive
GAP	258.9	-	-

Note: T_p is the decomposition peak temperature of the sample; ΔT_p is temperature difference between the decomposition peaks of the mixed system and a single component.

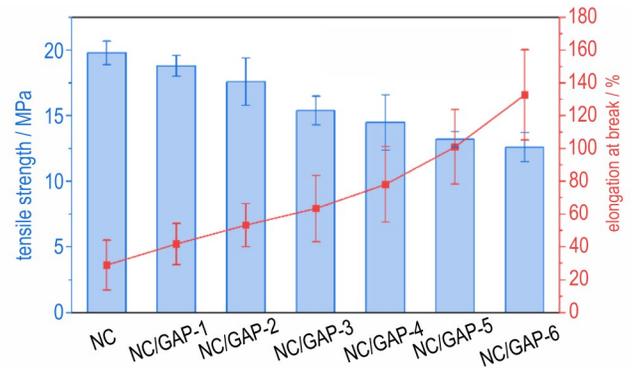


图5 NC/GAP打印样的抗拉强度和断裂伸长率

Fig.5 Tensile strength and breaking elongation of NC/GAP printed samples

图5可以看出,在NC/GAP打印样中,随着GAP含量从0增加到30%,打印样品的抗拉强度逐渐降低,从19.75 MPa(NC打印样)减小到12.6 MPa(NC/GAP-6打印样),减小了36%;抗拉强度的降低的原因主要是GAP作为NC的增塑剂,它的加入增加了NC分子间的距离,降低了NC分子间O—H...O强氢键的密度和范德华力^[33]。打印样品的断裂伸长率随着GAP含量的增加逐渐增大,从29.0%(NC打印样)增加到132.8%(NC/GAP-6打印样),增加了358%;分析认为断裂伸长率的增加是因为GAP的主链结构为聚醚结构(—C—O—C—),醚键提供了极好的柔顺性与链段运动能力,GAP的加入使得NC链段的运动性得到了提高,原本刚性的NC链段能更大程度的伸展和滑移^[15]。

2.5 燃烧性能分析

为了表征不同NC/GAP打印样的燃烧速度和燃烧热,在敞开环境用高速摄影机记录打印样整个燃烧过程得到其在空气中的燃烧速度;在氧弹密闭容器内分别在0.1 MPa的空气和氩气环境下对样品测试,得到其在两种气氛下的燃烧热。图6为不同NC/GAP打

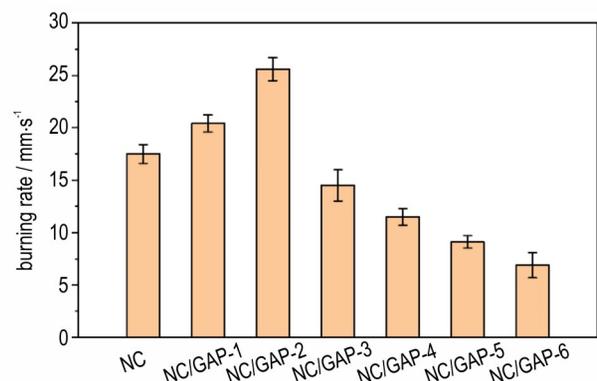


图6 NC/GAP打印样的燃烧速度

Fig.6 Burning rate of NC/GAP printed samples

印样的燃烧速度结果,由图6可以看出,随着NC/GAP中GAP含量的增加,NC/GAP打印样的燃烧速度先增加后减小,GAP含量从0%增加到10%时样品的燃烧速度从 $17.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (NC打印样)增加到 $25.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (NC/GAP-2打印样),达到最大,与NC相比,NC/GAP-2打印样的燃烧速度增加了46%。这是因为NC/GAP-1打印样、NC/GAP-2打印样中NC、GAP相容性良好,GAP的高热值为燃烧提供了更多的热量使得燃烧速度增加,但之后随着GAP的含量的继续增加,样品的燃烧速度会逐渐减小,从 $25.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (NC/GAP-2打

印样)减小到 $6.9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (NC/GAP-6打印样)。分析认为这是因为随着NC/GAP打印样中GAP含量的增加,相容性逐渐降低,GAP的不充分燃烧降低了燃烧火焰温度,炭黑在各样条燃烧固相反应区的积累导致扩散速率降低,逐渐降低了燃速^[34-35]。图7为不同NC/GAP打印样的燃烧过程图,由图7可以看出,随着NC/GAP中GAP含量的增加,NC/GAP打印样燃烧过程中最大火焰面积先增加后减小。拥有最大火焰面积的打印样为GAP含量为5%的NC/GAP-1打印样(图7b),最大火焰面积为 10.3 cm^2 。

