

固体推进剂老化过程影响因素及化学 反应机理研究进展

霍文龙, 谢丽娜, 孙雪莹, 张婷婷, 张健, 夏德斌, 杨玉林, 林凯峰*

(哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 基于固体推进剂的贮存老化, 以 NEPE 推进剂和以 HTPB 推进剂为代表, 综述了近年来固体推进剂老化进程中所受的各种影响因素、作用机制及化学反应机理研究进展。总结了温湿度、应力和环境气氛为代表的外部环境因素, 配方性质、组分变化和添加剂等内部影响因素对推进剂老化及贮存失效期限的影响。分别从微观和宏观角度出发, 分析了内外部各种影响因素加速或减缓固体推进剂老化进程的作用机制。此外, 针对黏合剂、氧化剂、防老剂等化学组分, 总结了固体推进剂贮存老化期间发生的氧化交联、分解、降解断链等主要化学反应, 并分析了各个反应发生的机理及原因。最后, 展望了未来固体推进剂老化影响因素研究的发展趋势, 并为今后固体推进剂老化机理及失效模式研究提供了研究思路。

关键词: 固体推进剂; 老化过程; 影响因素; 作用机制; 化学反应; 机理; 失效模式

中图分类号: V512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2023)10-0064-13

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.10.008

Affecting Factors and Chemical Reaction Mechanism of Composite Solid Propellants during the Aging Process

HUO Wen-long, XIE Li-na, SUN Xue-ying, ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian,
XIA De-bin, YANG Yu-lin, LIN Kai-feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Based on storage aging of solid propellants, the research progress of various affecting factors, action mode and chemical reaction mechanism on the aging process of solid propellants in recent years is reviewed with NEPE propellants and HTPB propellants as the representatives. The effects of external environmental factors such as temperature and humidity, stress and ambient atmosphere, formula properties, composition changes and additives on propellant aging and storage failure time are summarized. The mechanism of internal and external factors to accelerate or slow down the aging process of solid propellant is analyzed from micro and macro perspectives. In addition, the oxidative crosslinking, decomposition and chain breaking of chemical components such as adhesives, oxidants and antioxidants during propellant aging are summarized, and the mechanism and reasons of each reaction are analyzed. Finally, the future development trend of the research on the affecting factors of solid propellant aging is prospected, and the research routes for the research on the aging mechanism and failure mode of solid propellant in the future are provided.

收稿日期: 2023-09-14; 修订日期: 2023-10-14

Received: 2023-09-14; Revised: 2023-10-14

引文格式: 霍文龙, 谢丽娜, 孙雪莹, 等. 固体推进剂老化过程影响因素及化学反应机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(10): 64-76.
HUO Wen-long, XIE Li-na, SUN Xue-ying, et al. Affecting Factors and Chemical Reaction Mechanism of Composite Solid Propellants during the Aging Process[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(10): 64-76.

*通信作者 (Corresponding author)

KEY WORDS: solid propellant; aging process; affecting factors; action mode; chemical reaction; mechanism; failure mode

固体推进剂是固体火箭发动机的能源材料,它能够在燃烧过程中快速释放出化学能量,同时产生高温气体产物。固体推进剂一般是由高分子黏合剂、氧化剂、金属填料以及一些增加推进剂性能和工艺适应性的添加剂组成的高能混合材料。氧化剂和黏合剂是固体推进剂的主要组分,可以为推进剂的燃烧过程提供能量。现今应用于固体推进剂的黏合剂体系主要有端羟基聚丁二烯(HTPB)、高能硝酸酯增塑聚醚(NEPE)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、端羧基聚丁二烯(CTPB)、端羟基聚醚预聚物(HTPE)等。在众多推进剂体系中,HTPB和NEPE固体推进剂因低黏度、高能量、高密度等优点脱颖而出,是当今应用较为广泛的推进剂类型^[1-2]。固体推进剂在制备完成后,一般不会立刻投入使用,随着贮存时间加长,推进剂的微观物理化学性质,甚至装药结构均会发生一系列变化。这些物理特性、化学成分或热力学状态的变化所引起的弹道、燃烧和力学性能改变被称为推进剂的老化^[3]。

固体推进剂的组分包含多种物质,其老化过程机理复杂,会因多种因素的影响加快或减缓^[4]。目前人们对于推进剂老化过程的认识主要集中在性能变化方面,通过深入探究推进剂中各组分发生的化学反应,明确化学反应发生的过程及机理,即可更深层次地了解推进剂的失效模式,从而建立全新的固体推进剂失效评估方法。因此,明确推进剂老化过程中所受的内部和外部环境因素,了解各种因素对推进剂老化进程的影响,把握其中所涉及的化学反应机理具有重要意义。本文介绍了复合固体推进剂的老化过程及影响因素种类,重点对近年来影响HTPB和NEPE固体推进剂老化过程因素种类的研究进展进行了综述,分析了各因素减缓或加速推进剂老化进程的作用机制,以及所涉及的化学反应机理,为接下来推进剂老化方面的研究提供思路。

1 影响推进剂老化的外部因素

固体推进剂作为一种广泛应用的复合含能材料,由于其内部组分性质各异,老化过程中会受到多种外部因素的影响。推进剂老化过程中的外部影响因素主要是指温湿度、贮存气氛和应力等。

1.1 温湿度

在外部环境因素中,固体推进剂周围的温湿度对其老化损伤过程的影响相对较大。固体推进剂在服役前的固化、运输及贮存过程中,会经历多种不同的温度区间变化,环境温度的升高会促进推进剂某些组分的分解反应和迁移,加快推进剂的老化进程,使其性

能下降,进而影响其贮存寿命。

张哲等^[5]考虑了温度和时间双因素,将50、60、70℃条件下固体推进剂力学性能参数的变化程度进行了对比。研究发现,随老化时间的延长,固体推进剂的抗拉强度和伸长率均有所下降,并且随着温度的升高,2种力学参数的下降幅度均有不同程度的增大。对所得数据进行时间-温度双因素方差计算得知,温度和时间均对推进剂老化过程中的力学性能有显著影响,且时间的影响更为显著。在贮存条件下,推进剂周围的温度时刻在改变,而且推进剂自然老化评估时间成本过高^[6]。Naseem等^[7]以天气变化在内的环境温度因素作为基础,考虑昼夜和季节更替的温度变化影响,建立了一种循环热加速老化方法。此外,通过调查和计算近似得出推进剂老化试验地区1年之内的平均温度,并将循环老化方法与恒温老化方法进行比较,证实了循环热加速老化方法的可行性。最后,通过抗拉强度等力学性能测试证明了昼夜温度的细微变化对推进剂的老化进程有显著影响。

为了进一步探究温度对推进剂老化的影响,魏小琴等^[8]通过80℃水浴烘箱老化试验,研究了HTPB固体推进剂的老化损伤,并且分析了温度影响贮存损伤的作用机制。研究发现,由于热载荷作用,老化过程中氧化剂高氯酸铵(AP)持续分解产生活性物质,使HTPB链段发生氧化交联和降解断链反应,碳碳双键含量随着推进剂的老化进程减少。

此外,固体推进剂中的部分组分(如AP)具有水溶性或吸湿性,外部环境湿度较大时,可能会发生吸潮或溶解现象^[9]。当渗入推进剂基体内部的水分过多时,可能会导致推进剂内部组分间界面的损伤,从而出现“脱湿”现象,影响推进剂的力学性能,甚至导致推进剂装药失效。池旭辉等^[10]在(20±5)℃下,将NEPE固体推进剂分别置于相对湿度为99%、85%、70%、50%、30%等环境下进行贮存老化试验。结果表明,环境相对湿度高于平衡湿度(23%)时,NEPE固体推进剂的老化速率会随贮存时间的延长而加快,推进剂的各项性能与低湿度(<23%)环境相比,下降幅度明显增大,表明湿度对于推进剂老化的影响较为显著。此外,池旭辉等^[11]还进行了不同温度(20、40、50、60、70℃)和湿度(75%~90%)的NEPE推进剂贮存试验,发现温度和湿度具有协同效应,均会加速推进剂的老化。其中,湿老化为物理老化作用,热老化为化学老化作用。

Harniv等^[12]通过测试HTPB固体推进剂在0%~100%相对湿度条件下的膨胀指数来衡量水解反应对于推进剂的老化损伤程度。结果显示,在相对湿度低于92%时,并未发现推进剂吸收水分造成的损伤,说明该方法不能用来评估推进剂的老化损伤。张

