

文章编号: 1006-9941(2023)09-0880-07

PET基高能固体推进剂3D打印配方设计与制备

石柯^{1,2}, 史钰^{1,2}, 孙鑫科^{1,2}, 吴忆雯², 任全彬³, 李伟^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 3. 航天动力技术研究院, 陕西 西安 710025)

摘要: 以四氢呋喃共聚酯(PET)基高能固体推进剂为研究对象, 设计了以定型助剂改性的PET/硝酸酯(NG/BTTN)为黏合剂体系, 高氯酸铵(AP)为固体填料, 多官能团脂肪族异氰酸酯(N-100)为固化剂的3D打印推进剂配方。对定型助剂MS在25℃条件下的定型效果、与各组分的相容性以及25, 35, 45, 55℃温度下的流变特性开展了研究, 通过仿真模拟确定了温度、喷头直径、压力等3D打印工艺参数的合理范围。结果表明MS与推进剂中与PET/NG/BTTN、AP的相容性较好, 并在一定程度上提升了推进剂的安全性能, 药浆具有温敏特性, 可在25℃达到良好的定型效果, 在温度50℃、喷头直径1.2 mm、压力11 kPa的打印参数下, 实际打印速率为8 mm·s⁻¹, 首次实现了PET基高能固体推进剂3D打印成型。

关键词: PET高能固体推进剂; 3D打印; 仿真模拟; 流变特性; 相容性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023003

0 引言

固体推进剂是一种具有特定性能的含能材料, 是火箭、导弹、飞行器中固体发动机的动力源^[1], 在固体推进剂成型领域, 3D打印有望解决传统药柱成型工艺对于复杂异型药柱适应性差的问题, 并能提高推进剂研制生产过程中的安全性, 实现人机隔离远程操作^[2-4]。因此, 将3D打印技术应用于固体推进剂的制造成为当今研究的热门方向之一, 国内外相继开展了大量相关的研究^[5-8]。Michael等^[9]采用热挤压注塑式进料装置打印出了石蜡基的固体推进剂药柱, 并成功进行了点火试验, 首次验证了3D打印技术在固体推进剂成型领域应用的可行性。Rhoads等^[10]采用单喷

嘴挤出式增材制造技术, 制备出了复杂结构的端羟基聚丁二烯(HTPB)固体推进剂药柱, 通过填充密度的变化调控药条燃速, 有望实现3D打印固体推进剂药柱燃烧和推力可控。Li等^[11]开发出一种新型含能树脂丙烯酸酯端聚3-硝甲基-3-甲基希烷(APNIMMO), 采用光固化3D打印方式制备出固体推进剂药柱, 与惰性黏合剂药柱相比该药柱在100 MPa下的燃速提升了480%。Wang等^[12]以热塑性黏合剂RS为连续相, 铝粉和高氯酸铵为固体填料, 设计出适用于3D打印的固含量为80%的巧克力型推进剂配方, 该推进剂可在90℃以下实现熔融成型, 具备可调节的粘度、优良的安全性能和可观的能量潜力, 可用于固体推进剂快速成型工艺研究。此外, 国际上还有大量关于固体推进剂增材制造相关的研究^[13-20], 这一系列的研究结果表明3D打印固体推进剂是可行的, 并且有良好的应用前景。

但在已有的文献资料中, 实现3D打印的固体推进剂多为石蜡、HTPB等低、中能推进剂^[9-20], 尚未见任何有高能固体推进剂3D打印的公开报道。因此, 通过配方设计及实验验证获得3D打印的高能固体推进剂药柱具有重大意义。

本研究以PET基高能固体推进剂为研究对象, 通

收稿日期: 2022-12-30; 修回日期: 2023-02-19

网络出版日期: 2023-07-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(NSFC 22275051, 22105067, 22205060)

作者简介: 石柯(1992-), 男, 工程师, 主要从事固体推进剂增材制造研究。e-mail: shike@casc42.cn

通信联系人: 李伟(1977-), 女, 研究员, 主要从事固体推进剂相关研究。e-mail: gracelee@mail.ustc.edu.cn

任全彬(1970-)男, 研究员, 主要从事固体火箭发动机相关研究。e-mail: rqb8003@163.com

引用本文: 石柯, 史钰, 孙鑫科, 等. PET基高能固体推进剂3D打印配方设计与制备[J]. 含能材料, 2023, 31(9):880-886.