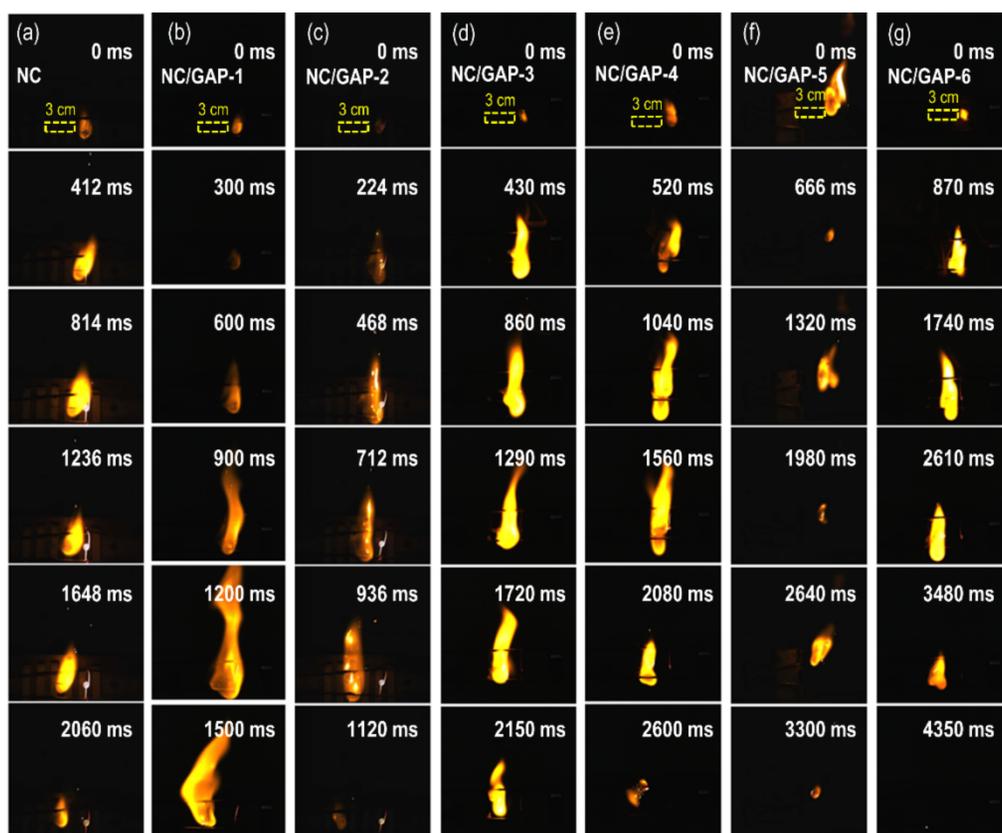


图7 NC/GAP打印样的燃烧过程

Fig.7 Combustion processes of NC/GAP printed samples

图8为不同NC/GAP打印样的燃烧热值结果,随着GAP含量的增加,样品的燃烧热值逐渐增加。在空气氛围中由于空气中有氧气供给,其燃烧热是氩气氛围中的近3倍。NC/GAP打印样的燃烧热在空气氛围下从 $2843.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $5260.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,增加了85%;在氩气氛围下从 $1065.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1938.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,增加了82%。

3 结论

(1)3D打印所得NC/GAP打印样形貌规则,内部

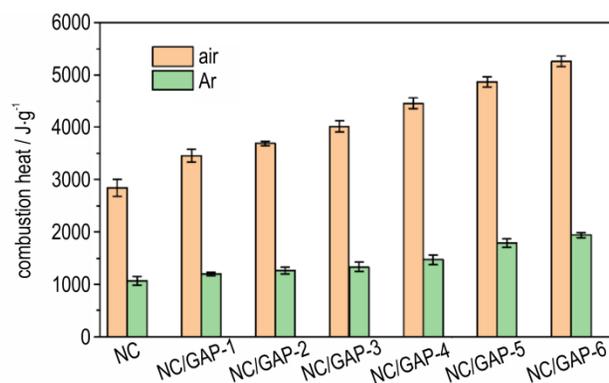


图8 NC/GAP打印样的燃烧热值

Fig.8 Combustion heat of NC/GAP printed samples

层与层之间无明显界面。

(2) NC 和 GAP 红外特征峰都很明显,不同 GAP 含量的 NC/GAP 打印样的特征峰位置相同,但是随着 GAP 含量的增多, —N_3 的特征峰强度逐渐变强。

(3) 随 GAP 含量增加,NC/GAP 打印样的热稳定性和放热量都在逐渐增加,但是随着 GAP 含量的增加,NC/GAP 打印样中 NC、GAP 的相容性在逐渐变差。