晓军等^[13-14]研究了湿度和温度对 HTPB 固体推进剂老化过程中质量损失百分数、抗拉强度和初始模量的影响,并且比较了温湿度 2 种因素对于老化损伤的贡献率。结果表明,湿度对于推进剂老化性能的影响较为显著,而温湿度交互作用影响较小。HTPB 固体推进剂的湿热老化进程可分为 3 个阶段,老化前期推进剂的吸湿作用占主导,中期基体的断链或交联占主导作用,随温湿度变化而变化,老化后期则是黏合剂链段的氧化交联作用占主导。干燥处理后,吸湿造成的力学性能参数变化会部分恢复,但是断链造成的性能变化不可恢复。常新龙等^[15]采用声发射信号测试与扫描电镜测试结合的方法,对 HTPB 固体推进剂的老化损伤机制进行了分析。研究表明,湿热作用对推进剂基体的损伤机制分为微观开裂、脱湿(在外界作用下推进剂中固体颗粒与黏合剂基体分离)和宏观断裂 3 种。其中,脱湿作用产生的影响较大,即吸湿导致 HTPB 基体与氧化剂颗粒间界面性能的破坏最为显著。

总的来说,温度对于老化进程的影响主要表现在加速老化过程中发生的分解、氧化、断链等化学反应,湿度的影响表现在物理层面上的吸湿,进而破坏组分间的黏结性。吸湿作用造成的老化性能变化可以通过干燥恢复,但是化学反应导致的老化性能变化是不可逆的。此外,如果吸收水分过多产生脱湿现象,引起的力学性能变化也是不可逆的^[16]。

1.2 环境气氛

长期在氧化性气氛中贮存后,橡胶材料等有机高聚物被氧化,导致其性能发生不同程度的改变^[17-19]。固体推进剂主要以高聚物作为黏合剂,周围环境气氛中含氧气时,黏合剂的结构会发生改变,进而影响推进剂的老化性能^[20-21]。Coquillat 等^[22]将以反式结构为主的 HTPB 置于不同氧压(0.01~3 MPa)和温度(60、80、100、120 °C)条件下,研究了其氧化老化动力学。结果表明,氧气的存在会消耗碳碳双键,低氧压下样品氧化后生成含羰基的物质,高氧压下样品会被快速氧化生成含过氧键的物质。于畅等^[23]分别将 HTPB 和 NEPE 固体推进剂贮存在氮气、空气和真空 3 种条件下的密封铝盒中,以 HCl 产生量评估各试样的老化情况,对比发现在氮气气氛下 HTPB 固体推进剂的老化进程较慢。相反,对于 NEPE 固体推进剂,氮气和真空条件均不能抑制其贮存老化进程。Mohammad 等^[24]在 50、60、70 °C 下,将固体推进剂分别置于空气和氮气中进行固定老化时间的加速老化试验,并通过不同计算方法评估了环境气氛对推进剂老化寿命的影响。研究发现,推进剂的寿命随着温度的升高而降低,且氮气中推进剂样品的寿命是空气中的 4 倍以上。以上研究说明固体推进剂的贮存适宜在氮气气氛下进行,此时推进剂的老化与空气和真空条件相比较为缓慢,贮存期限更长。

1.3 应力

受外界应力作用产生的应变会影响固体推进剂的老化进程,使推进剂内部结构遭到破坏,导致其刚度降低,甚至缩短其服役寿命^[25]。由定应变作用造成的推进剂老化性能的劣化即为老化损伤。董可海等^[26-27]在 10%定应变的条件下开展了 NEPE 推进剂热加速老化试验,并且测试了老化后外观形貌、增塑剂等组分含量、力学性能的变化及生成气体的情况。研究表明,在热力耦合作用下,增塑剂等多个组分均发生分解,产生 NO₂、NO、CO、HCl 等气体,并且脱湿现象是整个老化阶段的主要表现。张亮等^[28]通过围压试验研究了固体推进剂在应力载荷下的损伤机理,得出脱湿为推进剂损伤的主要机制,但是应力载荷增大后,损伤形式转变为以固体颗粒破碎为主。安静等^[29]采用双应力载荷加速老化方法,研究了温度和应力对 NEPE 固体推进剂性能的影响,并且通过 SEM 等测试分析其变化机理。研究发现,老化后力学性能变化为主要失效模式,推进剂性能下降甚至失效的主要原因是温度的变化,应力会加速热载荷造成的脱湿作用。程吉明等^[30]通过 70 °C 热力耦合加速老化试验研究了 HTPB 推进剂老化前后性能变化。研究发现,无论应力多大,氧化交联均为主要老化机理,并且在预应变超过 9% 时,会加重推进剂基体的裂痕。Zhou 等^[31]进行了 3%、6%、9% 预应变下的加速老化试验,以探究不同应力应变对 HTPB 推进剂的老化损伤的影响及其作用机制,此试验中推进剂老化的损伤程度通过组分的界面变化和临界脱湿应变进行表征。结果显示,在预应变长期作用下,推进剂中未发现明显的脱湿现象,但黏合剂界面微损伤会随应变时间的延长而增大。由于 HTPB 为无定型长链聚合物,物理张力会使其链段产生团聚和滑动,或与固体填料颗粒间产生摩擦,从而造成推进剂内部界面的微损伤。虽然外界应力会对推进剂造成损伤,但与温度相比,其对于推进剂老化进程的影响是微小的。

在长时间贮存老化过程中,固体推进剂的自重也会产生一定的应力,重力载荷的长时间作用使得推进剂发生蠕变行为,甚至造成推进剂与发动机之间的衬层脱黏^[32-33]。为了模拟发动机实际条件下的垂直-水平交替贮存,Deng 等^[34]针对 HTPB 固体推进剂开展了 1 000、10 000 s 等 2 种周期的“垂直-水平-垂直”交替蠕变试验。在蠕变试验后,推进剂的损伤量和蠕变变形量均会增大。通过研究得出,HTPB 固体推进剂的蠕变损伤分为瞬时变形、衰减蠕变、稳态蠕变和快速蠕变 4 个过程。为了解决长期贮存过程中推进剂蠕变造成的损伤,唐国金等^[35]通过三维有限元计算模拟长时间自重载荷下推进剂的老化蠕变过程,期间每 0.5 a 对发动机进行一次翻转。计算结果显示,多次翻转可以抵消一部分蠕变,此时自重产生的蠕变位移非常微小,证明了在贮存期间对发动机进行翻转可以

减缓推进剂的蠕变行为。

2 影响推进剂老化的内部因素

固体推进剂老化过程所受的内部影响主要是由于推进剂内部化学组分的差异, 例如推进剂浇铸时使用的各组分比例、高分子聚合物基体中的填料状态、填料与高分子基体间界面性质的变化等。在所有内部影响因素中, 高分子聚合物基体中的填料状态对推进剂抗老化能力及作战效能的影响相对较大。推进剂内部填料占比及各填料粒度等性质的不同, 会影响聚合物自由分子链的流动, 以及内部组分的橡胶-玻璃态转变过程, 进而对推进剂的老化进程和使用效能产生影响。

2.1 配方与组分性质

在固体推进剂的贮存过程中, 影响推进剂老化的本质内部因素是黏合剂基体链段的化学状态^[36]。固体颗粒的配方、含量和颗粒大小等性质的不同也会影响黏合剂的交联、断链和界面性质, 进而影响推进剂的老化性能^[37-38]。贺南昌等^[39]研究了 AP 粒度对 HTPB/AP 固体推进剂老化性能的影响, 发现减小 AP 的粒

度会减缓老化过程中断裂伸长率的下降速度, 这对推进剂老化性能的提升是有利的。此外, 贺南昌等^[40]以氯化钠 (NaCl) 为氧化剂作为参比, 对含硝酸钾 (KNO₃)、黑索金 (RDX) 和 AP 等 3 种单一氧化剂的 HTPB 复合推进剂进行了 80 °C 热加速老化试验, 并测试了各推进剂的老化性能, 以探究不同氧化剂对老化进程的影响。结果表明, 分解温度低的氧化剂会使推进剂的老化性能下降, 降低其服役寿命, 即在所研究的 3 种氧化剂中, 以分解温度较高的 AP 作为氧化剂的推进剂的老化贮存寿命更长。

Cerri 等^[41]通过改变 Al 的含量, 研究了不同 Al 含量和颗粒大小对 AP/Al/HTPB 固体推进剂老化性能的影响, 推进剂配方见表 1。研究发现, 从热力学角度出发, 纳米铝在高温高湿下易与水反应生成 Al(OH)₃, 所以含纳米铝的推进剂在贮存过程中更易老化。此外, 铝含量高的推进剂在老化后活性铝的含量较低, 老化性能较差。Celina 等^[42]研究了 HTPB/IPDI 聚氨酯结构在 25~125 °C 下的热氧老化, 并分析了 AP/Al/HTPB 固体推进剂中其他组分对黏合剂氧化速率的影响。通过耗氧分析得出, 推进剂的其他化学组分对 HTPB 的氧化速率没有显著影响。