SHI Ke, SHI Yu, SUN Xin-ke, et al. Formulation Design and Preparation of 3D Printed PET Based High-energy Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2023, 31(9):880-886.

过添加少量定型助剂 MS,对黏合剂体系进行共混改性,使其常温下可逐层堆积成型,满足 3D 打印需求。通过仿真模拟确定最佳的 3D 打印工艺参数,进行实验验证,获得 3D 打印的 PET 基高能固体推进剂药柱。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

原材料:环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚(PET),黎明化工研究院;硝酸酯(NG/BTTN),湖北航天化学技术研究所;高氯酸铵(AP, $D_{50}=130\ \mu\text{m}$),大连高佳化工有限公司;定型助剂 MS 为 $(\text{C}_{12.8}\text{H}_{24.6}\text{O}_2)_n$,实验室自制;多官能团脂肪族异氰酸酯(N-100),黎明化工研究院。

仪器与软件:AMSS-G2 旋转流变仪,美国 TA 公司;高温差示扫描量热仪(DSC-TG),STA 449 F3 Jupiter,德国;FOODB OT-GD 型 3D 打印机,杭州时印科技公司;WM-1 摩擦感度仪、HT-2018 静电感度仪、WL-1 撞击感度仪,湖北航天化学技术研究所;3D 打印切片软件 Cura、ANSYS 模型构建平台、FLUENT 仿真模拟平台,以上均为商用软件。

1.2 固体推进剂制备

3D 打印 PET 基固体推进剂制备:PET、NG/BTTN、MS 按不同比例在 50 °C 混合,制备适用于 3D 打印的 PET 基黏合剂体系,以 AP 作为固体填料、N-100 作为交联固化剂混合制备固体推进剂药浆,利用 3D 打印推进剂药柱,35 °C 固化 3 d,50 °C 固化 4 d 成型,固体推进剂具体配方如表 1 所示。

表 1 3D 打印 PET 基固体推进剂配方

Table 1 Formulation of the 3D printing PET-based solid propellant

formula	MS	PET/NG/BTTN	AP	N-100
mass fraction	0.5%–5%	15%–20%	70%–75%	0.5%–1%

1.3 性能表征

相容性测试:MS 与 PET/NG/BTTN、AP 相容性采用差示扫描量热仪(DSC)进行分析,测试条件: N_2 氛围,升温速率为 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

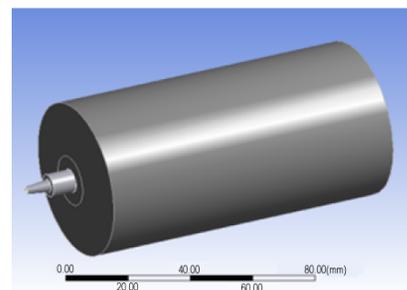
流变特性测试:采用旋转流变仪对推进剂样品进行测试,流动扫描测试条件:25 mm 平板,温度 25, 35, 45, 55 °C;动态频率测试条件:40 mm 平板,应变率 0.1%,温度 25 °C。

感度测试:摩擦感度依据 QJ2913–1977 标准^[21]测试,摆角 66°;撞击感度依据 QJ3039–1998 标准^[22]

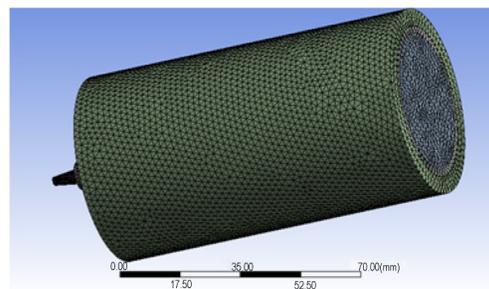
测试,落锤质量 49 N;静电感度依据 QJ1469–1988 标准^[23]测试,测试电容 $3900\times 3\ \text{PF}$,针距 1 mm,室温 20 °C。以上测试结果均进行 5 次求平均值。