(4) 随着 GAP 含量的增加,NC/GAP 打印样的抗拉强度逐渐减小,从 19.8 MPa 减小到 12.6 MPa;随着 GAP 含量的增加,NC/GAP 打印样的断裂伸长率逐渐增大,从 29% 增大到 132.8%,说明 GAP 具有较好的增塑效果。

(5) NC/GAP 打印样的燃烧速度随 GAP 含量的增加先增大后减小,其中 GAP 含量 10% 的样品燃速最大,最大燃速为 $25.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,与 NC 打印样的燃烧速度相比增加了 46%。而其燃烧热值随 GAP 含量的增加而增大,在空气氛围下从 $2843.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $5260.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;在氩气氛围下从 $1065.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1938.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] WINKLER DA, STARKS A. The non-fickian diffusion of detergents into a nitrocellulose-based propellant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 35(1): 51–62.
- [2] LINDBLOM T. Reactions in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(4): 197–208.
- [3] CHIN A, ELLISON D, POEHLEIN S. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(2): 117–126.
- [4] SINGH H, KHIRE V. Studies on low vulnerability gun propellants based on conventional binders and energetic plasticizers[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2008, 7(3): 187–192.
- [5] AMPLEMAN G. Development of a new generation of insensitive explosives and gun propellants[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2010, 9(2): 107–132.
- [6] COLCLOUGH ME, DESAI H, MILLAR RW, et al. Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1994, 5(9): 554–560.
- [7] GAYATHRI S, RESHM S. Nitrate functionalized polymers for high energy propellants and explosives: recent advances[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(12): 1539–1550.
- [8] GIBBON C, PIETRO PD, STORR M, BROUGHTON D, et al. Using molecular dynamics to simulate realistic structures of nitrocellulose of different nitration levels[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 25(4): 3190–3198.
- [9] TANG C-J, LEE Y, LITZINGER T-A. Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser-induced decomposition[J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(1): 244–256.
- [10] MIN BS, KIM CK, RYOO MS, et al. Azide-bearing polymer-based solid composite propellant prepared by a dual curing system consisting of a urethane-forming reaction and a dipolar addition reaction[J]. *Fuel*, 2014, 136: 165–171.
- [11] KUMARI D, SINGH H, PATIL M, et al. Synthesis characterization thermal and computational studies of novel tetra-azido esters as energetic plasticizers[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 562(3): 96–104.
- [12] MICHAEL N. Compounding of glycidyl azide polymer with nitrocellulose and its influence on the properties of propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 236–240.
- [13] 左海丽, 肖乐勤, 菅晓霞, 等. NC/GAP-TPE 共混聚合物的制备和性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(4): 488–491.
ZUO Hai-li, XIAO Le-qin, JIAN Xiao-xia, et al. Preparation and characterization of polymer blends of NC and GAP-TPE[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(4): 488–491.
- [14] 胡义文, 郑启龙, 周伟良, 等. GAP-ETPE/NC 共混聚合物的制备与性能[J]. 含能材料, 2016, 4(4): 331–335.
HU Yi-wen, ZHENG Qi-long, ZHOU Wei-liang, et al. Preparation and performance of GAP-ETPE/NC polymer blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 4(4): 331–335.
- [15] 丁海琴, 肖乐勤, 菅晓霞, 等. GAP 热塑性弹性体共混增韧硝化棉研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 495–503.
DING Hai-qin, XIAO Le-qin, JIAN Xiao-xia, et al. Research of blends of GAP-based polyurethane elastomer and NC[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(4): 495–503.
- [16] LIANG T-X, ZHAN Y-K, MA Z-L, et al. Energy characteristics and mechanical properties of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX)-based insensitive high-energy propellant[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 15313–15323.
- [17] WANG Y, ZHANG M, SONG X-L, et al. Characteristics and properties of nitrocellulose/glycidyl azide polymer/2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane nanocomposites synthesized using a sol-gel supercritical method[J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2019, 9: 1–12.
- [18] HE Y, YI Z-C, LUO Y-J, et al. Inkjet printing of GAP/NC/DNTF based microscale booster with high strength for pyro MEMS[J]. *Micromachines*, 2020, 11(4): 415.
- [19] YE B-Y, AN C-W, WANG J-Y, et al. Formation and properties of HMX-based microspheres via spray drying[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(56): 35411–35416.
- [20] GUO M., MA Z., HE L-M, et al. Effect of varied proportion of GAP-ETPE/NC as binder on thermal decomposition behaviors stability and mechanical properties of nitramine propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 30(2): 909–918.
- [21] ZHANG M, WANG Y, HUANG H, et al. Sol-gel-supercritical synthesis and properties of nitrocellulose/glycidyl azide polymer/pentaerythritol tetranitrate nanocomposite[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2020, 19(2): 135–147.
- [22] MARTIN J J, FIORE B E, ERB R M. Designing bioinspired com-