表 1 推进剂的配方组成^[41]
Tab.1 Composition of the propellant formulation^[41]

| 推进剂 | AP | Al | HTPB R45M | DOA | HX-878 | 抗氧剂 565 | IPDI | 三苯基铋 | % |
|------|----|----|-----------|-----|--------|---------|------|------|---|
| AV03 | 78 | 6 | 10.72 | 4 | 0.19 | 0.2 | 0.89 | 0.02 | |
| AV04 | 72 | 12 | 10.72 | 4 | 0.19 | 0.2 | 0.89 | 0.02 | |
| AV05 | 78 | 6 | 10.72 | 4 | 0.19 | 0.2 | 0.89 | 0.02 | |
| AV06 | 72 | 12 | 10.72 | 4 | 0.19 | 0.2 | 0.89 | 0.02 | |

注: AV03 和 AV04 只含微米级铝; AV05 只含纳米级铝; AV06 含有等量的纳米级和微米级铝。

2.2 化学组分的分解和迁移

固体推进剂是一种复杂的混合物体系, 内含多种固相及液相化学组分, 各组分性质不一。在固体推进剂中, 较为活泼的组分会发生热分解或迁移现象, 对推进剂的贮存老化产生负面影响。郭宇等^[43]将存放 19 a 的 HTPB 固体推进剂装药发动机拆解, 沿推进剂径向不同位置取样, 并分别取最新生产的未老化和加速老化 1 个月的样品进行对比。研究发现, 老化过程中 Al 和 Cl 元素均发生了氧化等反应, 转化为离子持续迁移, 离子的迁移会造成推进剂老化的不均匀性, 影响推进剂的老化性能。

Pesce 等^[44]和 Venkatesan 等^[45]监测了老化前后推进剂中增塑剂的含量, 发现老化后样品表面的增塑剂含量明显高于内部, 表明增塑剂在推进剂老化过程中发生了迁移, 但不是老化现象的主要原因。Gottlieb 等^[46]研究发现, 增塑剂在推进剂的固化过程中已经发生迁移, 并且增塑剂迁移在短期内会影响推进剂的拉

伸性能。Kumar 等^[47]通过高效液相色谱法结合菲克第二定律研究了 NEPE 固体推进剂中硝酸酯增塑剂在 27 °C 和 55 °C 下的老化迁移行为。由结果可知, 增塑剂的迁移对燃烧速率和拉伸强度有明显影响, 并且迁移现象会影响 NEPE 推进剂的老化过程, 使推进剂的韧性增加。此外, 在 55 °C 下增塑剂的迁移速率较高, 这证明了热载荷会加速增塑剂的迁移。Huang 等^[48]研究了预覆盖三元乙丙聚合物 (EPDM) 绝热材料的 NEPE 推进剂/HTPB 衬垫体系在不同温度下的老化性质, 发现增塑剂和稳定剂均会在体系内发生迁移, 并且迁移速率与分子体积和扩散特性有关, 迁移量由迁移组分与基体材料分子极性比决定。Yu 等^[49]采用分子动力学模拟了推进剂中增塑剂向衬层迁移的现象, 发现衬层会抑制增塑剂的迁移。通过计算得出, 分子动力学模拟可预测硝酸酯增塑剂在老化过程中的迁移行为, 这为推进剂衬层结构优化, 从而减缓老化过程中增塑剂的迁移提供了参考。另外, 为提高推进剂的燃烧速度, 现今的复合固体推进剂中会添加二茂铁

等燃速催化剂,这些添加剂在老化过程中也会发生迁移现象,这种迁移会限制其应用,降低推进剂的服役性能^[50]。

Kong 等^[51]通过密度泛函理论(DFT),结合计算和分子动力学,模拟研究了 NEPE 固体推进剂的老化过程。分析结果得知,NEPE 推进剂的老化主要分为 2 个阶段,第一个阶段主要为黏合剂基体的氧化交联,第二阶段主要是分解和硝化。当推进剂基体的分解达到一定程度时,会使推进剂表面出现坑洞和微小裂隙,进而影响推进剂的老化性能。Sun 等^[52]将热重、差式扫描量热、质谱和红外光谱 4 种测试方法联用,测试了常温老化 5 a 前后 NEPE 固体推进剂的热性能。结果表明,增塑剂和氧化剂均会受热分解,硝酸盐则是受热蒸发。进一步分析得知,增塑剂的分解是推进剂老化性能下降的主要原因。

为了改善 HTPB 固体推进剂在缓慢加热等条件下的敏感性,国外研究人员研制出了 HTPE 固体推进剂^[53]。肖旭等^[54]对 HTPE 固体推进剂和黏合剂胶片的热加速老化进行了试验,并测试了其老化性能和组分含量变化。对比推进剂和黏合剂测试结果,发现 HTPE 固体推进剂的分解行为不同于 HTPB 推进剂,其老化过程中主要的分解物质是硝酸酯,而非 AP,而且 AP 对黏合剂起到了稳定作用。

2.3 其他添加剂

延长固体推进剂的贮存寿命是研究其老化期间性能变化的目的之一,防老剂、抗氧剂和键合剂是固体推进剂中的常用添加剂,可以通过不同的反应途径抑制推进剂的老化。王春华等^[55]分别将防老剂 H、 α -萘胺和二苯胺等 3 种不同防老剂加入 HTPB 固体推进剂中,进行了加速老化试验,以比较防老剂对推进剂老化性能的影响。结果表明,适量防老剂的加入会抑制氧化剂 AP 的分解,在室温下 3 种防老剂的效果相似,高温下防老剂 H 的效果稍好。乔应克等^[56]研究了不同对苯二胺防老剂对 CTPB 固体推进剂老化性能的影响。结果表明,对苯二胺类防老剂会减缓 CTPB 固体推进剂的老化进程,其作用机制是与固化剂发生反应,但是会使推进剂的最大抗拉强度降低。

抗氧剂最初被应用于橡胶材料,其作用机制被证明是抑制橡胶材料的氧化降解,进而延长其寿命^[57-58]。Du 等^[59]将抗氧剂加入 HTPB 固体推进剂的配方,并制成推进剂,随后通过加速老化法预测了改进前后推进剂的贮存寿命。结果表明,适当控制抗氧剂的含量可有效延长推进剂的贮存寿命。王春华等^[60]还比较了抗氧剂 At-215 和防老剂 H 对 HTPB 固体推进剂的抑制分解效果,发现抗氧剂 At-215 的效果更好。

键合剂的主要作用机制是通过提高黏合剂与固体填料之间的黏附性,以此增强推进剂的力学性能^[61]。此外,键合剂的存在也会减缓推进剂的老化进程,抑

制推进剂老化过程中的组分分解^[62]。彭网大等^[63]通过测定 AP/HTPB 固体推进剂热加速老化后多种性能的变化,研究了常用键合剂对于推进剂老化性能的影响。结果表明,键合剂的加入会降低推进剂的老化速率,增强其耐老化性能。焦东明等^[64]将分子动力学方法和 COMPASS 力场结合,模拟了 HTPB 固体推进剂中键合剂、黏合剂和固体填料之间的界面模型,并进行了一系列计算。研究结果表明,键合剂使得推进剂基体刚性增强,黏弹性减弱,并且可以抑制氧化剂分解产生气体。张习龙等^[65]利用含硼化合物合成了多种新型键合剂,用于配方中添加少烟消焰材料的 HTPB 固体推进剂,并与在用的硼酸酯键合剂进行了比较。通过 70 °C 加速老化与力学性能测试结合,证明了新型键合剂可以在增强推进剂力学性能的同时,改善推进剂的抗老化能力。此外,近期有许多研究人员致力于新型防老化分子的合成,一些分子已被证明具有抑制橡胶材料老化的作用,有望应用于推进剂的延寿工作^[57,66-67]。

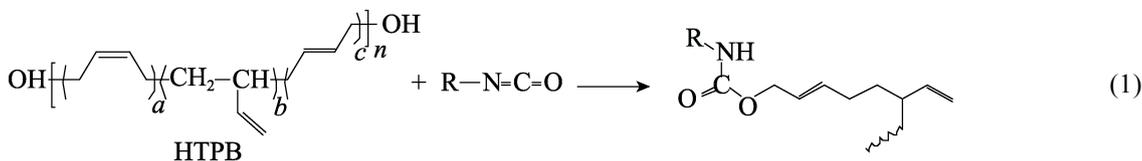
除此之外,推进剂老化过程中小分子的迁移被证实可以通过添加具有抗迁移能力的组分进行抑制。考虑到石墨烯的高电子云密度及碳链的高致密度,Li 等^[68]将石墨烯与 HTPB 复合,制成了推进剂与发动机壳体之间的内衬,以此抵抗增塑剂等小分子向推进剂界面的迁移。研究发现,石墨烯的引入使增塑剂癸二酸二辛酯(DOS)的迁移量显著降低。此外,石墨烯的引入使得推进剂内衬的致密程度更高。由于聚氨酯材料的高相容性和界面性能,Zhang 等^[69]将多种聚氨酯结构引入推进剂和衬层之间作为过渡层,并通过单轴拉伸试验和加速老化试验对其性能进行了评估。由测试及模拟结果得知,聚酯过渡层可以有效阻止推进剂中增塑剂的迁移,并且增强了推进剂与衬层之间的黏结性。随后,通过研究证明了聚酯结构的抗迁移作用归因于分子间的极性不同。Lu 等^[70]采用溶胶-凝胶法制备了石墨烯/SiO₂ 复合材料,并将其加入三元乙丙橡胶(EPDM)涂层中。研究发现,复合材料的加入使得 EPDM 的抗迁移性能提升,并且使得涂层的抗拉强度增加,有望应用于固体推进剂的抗老化研究中。