1.4 仿真模拟

为获得 PET 基高能固体推进剂 3D 打印的工艺参数,降低试错成本同时确保打印过程安全性,通过 FLUENT 仿真软件^[24]对 3D 打印过程喷头直径、温度、压力大小等参数进行了模拟。首先基于 ANSYS 平台的 Geometry 模块建立了喷头、料筒模型,并用其 Fill 功能填充液相部分,然后将模型导入 ANSYS Mesh 模块进行网格划分,设置边界条件和初始条件并导入本构方程参数,确定实验参数后进行有限元模拟。如图 1 所示为 3D 打印料筒、喷头模型及其网格划分示意图。



a. 3D printing cylinder and nozzle model



b. 3D printing model mesh generation

图 1 3D 打印料筒、喷头模型及其网格划分

Fig.1 Schematic of 3D printing cylinder, nozzle models and mesh generation

2 结果与讨论

2.1 相容性与感度分析

高能固体推进剂能量高,危险性高,为保证 PET 基高能固体推进剂 3D 打印过程的安全性,研究采用 DSC 方法对定型剂 MS 与药浆中各组分相容性与药浆感度进行了表征分析,根据相容性实验要求^[25],研究中定型剂 MS 与其他组分的比为 1:1。其表征结果如图 2 所示。

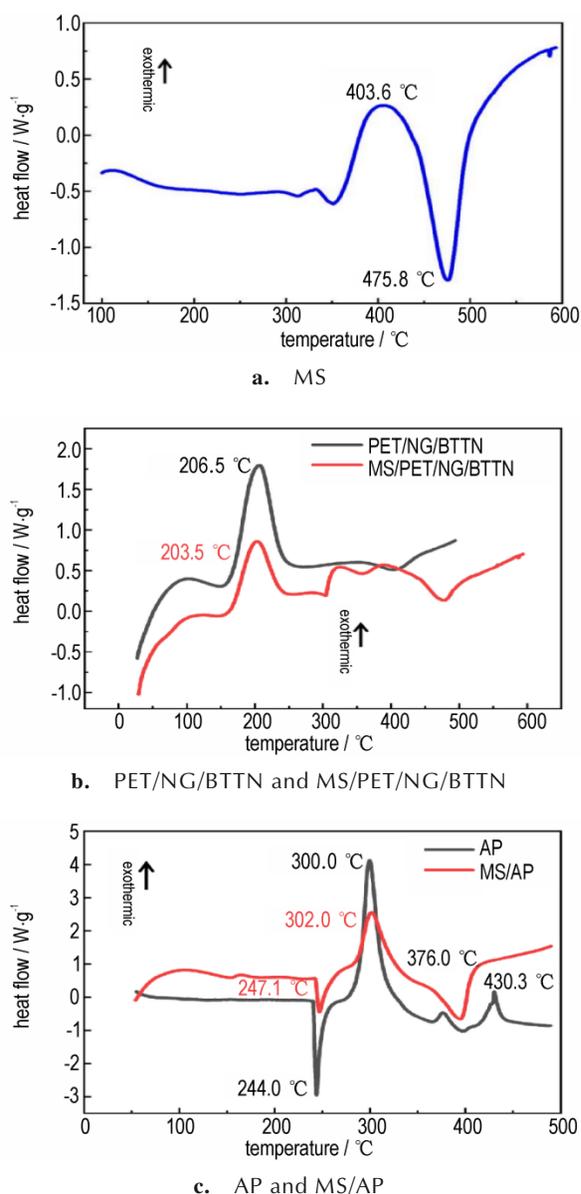


图2 混合体系的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of the shaping agent and the mixed system

DSC方法评价材料的相容性是通过材料的热分解峰的偏移大小判断相容性^[25-26]。从图2a可以看出, 定型剂MS在403.6 °C出现明显的第一放热峰, 475.8 °C出现明显的吸热峰。从图2b可以看出, PET/NG/BTTN在206.5 °C处出现1个热分解峰, 加入MS后在203.5, 325.3 °C处分别出现2个热分解峰, 其中325.3 °C处是MS的热分解峰, 该峰与纯MS第一放热峰相比明显左移, 说明硝酸酯体系促进了MS的热分解。以上结果表明PET/NG/BTTN的初始分解温度为206.5 °C, 加入MS后体系初始分解温度减少了3 °C, 即混合体系的热分解峰温差值 ΔT_p 为3 °C。根据国军