- posite reinforcement architectures via 3D magnetic printing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8641.
- [23] CHANDRU RA, BALASUBRAMANIAN N, OOMMEN C, et al. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2018, 34(4): 1090-1093.
- [24] WANG M-R, JIN G-R, HE W-D, et al. 3D printing of gun propellants based on laminated object manufacturing[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2022, 37(11): 1246-1256.
- [25] SONG S-X, REN Q-B, TANG M, et al. A study on ultra low-pressure ratio technology on the basis of 3D-printed propellant for a solid rocket motor[J]. *Aerospace*, 2023, 10(10): 862.
- [26] SHEN J-P, WANG H-Y, KLINE DJ, et al. Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 215: 86-92.
- [27] WANG D-J, GUO C-P, WANG R-H, et al. Additive manufacturing and combustion performance of CL-20 composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(7): 2836-2845.
- [28] KIRBY L, LAWRENCE A, UDAYKUMAR H S, et al. Pressure-assisted binder jet additive manufacturing of solid propellants[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77(5): 103808-103823.
- [29] 陈颖, 张世龙, 陈婵娟, 等. 液态金属改性微米Al-氟聚合物的3D打印及性能表征[J]. *火炸药学报*, 2024, 47(5): 430-437.
- CHEN Ying, ZHANG Shi-long, CHEN Chan-juan, et al. 3D Printing and performance and characterization of liquid metal modified micron al-fluoropolymers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2024, 47(5): 430-437.
- [30] GJB772A-1997 502.1, DTA 和 DSC 测试安定性和相容性[S]. 1997.
- GJB772A-1997 502.1, DTA and DSC tests for stability and compatibility[S]. 1997.
- [31] 庞维强, 胥会祥, 廖林泉, 等. 高能硼氢燃烧剂与固体推进剂常用组分相容性的DSC法研究[J]. *固体火箭技术*, 2013, 36(1): 67-78.
- PANG Wei-qiang, XU Hui-xiang, LIAO Lin-quan, et al. Study on compatibility of high energy borohydride combustion agents with common components of solid propellants by DSC method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(1): 67-78.
- [32] 陈思彤, 董可海, 孔令泽, 等. 固体推进剂组分相容性评定方法研究进展[J]. *兵器装备工程学报*, 2019, 40(9): 87-93.
- CHEN Si-tong, DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, et al. Research progress on compatibility methods of evaluating of ingredient compatibility solid propellant[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2019, 40(9): 87-93.
- [33] WADA Y, SEIKE Y, TSUBOI N, et al. Combustion model of tetra-ol glycidyl azide polymer[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 2005-2012.
- [34] KUBOTA N, SONOBE T. Combustion mechanism of azide polymer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1988, 13(6): 172-177.
- [35] 丁海琴. 用于弹药的聚合物合成、改性与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- DING Hai-qin. Polymer synthesis, Modification and performance research for ammunition[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

3D Printing of NC/GAP and its Performance

HE Ao¹, ZHU Juan³, SHI Xian-rui⁴, SHEN Jin-peng^{1,2}, LI Zhao-qian^{1,2}, WU Bo^{1,2}, PEI Chong-hua^{1,2}

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. State Key Laboratory for Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Luzhou North Chemical Industries Co., LTD., Luzhou 646000, China; 4. Xi'an Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China)

Abstract: To study the structure and performance of NC/GAP printed samples, nitrocellulose (NC) and glycidyl azide polymer (GAP) were used as raw materials to prepare NC/GAP printed samples with GAP mass fractions ranging from 0% to 30% via 3D printing. The structure, thermal stability, combustion performance and mechanical properties of NC/GAP composites were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), high-speed camera, oxygen bomb calorimeter and universal tensile testing instrument. Results show that the NC/GAP printed samples have regular morphologies, with no obvious interface between the internal layers. With the increasing of GAP content, the thermal stability gradually enhances, the compatibility between NC and GAP gradually deteriorates, the tensile strength gradually decreases, and the combustion rate shows a trend of first increasing and then decreasing. When the mass fraction of GAP is 10%, the maximum combustion rate reaches $25.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, which is 46% higher than that of NC. When the mass fraction of GAP increases from 0% to 30%, the heat of combustion in air and argon increase from $2843.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ to $5260.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1065.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ to $1938.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, increasing by 85% and 82%, respectively.

Key words: 3D printing; nitrocellulose; glycidyl azide polymer; composite materials

CLC number: TJ55; O64; TB33

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025107

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22275150)

(责编: 姜梅)