3 推进剂老化反应的化学机理

3.1 黏合剂的老化反应

作为固体推进剂的主要组成成分,黏合剂是推进剂中的主要反应物质,其分子链的结构状态和性质对推进剂的力学性能及可应用性均有非常大的影响。HTPB 作为一种有机长链高分子聚合物,其具有分子链较长、分子量等特点,室温下呈凝胶状态。HTPB 的分子链结构由多个单元组合而成,含有顺式和反式丁二烯结构。HTPB 可被用作二元醇或多元醇,一般

推进剂的黏合剂精制过程多用二元醇低聚物形成链结构中的刚性段,多元醇被用来合成主链中的柔性段^[71]。推进剂的浇铸过程中会向体系内加入固化剂,对推进剂进行固化处理。对于HTPB推进剂的老化过程,黏合剂HTPB主要发生降解断链、后固化和氧化交联3种反应。现将HTPB在推进剂老化过程中发生的反应



HTPB链段在推进剂的老化过程中会发生多种氧化反应,主导老化前中期变化。其中,交联反应被认为是老化的主要原因。HTPB固体推进剂老化过程中的双键环化反应和氧化交联反应机理如图1所示^[72]。有研究者指出^[75],HTPB发生氧化和交联反应的主要原因是氧化剂AP的分解,AP分解生成的氧化性物质可能会进攻HTPB主链上薄弱的C=C,使双键位置发生氧化交联及环化反应,但尚未明确对交联产生作用的具体活性物质种类。

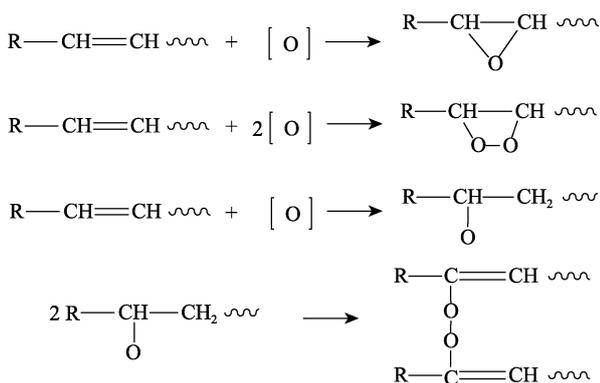
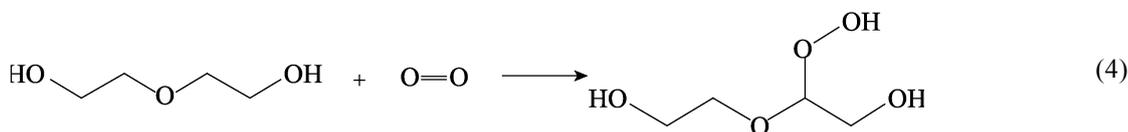


图1 HTPB推进剂氧化交联反应^[72]
Fig.1 Oxidative crosslinking reaction of HTPB propellant^[72]

推进剂老化进行到后期时,HTPB主要发生降解断链反应。此时,碳碳双键会受到其他活性物质的攻击,从而断开双键,发生式(2)的反应。HTPB进行固化反应形成的聚氨酯结构具有热力学不稳定性,会在机械载荷作用下发生断链或其他反应。研究人员^[72]对聚氨酯结构中各个化学键的键能进行了计算,结果显示,与CH₂相连的C—O键及羰基C—N键键能较小,与其他键相比较易分解,HTPB推进剂老化过程中发生的降解断链反应可能与此有关。HTPB聚氨酯简化结构可能发生的降解断链反应路径如图2所示^[74]。



总结如下^[8,72-74]。

固化剂与HTPB发生固化反应后,剩余未完全反应的异氰酸酯在偶联剂的作用下会与HTPB分子的链结构继续进行反应,被称为后固化。根据文献^[72,73]中研究结论得出,HTPB与不同固化剂发生的反应通式见式(1)。

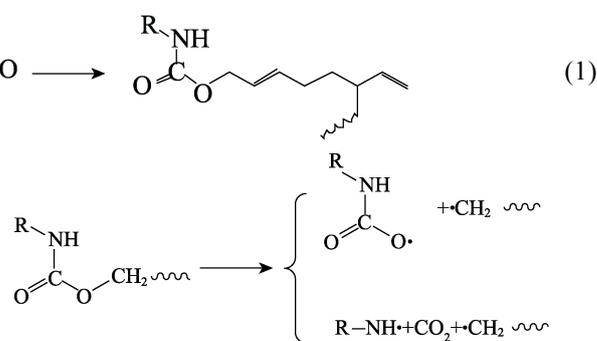
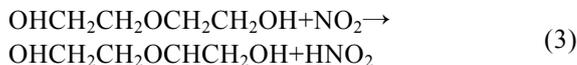


图2 聚氨酯结构的降解断链反应示意图^[74]
Fig.2 Schematic diagram of the chain breaking reaction of polyurethane structure^[74]

用于NEPE推进剂的黏合剂类型众多,例如聚乙二醇、四氢呋喃共聚物(PET)、聚己二酸乙二醇酯。本文以聚乙二醇黏合剂体系为例,将NEPE复合固体推进剂的老化反应总结如下^[11,51,76]:

NEPE的老化过程较为复杂,主要发生分解反应、硝化反应、夺氢反应、氧化和交联反应。NEPE推进剂的固化反应与HTPB推进剂类似,表现为羟基端与固化剂异氰酸酯的C=N进行的加成反应。根据研究及分子模拟结果,可大体将以聚乙二醇为黏合剂基体的NEPE固体推进剂的老化过程分为2个阶段^[51]。

第一阶段主要发生能垒较低的夺氢和氧化反应,进而使推进剂基体发生交联。推进剂中组分分解产生NO₂是夺氢反应发生的原因之一,NO₂会攻击并夺取聚乙二醇分子碳链上的H原子,发生式(3)所示的反应。



在NEPE固体推进剂的贮存过程中,聚乙二醇会被氧化剂等组分分解产生的O₂氧化,发生式(4)所示的反应,生成的产物在环境因素的作用下,易分解生成羟基自由基和烷氧基自由基。当夺氢反应与氧化反应进行至一定程度时,自由基浓度足够大,使得黏合剂基体发生三种形式的交联,形成—O—O—、—C—C—、—C—O—C—键,反应产物如图3所示。

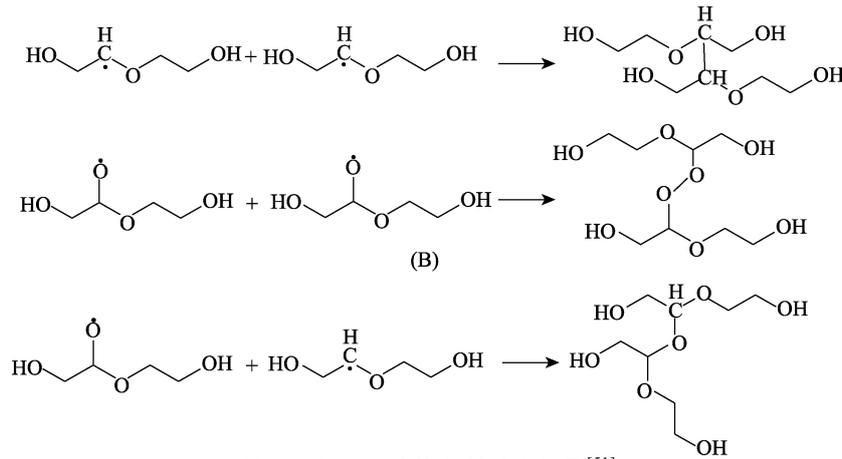


图3 聚乙二醇的交联反应结果^[51]
Fig.3 Crosslinking reaction results of PEG^[51]

NEPE 推进剂老化的第二个阶段，推进剂基体主要发生硝化反应和分解反应，以至于表面出现宏观裂痕。推进剂的硝化反应是由于硝酸盐分解产生的 NO₂，如式 (5) 所示。