标GJB772A-1997 502.1方法^[26], $\Delta T_p < 2$ °C, 相容性良好, 3 °C $< \Delta T_p < 5$ °C, 轻度作用。分析认为, MS与PET/NG/BTTN体系轻度作用, 相容性较好。从图2c可以看出纯AP在244.0 °C处存在1个吸热峰, 在300.0, 376.0, 430.3 °C处分别存在3个热分解峰, 加入MS后体系第一吸热峰与第一热分解峰与纯AP基本吻合, 第二、第三热分解峰消失, 这可能是由于MS的分解峰掩盖了放热峰。加入MS前后, 体系第一热分解峰差值 ΔT_p 为2 °C, 依据GJB772A-1997 502.1方法^[26], 说明MS与AP的相容性良好。

固体推进剂的感度反映了其在外部机械、静电作用下发生爆炸的难易程度, 是评价固体推进剂安全性能的重要指标^[1]。为此, 对药浆进行了感度测试, 结果如表2所示。由表2可以看出, 添加MS前后推进剂药浆体系的摩擦感度 P 由16下降至0; 撞击感度 E_1 由13.5 J变为13.7 J, 静电火花感度 E_2 由127.1 mJ变为129.2 mJ, 分析认为添加MS后药浆各项感度均有所降低, 这说明MS的添加对PET基高能药浆体系的感度特性产生了正面效应。

表2 不同推进剂药浆的感度测试结果

Table 2 Results of sensitivity test for propellant with and without MS

formula	P / %	E_1 / J	E_2 / mJ
PET/NG/BTTN/AP	16	13.5	127.1
MS/PET/NG/BTTN/AP	0	13.7	129.2

Note: P is friction sensitivity. E_1 is impact sensitivity. E_2 is static inductance.

2.2 药浆流变性能

药浆的粘度变化对3D打印成型工艺影响很大。为了解药浆的流变特性, 采用旋转流变仪对MS/PET/NG/BTTN/AP配方体系流变性能进行表征, 配方组分见表1, 结果如图3、图4所示。

图3为药浆在25, 35, 45, 55 °C条件下的粘度值(η)与剪切应力(τ), 实验过程中剪切速率为 0.6 s⁻¹。从图3a中可以看出, 相同温度下, 加入MS后药浆粘度值显著升高; 图3b中可看出, 随着温度升高, 药浆粘度从5058.9 Pa·s降低至1017.2 Pa·s, 下降4041.7 Pa·s, 药浆所受切应力值也由3193.0 Pa逐渐降低至641.9 Pa。说明MS对配方体系的粘度影响显著, MS/PET/NG/BTTN/AP配方体系具备良好的温敏特性, 通过改变温度可使药浆粘度明显改变, 升高温度后使药浆流动所需的切应力也显著降低, 能很好地满足3D打印过程中对药浆高温挤出、低温成型的要求, 另一方面, 通过

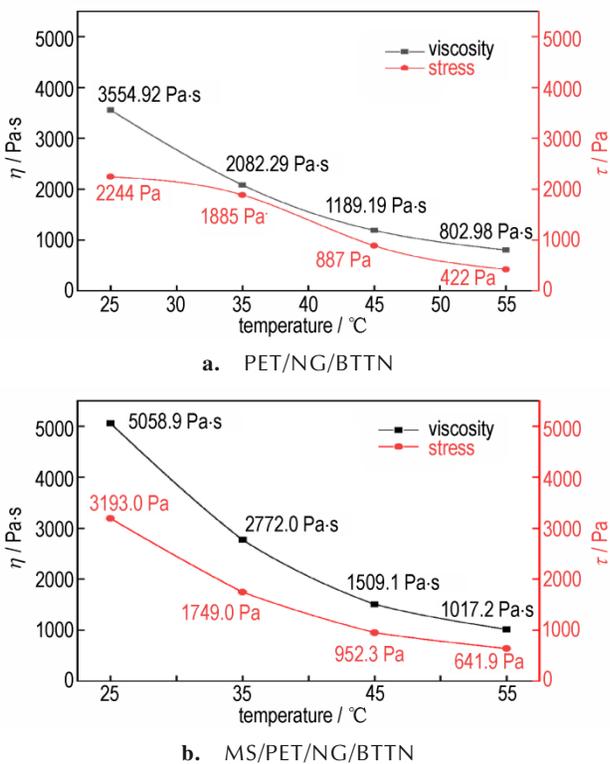


图3 粘度与应力随温度变化曲线
 Fig.3 Curves of evolution of viscosity and stress as a function of temperature for different propellants

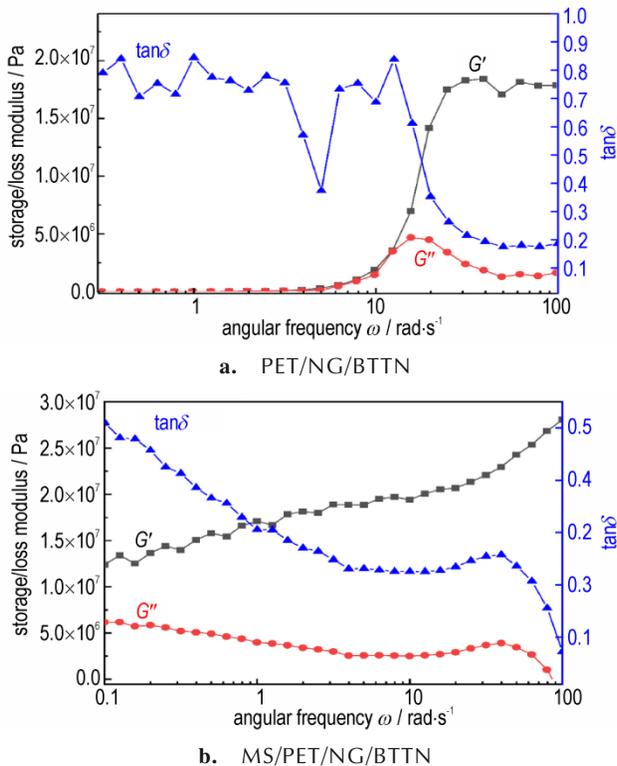


图4 25 °C条件下药浆的动态频率曲线
 Fig.4 The dynamic frequency curves of the different propellants at 25 °C

升高温度降低挤出过程所需的压力,也可以进一步提高3D打印过程的安全性。

图4为药浆在25 °C条件下的动态频率测试曲线, ω 代表测试过程中转动角频率, G' 代表体系的储能模量, G'' 代表体系的损耗模量, $\tan\delta$ 代表损耗角的正切值($\tan\delta=G''/G'$)。一般而言,当药浆满足 $G'>G''$ 、 $G'>10^3$ Pa, 且 $\tan\delta<0.8$ 时药浆呈现出类固体状态,不受其他外力作用时不产生宏观流动,能够确保堆积成型的结构不坍塌,实现体系3D打印^[26]。从图4a中可以看出,当未添加MS时,当 $\omega<10$ rad·s⁻¹时,药浆体系 G' 与 G'' 不存在显著差异, $\tan\delta$ 也存在较大波动,不满足上述的3D打印对药浆流变特性的需求;从图4b中可以看出,25 °C时添加MS的药浆储能模量 G' 大于 10^7 Pa且恒大于损耗模量 G'' , $\tan\delta$ 也恒小于0.5,说明添加MS后药浆的流变特性满足3D打印成型的要求,可实现常温(25 °C)定型。

与传统的HTPB固体推进剂相比^[27],PET基高能固体推进剂由于含有大量极性增塑剂(硝酸酯),这类药浆极易流动,经流动破坏后的力又可迅速重组,浇注时药条又粘又长^[28]。因此,添加的定型助剂要对PET基推进剂体系的流变特性影响显著,以此达到良好的定型效果。不同温度下粘度、应力结果表明,适当升温可使药浆粘度降低,更易挤出,这是由于温度升高时药浆连续相高分子链段运动的动能增加,粘度降低,流动性增大^[28]。动态频率结果显示挤出后药浆在25 °C可稳定堆积成型,表明添加MS改性后的PET基高能配方体系常温下即可实现3D打印成型。

2.3 3D打印工艺参数对挤出速度的影响作用

药浆的实际挤出速度与软件设定速度相匹配是3D打印成型的关键,因此模拟了挤出压力、喷头大小、挤出温度对药浆挤出速度的影响规律。

参考文献[27]中HTPB固体推进剂打印成型(65 °C、1 mm喷头)工艺参数,考虑PET高能配方药浆危险性更高,打印温度应适当降低,将模拟温度设定为50 °C,喷头直径为1 mm保持不变,模拟压力最大值与对应喷头处挤出速度,结果如表3所示。结果显示最大压力每升高1 kPa,挤出速度升高约1 mm·s⁻¹。