NEPE 推进剂的分解物质主要是硝酸盐和聚氨酯结构，二者具有热力学不稳定性，易受高温等外界环境的影响，发生分解。结合前人研究结果，推测硝酸盐发生如图 4 所示的分解过程^[11,76]。聚氨酯的分解主要是由水分引起的水解，发生式 (6) 的反应^[76]。

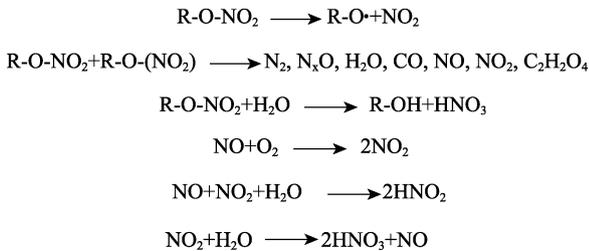
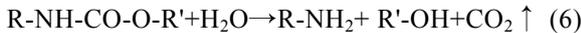


图4 NEPE 推进剂中硝酸盐的分解过程^[11,76]
Fig.4 Decomposition process of nitrate in NEPE propellant^[11,76]

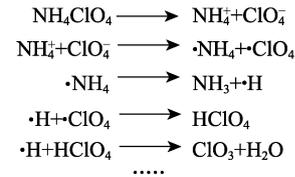


3.2 氧化剂的分解

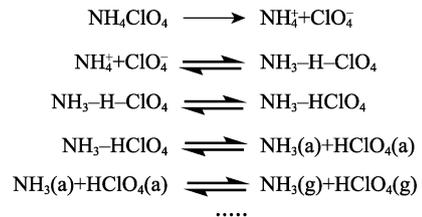
氧化剂在固体推进剂中是较为重要的组分，其对推进剂整体性能的影响显著，所以了解氧化剂在推进剂老化过程中的变化是至关重要的。典型的 HTPB 和 NEPE 固体推进剂中氧化剂大多为高氯酸铵 (AP)，是 HTPB 推进剂中含量最高的组分。

到目前为止，对于 AP 在低温、高温及催化条件下的分解机制存在不同的观点^[77-79]。已被大众公认的 2 种分解机制分别是电子转移机制和质子转移机制，2 种观点主要的不同在于分解反应的初级阶段，同意前者观点的研究者主张 AP 分解过程发生的是电子在

阴阳离子间的转移^[80]，而同意后者的研究者主张分解过程发生的是质子的转移^[81-82]。2 种分解机制的化学反应机理如图 5 所示。AP 分解最终产生的气体种类现已基本确定，包含 NH₃、H₂O、HCl、N₂O、NO、NO₂、ClO₃、Cl₂、O₂ 等^[83-84]。AP 分解产生气体可能的后续反应步骤如图 6 所示^[80]。



a 电子转移机制



b 质子转移机制

图5 AP 的 2 种分解机制^[77-79]
Fig.5 Two decomposition mechanisms of AP^[77-79]: a) electron transfer mechanism; b) proton transfer mechanism

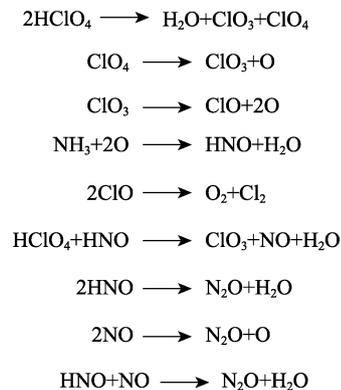


图6 AP 的分解路径^[80]
Fig.6 Decomposition path of AP^[80]

为提高推进剂的能量含量和工艺性能, 复合固体推进剂中会加入氧化剂添加剂, 奥克托今 (HMX) 和黑索金 (RDX) 是良好的候选者。由于 HMX 的稳定性和爆炸性能较优异, 所以应用相对广泛。HMX 分解温度约在 562 ~ 608 K, 含有 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型 (β -HMX 较稳定), 会在不同温度下发生晶型转变, 如图 7 所示^[85]。Huang 等^[86]采用分子动力学方法对 β -HMX 的热分解机理进行研究, 发现其分解初始阶段表现为 C-N 键的断裂和烷基脱氢。结果显示, β -HMX 的热分解产物有 NO_2 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 CO 、 HCN 、 CHN 、 NO_3 和 H 自由基。推进剂中加入的 HMX 会与 AP 发生相互作用, 影响推进剂的机械感度。Li 等^[87]通过热重-差式扫描量热法研究了 HMX 与 AP 相互作用的机理。结果显示, AP 在外界作用下会首先发生低温分解, 使 HMX 的放热峰前移, 随后 HMX 分解产物进一步加速了 AP 的高温分解, 加入大量铝粉可以减缓二者的相互催化作用。

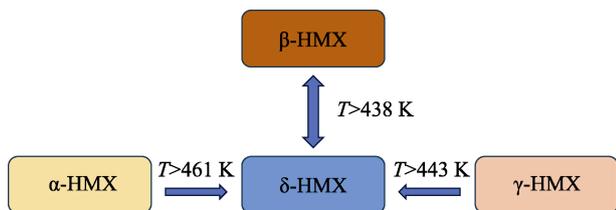


图 7 HMX 的晶型转变图^[85]
Fig.7 Crystal transformation of HMX^[85]

RDX 是一种具有良好性能的烈性炸药, 可应用于推进剂体系中, 但稳定性与 HMX 相比弱一些。Wu 等^[88]通过 SCC-DFTB 的第一性原理分子动力学方法研究了 RDX 的分解, 并模拟分析了其与 HTPB 混合后分解性能的变化, 研究得到 RDX 的 4 条初始单分子反应途径, 如图 8 所示。

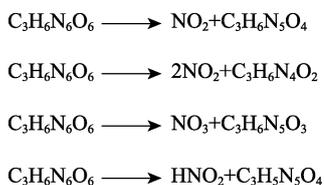


图 8 RDX 的初始分解反应路径^[88]
Fig.8 Initial decomposition reaction path of RDX^[88]

3.3 老化抑制剂

复合固体推进剂的延寿是当下推进剂研究中的一个关键性问题, 而配方中添加防老剂等添加剂的目的即是通过不同的方法和途径达到延长推进剂寿命。防老剂可按其作用机理分为自由基捕获型与氢过氧化物分解型 2 种^[21,89]。对于第一种防老剂, 主要使用的是过氧自由基捕获型, 通过抑制自由基反应的链增长阶段来抑制固体推进剂的老化。典型的对苯二胺类

防老剂的作用机理如图 9 所示。此外, 氢过氧化物分解型防老剂可将氢过氧化物转化为非自由基型产物, 主要用于减缓推进剂的热氧老化。此类防老剂一般不单独使用, 而是配合过氧自由基捕获型防老剂共同使用。以苯并咪唑类防老剂为例, 作用机理如式 (7) 所示。

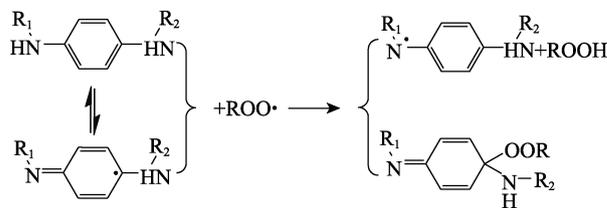
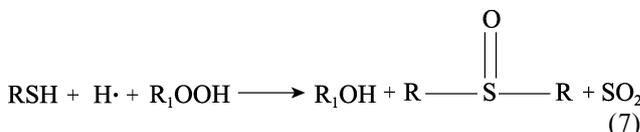


图 9 对苯二胺类防老化剂的作用机理^[21]
Fig.9 Mechanism of p-phenylenediamine anti-aging agents^[21]



此外, 在 NEPE 等含硝酸酯固体推进剂中, 硝酸酯分解生成的 NO_2 会引起一系列反应, 造成推进剂性能下降。为抑制此类连环效应的发生, 研究人员会在推进剂配方中加入安定剂 (苯胺衍生物或苯酚衍生物)^[90]。苯胺类衍生物的作用机理如图 10 所示。

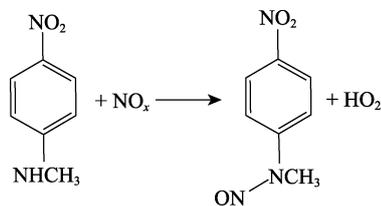


图 10 苯胺衍生物安定剂作用机理^[90]
Fig.10 Mechanism of aniline derivative stabilizers^[90]

4 结论

固体推进剂是由多种液相及固相化学组分混合而成的复杂体系, 其在长期贮存老化过程中会发生一系列的物理、化学变化。因此, 外界环境及内部结构等多重因素的变化均会通过不同作用机制对推进剂的老化过程产生影响。本文对推进剂老化的各个影响因素总结如下:

1) 温度变化会显著加速推进剂的老化进程。环境温度较高时, 热载荷会促进推进剂中增塑剂、氧化剂等组分的分解, 进而降低推进剂性能, 甚至失效。湿度对于复合固体推进剂老化的影响也是较为显著的。推进剂中的部分化学组分具有水溶性, 会发生吸潮或水解, 破坏黏合剂与固体填料之间的界面, 从而造成脱湿现象, 影响推进剂的老化性能。

2) 固体推进剂运输和贮存期间所受的应力及自身的重力会损坏推进剂的内部结构, 或加速推进剂的

脱湿作用,进而对推进剂的老化性能造成影响。其次,推进剂在不同贮存气氛下的老化寿命也存在差异。对于HTPB推进剂,贮存时应避氧。

3) 推进剂内部不同氧化剂的分解温度不同,在贮存时产生的气体性质不同,会对老化进程产生不同的影响。内部组分的含量与粒度不同,氧化等反应速率不同,也会影响推进剂的老化性能。增塑剂、燃速催化剂等小分子会在推进剂的老化过程中发生迁移,加速推进剂的老化进程。防老剂等添加剂会通过不同途径与推进剂中基团反应,从而抑制老化。

近年来,关于内部及外界因素对固体推进剂老化过程的影响机制研究层出不穷,但还需要进一步地探索,从而准确把握推进剂的老化机制及化学反应机理,深入研究推进剂的失效模式。接下来的研究工作可在以下几个方面开展:

1) 目前对于固体推进剂贮存老化的认识还停留在宏观性能方面,关于推进剂各化学组分在老化过程中发生的化学变化反应机理的研究还不够深入。接下来的老化研究可聚焦于物质间相互作用有关的化学反应,把握各反应发生的原因。

2) 推进剂中氧化剂等组分的分解是加速老化进程的重要因素,可根据不同推进剂中发生分解物质的性质,采用先进测试方法检测推进剂老化过程中产生的活性物质具体种类,以此进一步把握推进剂的老化进程。根据前人的研究,推测加速推进剂老化的活性物质有氧化性气体(Cl_2 、 O_2 、 NO_2 等)和自由基($\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{NH}_4$ 、 $\cdot\text{ClO}_4$ 等)。

3) 对于小分子迁移机制的研究相对较少,各分子的迁移原因及机理还尚未明确。其次,可根据物质性质寻找与推进剂基体具有高相容性的材料,在不影响推进剂性能的情况下抑制小分子物质的迁移。

参考文献:

- [1] JIN L, QIAN J, ZHI FANG Q, et al. Study on Mechanical Properties of Solid Propellant NEPE[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2023, 48(8): 202200338.
- [2] YE Bao-yun, CHEN Hong-yi, LIU Chang, et al. Efficient Construction of MXene/ V_2O_5 Nanocomposites for Optimizing the Combustion of Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellants[J]. Langmuir, 2023, 39(26): 9162-9171.
- [3] NASEEM H, YERRA J, MURTHY H, et al. Ageing Studies on AP/HTPB Based Composites Solid Propellants[J]. Energetic Materials Frontiers, 2021, 2(2): 111-124.
- [4] PAN Zheng-qiang, LIU Tian-yu. Storage Lifetime Prediction of Composite Solid Propellant Based on Šesták-Berggren Model[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(3): 468-476.
- [5] 张哲, 辛苗, 张正金, 等. 固体推进剂储存老化力学性能双因素方差分析[J]. 爆破器材, 2022, 51(1): 29-34.
- [6] 池旭辉. 自然温度环境贮存固体推进剂的老化等效温度研究[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 984-990.
- [7] CHI Xu-hui. Research on Aging Equivalent Temperature of Solid Propellants Stored at Natural Cycle Temperature[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(12): 984-990.
- [8] NASEEM H, MURTHY H, RAMAKRISHNA P A. Accelerated Ageing of Composite Solid Propellants under Cyclic Temperature Variations[J]. Journal of Energetic Materials, 2021, 39(4): 452-478.
- [9] 魏小琴, 龙仕腾, 符朝旭, 等. 环境温度对复合固体推进剂贮存老化微观损伤作用机制研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(4): 28-31.
- [10] WEI Xiao-qin, LONG Shi-teng, FU Zhao-xu, et al. Aging Mechanism for Microscopic Damage of HTPB Propellant at Ambient Temperature[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(4): 28-31.
- [11] LI Yue-qi, WEN Tao, HUANG Xin-yang, et al. Bio-Inspired Hydrophobic Copper Stearate Coating to Reduce the Moisture Absorption of Fine-Grained Ammonium Perchlorate and Improve Safety and Thermal Decomposition Performance[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023, 179: 111416.
- [12] 池旭辉, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE推进剂湿老化特性研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 236-240.
- [13] CHI Xu-hui, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Humidity Aging Behaviors of NEPE Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(2): 236-240.
- [14] 池旭辉, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE推进剂湿热双应力老化特性[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 309-315.
- [15] CHI Xu-hui, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Humidity-Heat Combination Stress Aging Behavior of NEPE Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(3): 309-315.
- [16] HARNIV I, RIGBI Z. The Influence of High Storage Humidity on some Properties of Solid Propellants[J]. Polymer Engineering & Science, 1984, 24(4): 275-277.
- [17] 张晓军, 邢鹏涛, 舒慧明, 等. HTPB推进剂湿热加速老化实验研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(5): 1-4.
- [18] ZHANG Xiao-jun, XING Peng-tao, SHU Hui-ming, et al. Experimental Study on Accelerated Aging of HTPB Propellant by Wet Heat[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(5): 1-4.
- [19] 张晓军, 邢鹏涛, 朱佳佳, 等. HTPB推进剂老化性能湿热影响分析[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 45-50.
- [20] ZHANG Xiao-jun, XING Peng-tao, ZHU Jia-jia, et al. Analysis of the Effect of Humidity and Heat on Aging Performance of HTPB Propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 45-50.