考虑当喷嘴孔径较小时,压力过小无法挤出;当喷嘴孔径较大时压力过大会存在挤出胀大效应,因此,将模拟压力设定为中位数11 kPa,温度为50 °C保持不变,喷头直径与对应喷头处挤出速度如表4所示。结果显示随着喷头直径变大,挤出速度逐渐升高,但不存在明显的线性关系。

表3 不同压力对推进剂挤出速度影响

Table 3 Effect of different pressures on propellant extrusion velocity

pressure / kPa	velocity / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
8	5.1
9	6.0
10	6.9
11	8.0
12	9.1
13	10.2
14	11.1

表4 不同直径喷头对推进剂挤出速度影响

Table 4 Effect of the nozzle with different diameters on propellant extrusion velocity

diameter / mm	velocity / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
0.4	2.5
0.6	5.0
0.8	6.2
1.0	8.0
1.2	11.6
1.4	15.2
1.6	18.1

温度会影响药浆粘度进而影响挤出速度,选取上述模拟结果中位数,将模拟压力设定为 11 kPa,喷头直径设定为 1 mm,料筒温度与对应喷头处挤出速度如表 5 所示。结果显示在 45~55 °C 范围内,由于温度变化幅度小,温度的改变对挤出速度影响不大,挤出速度集中在 $8.0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右,但随温度升高呈上升趋势。

以上结果表明,挤出压力、喷头直径、温度的升高都会造成药浆挤出速度的增加,这和文献[29]总体趋势一致。

根据以往研究结果^[27],HTPB 固体推进剂打印速度为 $6.0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,考虑仿真模拟与实际结果存在差异以及尽可能确保高的打印效率,选取挤出速度在 $6\sim 12 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

表5 不同温度对推进剂挤出速度影响

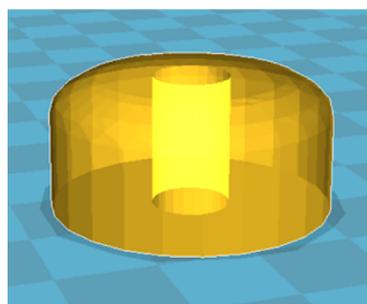
Table 5 Effect of different temperatures on propellant extrusion velocity

temperature / °C	velocity / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
45	7.6
47	7.7
49	8.0
51	8.0
53	8.1
55	8.2

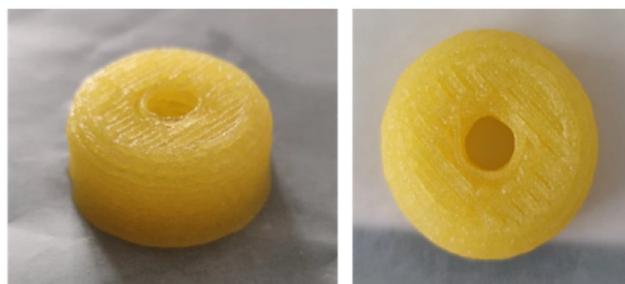
范围内的模拟参数开展实验验证,以此降低试错成本。因此,在实际打印参数选取过程中,温度选取 $(50\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,压力在 9~13 kPa,喷头直径在 0.8~1.2 mm。

3 固体推进剂 3D 打印成型

以仿真模拟结果作为参考,结合以往实验经验,尝试了不同温度、喷头直径、挤出速度下推进剂的成型效果,最终在温度为 50 °C、喷头直径为 1.2 mm、压力为 11 kPa 的参数下打印出结构完整的 PET 基高能固体推进剂药柱,实际打印速度为 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,配方组分见表 1。如图 5a 所示为 CAD 软件绘制的药柱模型图,图 5b 为 3D 打印药柱的侧面和正面实物图,由底面直径为 25 mm、高为 10 mm 的圆柱形底座和高为 4 mm 的“圆拱型”结构组成。后续将进一步优化配方设计与打印工艺,开展高能固体推进剂大尺寸药柱 3D 打印工作,以期实现工程化应用。



a. model diagram



b. 3D printing of physical drawings

图5 3D 打印推进剂模型与实物图

Fig. 5 The model diagram and real images of 3D printing propellant

4 结论

(1) DSC 结果表明 MS 与 PET/NG/BTTN、AP 的相容性较好;感度结果表明,MS 的添加在一定程度上降低了药浆的感度,提升 PET 基高能固体推进剂的安全