- [15] 常新龙, 简斌, 赖建伟, 等. HTPB 推进剂湿热老化规律及损伤模式实验[J]. 推进技术, 2010, 31(3): 351-355. CHANG Xin-long, JIAN Bin, LAI Jian-wei, et al. Experimental Investigation for Hygrothermal Aging Law and Damage Mode of HTPB Composite Solid Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2010, 31(3): 351-355.
- [16] 张旭东, 董可海, 曲凯, 等. 湿老化对丁羟推进剂力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 71-74. ZHANG Xu-dong, DONG Ke-hai, QU Kai, et al. Effect of Moisture Ageing on Mechanical Performance of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(3): 71-74.
- [17] ZHOU Meng-zhen, WANG Hao-ran, GUO Xing, et al. Synergistic Effect of Thermal Oxygen and UV Aging on Natural Rubber[J]. e-Polymers, 2023, 23(1): 1-12.
- [18] APOSTOLIDIS P, LIU Xue-yan, ERKENS S, et al. Oxidative Aging of Epoxy Asphalt[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2022, 23(5): 1471-1481.
- [19] 邓军, 郑燕, 潘志城, 等. 不同橡胶材料的热氧老化性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2019, 40(6): 17-20. DENG Jun, ZHENG Yan, PAN Zhi-cheng, et al. Study on Thermal Oxidative Aging Properties of Different Rubber Materials[J]. Special Purpose Rubber Products, 2019, 40(6): 17-20.
- [20] 周建平, 李爱丽. 热氧老化对丁羟基复合固体推进剂交联度的影响[J]. 宇航学报, 1992, 13(3): 77-85. ZHOU Jian-ping, LI Ai-li. The Influence of Thermal Aging on the Crosslink Density of HTPB Propellants[J]. Journal of Astronautics, 1992, 13(3): 77-85.
- [21] 赖帅光, 董可海, 孔令泽, 等. HTPB 推进剂粘结体系的热氧老化及防护研究[J]. 兵工自动化, 2022, 41(2): 35-41. LAI Shuai-guang, DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, et al. Study on Thermal-Oxidative Aging and Protection of HTPB Propellant Binder System[J]. Ordnance Industry Automation, 2022, 41(2): 35-41.
- [22] COQUILLAT M, VERDU J, COLIN X, et al. Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 1: Effect of Temperature, Oxygen Pressure and Sample Thickness on the Thermal Oxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(7): 1326-1333.
- [23] 于畅, 董可海, 裴立冠, 等. 不同气氛下固体推进剂老化监测研究[J]. 舰船电子工程, 2017, 37(12): 87-91. YU Chang, DONG Ke-hai, PEI Li-guan, et al. Research on Aging Monitoring of Solid Propellant in Different Atmosphere[J]. Ship Electronic Engineering, 2017, 37(12): 87-91.
- [24] KESHAVARZ M H, HOSSEINI S H, KARIMI M. Assessment of the Shelf Life of Composite Solid Propellants in Air and Nitrogen Atmospheres through Thermal Ageing[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2021, 18(1): 25-45.
- [25] WANG Jian-jun, CHENG Ji-ming, LEI Ming, et al. Mechanical Properties and Constitutive Model of a Composite Solid Propellant under the Synergistic Effects of Accelerated Aging Time, Pre-Strain, and Damage Growth[J]. Mechanics of Materials, 2020, 148: 103453.
- [26] 董可海, 孔令泽, 裴立冠, 等. 定应变下 NEPE 推进剂化学老化性能研究[J]. 推进技术, 2020, 41(2): 447-454. DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, PEI Li-guan, et al. Study on Chemical Aging Properties of NEPE Propellant under Constant Strain[J]. Journal of Propulsion Technology, 2020, 41(2): 447-454.
- [27] 董可海, 裴立冠, 孔令泽, 等. 定应变下 NEPE 推进剂的贮存老化性能[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(3): 403-408. DONG Ke-hai, PEI Li-guan, KONG Ling-ze, et al. Storage Aging Performance of NEPE Propellant under Constant Strain[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(3): 403-408.
- [28] 张亮, 申志彬, 虞跨海. 围压下固体推进剂的破坏机理分析[J]. 国防科技大学学报, 2022, 44(6): 6-13. ZHANG Liang, SHEN Zhi-bin, YU Kua-hai. Analysis on the Failure Mechanism of Solid Propellant under Superimposed Pressure[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2022, 44(6): 6-13.
- [29] 安静, 丁黎, 梁忆, 等. 温度和压力载荷作用下 NEPE 推进剂的老化性能[J]. 火炸药学报, 2019, 42(4): 375-379. AN Jing, DING Li, LIANG Yi, et al. Aging Properties of NEPE Propellant under Temperature and Pressure Loading Action[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(4): 375-379.
- [30] 程吉明, 李进贤, 侯晓, 等. HTPB 推进剂热力耦合老化力学性能研究[J]. 推进技术, 2016, 37(10): 1984-1990. CHENG Ji-ming, LI Jin-xian, HOU Xiao, et al. Aging Mechanical Properties of HTPB Propellant under Thermal-Mechanical Coupled Condition[J]. Journal of Propulsion Technology, 2016, 37(10): 1984-1990.
- [31] ZHOU Dong-mo, WU Han-xu, LIU Xiang-yang, et al. Effect of Pre-Strain Aging on the Microdamage Properties of Composite Solid Propellant[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(8): 1234-1242.
- [32] BENTIL S A, JACKSON W J, WILLIAMS C, et al. Viscoelastic Properties of Inert Solid Rocket Propellants Exposed to a Shock Wave[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2022, 47(1): e202100055.
- [33] 王鑫, 赵汝岩, 卢洪义, 等. HTPB 推进剂装药蠕变行为及影响因素[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 399-406. WANG Xin, ZHAO Ru-yan, LU Hong-yi, et al. Creep Behavior and Influence Factors of HTPB Propellant Grain[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(3): 399-406.
- [34] DENG K, LI H, XU J, et al. Long-Term and Short-Term Creep Characteristic Analysis for HTPB Propellant[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2022, 47(9):

- e202200074.
- [35] 唐国金, 袁端才, 李九天, 等. 长期自重载荷作用下固体发动机药柱的位移分析[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(6): 482-485.
TANG Guo-jin, YUAN Duan-cai, LI Jiu-tian, et al. Displacement Analysis of Solid Motor Grain under Long-Time Gravity Load[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(6): 482-485.
- [36] 张丽, 侯少锋, 周竑, 等. 复合固体推进剂老化特征研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(2): 1-6.
ZHANG Li, HOU Shao-feng, ZHOU Hong, et al. Research Progress in Aging Characteristics of Composite Solid Propellants[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(2): 1-6.
- [37] LYSIEN K, STOLARCZYK A, JAROSZ T. Solid Propellant Formulations: A Review of Recent Progress and Utilized Components[J]. Materials, 2021, 14(21): 6657.
- [38] PARK S, CHOI S, KIM K, et al. Effects of Ammonium Perchlorate Particle Size, Ratio, and Total Contents on the Properties of a Composite Solid Propellant[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(9): 1376-1381.
- [39] 贺南昌, 刘国华, 宋金柳. 丁羟(HTPB)推进剂老化研究(IV)——过氯酸铵(AP)粒度对老化性能的影响[J]. 国防科技大学学报, 1988, 10(3): 48-51.
HE Nan-chang, LIU Guo-hua, SONG Jin-liu. Study of the Aging of HTPB Propellants(IV): The Effects of Ammonium Perchlorate(AP) Particle Size on the Aging Behaviour of HTPB Propellants[J]. Journal of National University of Defense Technology, 1988, 10(3): 48-51.
- [40] 贺南昌, 庞爱民. 不同氧化剂对丁羟(HTPB)推进剂老化性能影响的研究[J]. 推进技术, 1990, 11(6): 40-45.
HE Nan-chang, PANG Ai-min. A Study for the Effects of Different Oxidizers on the Aging Behaviour of HTPB Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 1990, 11(6): 40-45.
- [41] CERRI S, BOHN M, MENKE K, et al. Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2009, 6: 149-165.
- [42] CELINA M, MINIER L, ASSINK R. Development and Application of Tools to Characterize the Oxidative Degradation of AP/HTPB/Al Propellants in a Propellant Reliability Study[J]. Thermochimica Acta, 2002, 384(2): 343-349.
- [43] 郭宇, 申志彬, 李海阳, 等. 长贮过程中发动机 HTPB 推进剂老化机理分析[J]. 国防科技大学学报, 2023, 45(1): 95-101.
GUO Yu, SHEN Zhi-bin, LI Hai-yang, et al. Analysis of Aging Mechanism of HTPB Propellant for Engine during Long-Term Storage[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2023, 45(1): 95-101.
- [44] PESCE-RODRIGUEZ R A, MISER C S, MCNESBY K L, et al. Characterization of Solid Propellant and Its Connection to Aging Phenomena[J]. Applied Spectroscopy, 1992, 46(7): 1143-1148.
- [45] VENKATESAN D, SRINIVASAN M, REDDY K A, et al. The Migration of Plasticizer in Solid Propellant Grains[J]. Polymer International, 1993, 32(4): 395-399.
- [46] GOTTLIEB L, BAR S. Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfaces[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(1): 12-17.
- [47] KUMAR A, CHAVAN P V, BHATKHANDI D S, et al. Migration of Energetic Plasticizer in Advanced Energetic Composite Propellant Grains[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2023, 48(2): e202200185.
- [48] HUANG Zhi-ping, NIE Hai-ying, ZHANG Yuan-yuan, et al. Migration Kinetics and Mechanisms of Plasticizers, Stabilizers at Interfaces of NEPE Propellant/HTPB Liner/EDPM Insulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230: 251-257.
- [49] YU Zhen-fei, WANG Wei-zhe, YAO Wei-shang, et al. Simulation for the Migration of Nitrate Ester Plasticizers in Different Liners Contacting with Propellant by Molecular Dynamics[J]. Journal of Energetic Materials, 2021, 39(1): 74-84.
- [50] USMAN M, WANG Li, YU Hao-jie, et al. Recent Progress on Ferrocene-Based Burning Rate Catalysts for Propellant Applications[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2018, 872: 40-53.
- [51] KONG Ling-ze, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Molecular Simulation Study on the Aging Mechanism of NEPE Propellant Matrix[J]. Molecules, 2023, 28(4): 1792.
- [52] SUN Ya-lun, REN Hui, JIAO Qing-jie. Comparison of Thermal Behaviors and Decomposition Kinetics of NEPE Propellant before and after Storage[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131(1): 101-111.
- [53] LIANG Jia-hao, NIE Jian-xin, ZHANG Hai-jun, et al. Interaction Mechanism of Composite Propellant Components under Heating Conditions[J]. Polymers, 2023, 15(11): 2485.
- [54] 肖旭, 彭松, 李军, 等. HTPB 推进剂的老化性能研究[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(3): 414-418.
XIAO Xu, PENG Song, LI Jun, et al. Ageing Properties of HTPB Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(3): 414-418.
- [55] 王春华, 贺南昌. 丁羟推进剂老化性能研究——几种防老剂对丁羟推进剂老化性能的影响[J]. 固体火箭技术, 1989, 12(1): 99-110.
WANG Chun-hua, HE Nan-chang. Study on Aging Properties of HTPB Propellant—Effects of Several Antioxidants on Aging Properties of HTPB Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1989, 12(1): 99-110.
- [56] 乔应克, 王文博, 鲁国林, 等. 对苯二胺类防老剂对CTPB固体推进剂性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(5): 664-666.
QIAO Ying-ke, WANG Wen-bo, LU Guo-lin, et al. Effects of P-Phenylenediamine Derivatives as Antiaaging