性;流变结果表明,MS改性后药浆粘度具有温敏特性,可在25℃堆积成型。

(2) 仿真模拟结果显示,挤出压力、温度、喷头直径的增加均会促使推进剂挤出速度的增加,打印参数的选取范围为:温度选取(50±2)℃,压力在9~13 kPa,喷头直径在0.8~1.2 mm,挤出速度保持在6~12 mm·s⁻¹范围内。

(3) 在50℃、1.2 mm喷头直径、11 kPa压力打印参数下,实际打印速度为8 mm·s⁻¹,首次实现了结构完整的PET基高能固体推进剂药柱3D打印并固化成型。

参考文献:

- [1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 中国宇航出版社, 2014.
- [2] PANG Ai-min. Solid rocket propellant theory and engineering [M]. Beijing:China Astronautic Publishing House, 2014.
- [3] JASVEER S, XUE J. Comparison of different types of 3d printing technologies [J]. *International Journal of Scientific and research Publications (IJSRP)*, 2018, 8(4):p7602.
- [4] OZTAN C, COVERSTONE V. Utilization of additive manufacturing in hybrid rocket technology: A review [J]. *Acta Astronautica*, 2021, 180(3):130-140.
- [5] WHITMORE A, MERKLEY L, TONC L, et al. Survey of selected additively manufactured propellants for arc ignition of hybrid rockets[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2016, 32(6): 1-11.
- [6] 周明月, 王立民, 梁导伦, 等. 复合固体推进剂与电阻式温度传感器一体化增材制造技术[J]. 含能材料, 2022, 30(9):927-936.
- [7] ZHOU Ming-yue, WANG Li-min, LIANG Dao-lun, et al. Integrated additive manufacturing technology of composite solid propellant and resistive temperature sensor[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9): 927-936.
- [8] YANG W, HU R, ZHENG L, et al. Fabrication and investigation of 3D-printed gun propellants [J]. *Materials & design*, 2020, 192(7):108761.
- [9] 聂福德, 王军. 含能材料与3D打印融合发展的思考[J]. 含能材料, 2022, 30(9):874-876.
- [10] NIE Fu-de, WANG Jun. Development of energetic material and 3D printing technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9):874-876.
- [11] 张习龙, 刘苗娥, 喻尧, 等. 3D打印技术制备固体推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1):1-6.
- [12] ZHANG Xi-long, LIU Miao-e, YU Xiaoet al. Research progress of solid propellants prepared by 3D printing technique[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 1-6.
- [13] MICHAEL C, ALIX C, NICK E, et al. 3D printer for paraffin based hybrid rocket fuel grains[C]//53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting, Kissimmee, Florida, 2015: 0924.
- [14] RHOADS F, GUNDUZ E. Methods and apparatus for 3d printing of highly viscous materials[P]. Japan, 2018 :WO089341 A1.
- [15] LI M, YANG W, XU M, et al. Study of photo curable energetic resin based propellants fabricated by 3D printing[J]. *Materials & Design*, 2021, 45(2):109891.
- [16] 王伟, 李伟, 王芳, 等. 增材制造研究用巧克力型推进剂设计与制备[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(5):71-74.
- [17] WANG Wei, LI Wei, WANG Fang, et al. Design and preparation of chocolate-type propellant used for additive manufacturing research [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(5):71-74.
- [18] WANG X, JIANG M, ZHOU Z, et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective [J]. *Composites Part B Engineering*, 2017, 110(2):442-458.
- [19] ZHAKYEV A, WANG P, ZHANG L, et al. Additive manufacturing: Unlocking the evolution of energy materials [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(10):170-187.
- [20] MCCLAIN M, GUNDUZ I, SON S. Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(3):3135-3142.
- [21] LI M, GAO Y, HU R, et al. Thermal study of apnimmo/CL-20 based propellants fabricated by 3D printing [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 706(3): 179072.
- [22] GARINO S, ANTONACI P, PASTRONE D, et al. Photo-polymerization for additive manufacturing of composite solid propellants[J]. *Acta Astronautica*, 2021, 182(2):58-65.
- [23] 苏醒, 那青, 党丽, 等. 增材制造技术在含能材料领域中的应用 [J]. 新技术新工艺, 2020, 12(3):26-30.
- [24] SU XING, NA Qing, DANG Li, et al. Application of additive manufacturing in energetic materials fields [J]. *New Technology & Process*, 2020, 12(3):26-30.
- [25] 刘庆东, 吴祝骏, 李苗苗, 等. 固体推进剂3D打印技术研究进展[J]. 航空材料学报, 2021, 41(6):23-32.
- [26] LIU Qing-dong, WU Zhu-jun, LI Miao-miao, et al. Research progress of 3D printing technology for solid propellant[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(6):23-32.
- [27] 吕硕, 强洪夫, 刘英. 复合固体推进剂增材制造技术研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2021, 44(5):670-677.
- [28] LV Shuo, QIANG Hong-fu, LIU Ying. Research progress of additive manufacturing technology for composite solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(5):670-677
- [29] QJ 2913-1997, 复合固体推进剂摩擦敏感度测定方法[S]. 1997.
- [30] QJ 2913-1997, Test method for friction sensitivity of composite solid propellants[S]. 1997.
- [31] QJ 3039-1998, 复合固体推进剂落锤撞击敏感度试验方法[S]. 1998.
- [32] QJ 3039-1998, Test method for drop weight impact sensitivity of composite solid propellants[S]. 1998.
- [33] QJ 1469-1988, 复合固体推进剂及其他火炸药静电火花敏感度测试方法[S]. 1998.
- [34] QJ 1469-1988, Test method for electrostatic spark sensitivity of composite solid propellants and other explosives[S]. 1998.
- [35] 李勇, 刘志友, 安亦然. 介绍计算流体力学通用软件—Fluent [J]. 水动力学研究与进展, 2001, 16(2):5.
- [36] LI Yong, LIU Zhi-you, AN Yi-ran. Introduction to general software for computational fluid dynamics—Fluent [J]. *Journal of Hydrodynamics*, 2001, 16(2):5.
- [37] 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.
- [26] 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
- [27] 史钰, 任全彬, 黄谱, 等. 一种改性 HTPB 固体推进剂的流变特性及其 3D 打印成型[J]. 含能材料, 2022, 30(8):826-832.
- SHI Yu, REN Quan-bin, HUANG Pu, et al. Rheological properties and 3D printing of a modified-HTPB solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8):826-832.
- [28] 唐汉祥. 推进剂流变学概论[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2021.
TANG Han-xiang. Introduction to propellant rheology [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2021.
- [29] 管梦茹, 黄玲. 含能材料 3D 打印挤出模拟及安全性分析[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(5):156-160.
GUAN Meng-ru, HUANG Ling. Simulation and safety analysis of 3D printing extrusion of energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2020, 41(5): 156-160.

Formulation Design and Preparation of 3D Printed PET Based High-energy Solid Propellant

SHI Ke^{1,2}, SHI Yu^{1,2}, SUN Xin-ke^{1,2}, WU Yi-wen², REN Quan-bin³, LI Wei^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 3. Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: Taking tetrahydrofuran copolyether (PET)-based high energy solid propellant as the research focus, the 3D printed propellant was designed and formulated with PET/nitrate(NG/BTTN) as the binder system modified by shaping agent(MS), ammonium perchlorate(AP) as the solid filler and polyfunctional aliphatic isocyanate (N-100) as the curing agent. The shaping effect of MS at 25 °C, its compatibility with each component, and its rheological properties at 25, 35, 45, 55 °C were studied. The reasonable range of the processing parameters for 3D printing such as temperature, nozzle diameter and pressure were determined preliminarily by simulation. The results show that MS has good compatibility with PET/NG/BTTN and AP in the propellant, and it also improves the safety performance of the propellant to a certain extent. The obtained slurry exhibits the temperature-sensitive characteristics, capable of achieving good setting effect at 25 °C. By applying the determined printing parameters involving the temperature of 50 °C, the nozzle diameter of 1.2 mm and the pressure of 11 kPa, the actual printing rate can be approached to 8 mm·s⁻¹, which is the first time that the 3D printing of PET based high-energy solid propellant to be realized.

Key words: PET-based high energy solid propellant; 3D printing; simulation; rheological properties; compatibility

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023003

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. NSFC 22275051, 22105067, 22205060)

(责编: 王馨逸)