- Agents on CTPB Propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2016, 39(5): 664-666.
- [57] ZHAO Wu-fan, HE Jing, YU Peng, et al. Recent Progress in the Rubber Antioxidants: A Review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 207: 110223.
- [58] 闫峥峰, 陈斌, 陆婷婷, 等. 复合固体推进剂用键合剂的研究进展[J]. *化学世界*, 2019, 60(12): 833-844.
YAN Zheng-feng, CHEN Bin, LU Ting-ting, et al. Progress in Bonding Agent for Composite Solid Propellant[J]. *Chemical World*, 2019, 60(12): 833-844.
- [59] DU Yong-qiang, ZHENG Jian, ZHI Jian-zhuang, et al. Effect of Antioxidant on Storage Performance and Life Prediction of HTPB Propellant[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 538(1): 012047.
- [60] 王春华, 翁武军, 彭网大, 等. HTPB 热稳定性研究[J]. *推进技术*, 1998, 19(2): 92-95.
WANG Chun-hua, WENG Wu-jun, PENG Wang-da, et al. Study of Thermal Stability of Hydroxyl Terminated Polybutadiene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(2): 92-95.
- [61] 刘学. 复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理[J]. *含能材料*, 2000, 8(3): 135-140.
LIU Xue. Kinds of Bonding Agents and Their Acting Mechanism for Composite Solid Propellants[J]. *Energetic Materials*, 2000, 8(3): 135-140.
- [62] 彭网大, 王春华, 张仁. 硝胺键合剂对 RDX/AP/HTPB 推进剂老化性能的影响[J]. *推进技术*, 1991, 12(1): 42-47.
PENG Wang-da, WANG Chun-hua, ZHANG Ren. Effect of Nitramine Bonding Agent on Stored Aging Properties of Rdx/AP/HTPB Propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1991, 12(1): 42-47.
- [63] 彭网大, 江会平, 罗智勇. 键合剂对 AP/HTPB 推进剂贮存老化性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 1989, 12(1): 86-98.
PENG Wang-da, JIANG Hui-ping, LUO Zhi-yong. Effect of Bonding Agent on Storage Aging Properties of AP/HTPB Propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1989, 12(1): 86-98.
- [64] 焦东明, 杨月诚, 强洪夫, 等. 丁羟推进剂模型体系中键合剂作用机理的分子模拟研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 650-654.
JIAO Dong-ming, YANG Yue-cheng, QIANG Hong-fu, et al. Molecular Simulation on Mechanism of Bonding Agents in HTPB Solid Propellant Model[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(6): 650-654.
- [65] 张习龙, 刘苗娥, 王晓东, 等. 少烟低特征信号推进剂用高效键合剂研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2019, 17(2): 54-57.
ZHANG Xi-long, LIU Miao-e, WANG Xiao-dong, et al. Study on High Efficiency Bonding Agents for less Smoke and Low Characteristic Signal Propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(2): 54-57.
- [66] SHILOV I B, KHAZIEV A I, BURKOV A A, et al. Reaction of Phosphorous Acid with Tert-Butylphenyl Glycidyl Ether and Evaluation of the Product as a Rubber Anti-aging Agent[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2021, 94(12): 1602-1607.
- [67] DING Pan, XIE Xiao-jiang, HE Jing-wei, et al. Fabrication of a Novel Chitosan-Based Macromolecular Antioxidant and Its Effects on the Anti-Aging Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Silica Composites[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2023, 29(4): 1-13.
- [68] LI H, WEI J, ZHANG Y-N, et al. GO/HTPB Composite Liner for Anti-Migration of Small Molecules[J]. *Defence Technology*, 2023, 22: 156-165.
- [69] ZHANG Bo-wen, YUAN Shen, REN Rui, et al. Influence of the Binder Structure on the Interfacial Adhesion and Antimigration Properties of the Propellant Charge[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(7): 6335-6344.
- [70] LU Zhe-hong, HU Yu-bing, ZHANG Teng-yue, et al. Preparation and Anti-Migration Performance of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Composites Modified with GO-SiO₂ Hybrid Nanomaterials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(3): e53341.
- [71] MANUEL B, SELENA G, TREVIÑOQUINTANILLA CECILIA D, et al. Synthesis of Biobased Hydroxyl-Terminated Oligomers by Metathesis Degradation of Industrial Rubbers SBS and PB: Tailor-Made Unsaturated Diols and Polyols[J]. *Polymers*, 2022, 14(22): 4973.
- [72] 杜仕国, 秦浩, 闫军, 等. HTPB 推进剂老化机理的分子模拟[J]. *含能材料*, 2014, 22(3): 291-294.
DU Shi-guo, QIN Hao, YAN Jun, et al. Molecular Simulation of Aging Mechanism for HTPB Propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(3): 291-294.
- [73] MA Hui, LIU Yu-cun, CHAI Tao, et al. The Effect of Single Curing Agents on the Curing Reactions of the HTPB-Based Binder System[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1090.
- [74] 张兴高. HTPB 推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
ZHANG Xing-gao. Study on Storage Aging Characteristics and Life Prediction of HTPB Propellant[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [75] 郭子涵. HTPB 固体推进剂的老化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
GUO Zi-han. The Aging Performance of HTPB Solid Propellant[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [76] LIANG Yu-long, ZHANG Mi, REN Hui, et al. Comprehensive Evaluation of the Accelerated Aging Law of NEPE Propellants[J]. *Journal of Chemistry*, 2020, 2020: 1-7.
- [77] SIVADAS D L, THOMAS D, HASEENA M S, et al. Insight into the Catalytic Thermal Decomposition Mechanism of Ammonium Perchlorate[J]. *Journal of*

- Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138(1): 1-10.
- [78] GÓBI S, ZHAO Long, XU Bo, et al. A Vacuum Ultraviolet Photoionization Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 691: 250-257.
- [79] HU Ying-hui, TAO Bo-wen, SHANG Fei, et al. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over Perovskite Catalysts: Catalytic Decomposition Behavior, Mechanism and Application[J]. Applied Surface Science, 2020, 513: 145849.
- [80] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Energetic Materials, 2000, 8(2): 75-79.
- [81] 孔令泽, 董可海, 裴立冠, 等. 高氯酸铵分解与 NEPE 推进剂氧化交联机理研究[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(4): 432-438.
KONG Ling-ze, DONG Ke-hai, PEI Li-guan, et al. Study on Mechanisms of AP Decomposition and NEPE Propellant Oxygenizing and Cross-Linking[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2020, 43(4): 432-438.
- [82] CHU Qing-zhao, WEN Ming-jie, FU Xiao-long, et al. Reaction Network of Ammonium Perchlorate (AP) Decomposition: The Missing Piece from Atomic Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(27): 12976-12982.
- [83] DOLGOBORODOV A Y, STRELETSKII A N, SHEVCHENKO A A, et al. Thermal Decomposition of Mechanoactivated Ammonium Perchlorate[J]. Thermochemica Acta, 2018, 669: 60-65.
- [84] XU Hong-peng, ZHAO Chang-lu, HU Ting-ting, et al. Electrostatic Self-Assembly of PEI-Imidazole Derivative and Its Application in Catalytic Thermal Decomposition of AP[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(11): 1-11.
- [85] LIU Guang-ru, TIAN Bei-bei, WEI Su-huai, et al. Polymorph-Dependent Initial Thermal Decay Mechanism of Energetic Materials: A Case of 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-Tetrazocane[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(18): 10057-10067.
- [86] HUANG Yao-yao, HE Zheng-hua, JI Guang-fu. Reaction Mechanism and Kinetics Properties of B-HMX under Different Thermodynamics States: A Theoretical Study for Thermal Decomposition[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 804: 139877.
- [87] LI Yu-bin, PAN Li-ping, YANG Zhi-jian, et al. The Effect of Wax Coating, Aluminum and Ammonium Perchlorate on Impact Sensitivity of HMX[J]. Defence Technology, 2017, 13(6): 422-427.
- [88] WU Jun-ying, WU Jiao-jiao, LI Jun-jian, et al. Molecular Dynamics Simulations of the Thermal Decomposition of RDX/HTPB Explosives[J]. ACS Omega, 2023, 8(21): 18851-18862.
- [89] 李光娟. 对苯二胺类防老剂对天然橡胶防老化效果影响因素的实验及分子模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
LI Guang-juan. Experimental and Molecular Simulation Study on Influencing Factors of Anti-Aging Effect of p-Phenylenediamine Antioxidant on Natural Rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [90] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及机理[J]. 推进技术, 2007, 28(3): 327-332.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Coupling Aging Behaviors and Mechanism between Mechanical Properties and Chemical Stability of NEPE Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2007, 28(3): 327-332.

责任编辑: 刘世忠