

## 环境试验与评价

# 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

魏小琴, 龙仕腾, 符朝旭, 黄波, 李红英, 张伦武

(中国兵器工业第五九研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 研究复合固体推进剂在环境温度作用下的微观损伤机制。**方法** 开展复合固体推进剂实验室高温加速老化试验, 分析不同损伤程度下的化学官能团和损耗因子的变化规律, 综合推断环境温度作用下的微观损伤机制。**结果** 复合固体推进剂在环境温度作用下, 氧化剂 AP 一直不断地分解释放出活性成分, 攻击 HTPB 粘合剂主链, 使粘合剂主链初期主要发生交联反应, 生成多种氧化产物如过氧化物、醛基、酯基。在老化后期, 粘合剂主链开始断链, 断链位置应该为 R—CO—NH 或 C=C 处, 使得 R—CO—NH、C=C 含量随着老化时间的增加而逐渐降低。**结论** 在环境温度的作用下, 复合固体推进剂同时发生氧化交联和分解断链两种反应, 但老化初期氧化交联占主导, 老化后期主要发生分解断链。

**关键词:** 固体推进剂; 贮存老化; 微观损伤

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2018.04.006

**中图分类号:** TJ07 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2018)04-0028-04

## Aging Mechanism for Microscopic Damage of HTPB Propellant at Ambient Temperature

WEI Xiao-qin, LONG Shi-teng, FU Zhao-xu, HUANG Bo, LI Hong-ying, ZHANG Lun-wu

(Natural Environmental Test and Research Center of Science, No.59 Institute of Ordnance Industry China, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the aging mechanism of HTPB propellant at ambient temperature. **Methods** High temperature accelerated aging test was carried out in the complex solid propellant laboratory to analyze change rules of chemical functional groups and loss factors in different extent of injury and deduce the microscopic damage mechanism at ambient temperature comprehensively. **Results** At the ambient temperature, oxidizer AP always released active ingredients to attack the main chain of HTPB binder to form a cross-linked polymer and then generate multiple oxides such as peroxide, aldehyde and ester. In the later state of aging, main chain of HTPB binder would be degraded in R—CO—NH or C=C and then the content of R—CO—NH or C=C decreased with the passing of time. **Conclusion** At the ambient temperature, both cross-linked reaction and degradation reaction of solid propellant occur during the whole process when cross-linked reaction is dominant in the initial stage and degradation reaction plays a leading role in the later stage of aging.

**KEY WORDS:** solid propellant; storage aging; micro-damage

复合固体推进剂分子结构复杂, 分子链中含有大量的不饱和键, 在长期贮存过程中, 极易在环境温度、

内部腐蚀气氛的作用下发生缓慢老化反应, 贮存性能下降, 影响弹药效能的发挥, 是限制弹药产品贮存寿

收稿日期: 2018-01-15; 修订日期: 2018-01-23

作者简介: 魏小琴 (1981—), 女, 重庆人, 硕士, 高级工程师, 主要从事弹药环境适应性研究。

通讯作者: 张伦武 (1966—), 男, 四川达州人, 博士, 研究员级高级工程师, 主要从事装备环境试验研究。

命的薄弱环节。因此,开展复合固体推进剂贮存老化机理研究,可为复合固体推进剂贮存寿命预测奠定基础,也为导弹销毁和延长寿命等决策提供必要依据,具有十分重要的经济意义和重大的军事价值。

国内外一般采用实验室加速老化试验与各种分析测试仪器相结合的方法,开展复合固体推进剂贮存老化机理研究<sup>[1]</sup>。国外在 20 世纪 90 年代前,主要研究复合固体推进剂热降解、氧化交联、相容性和微裂纹生长机理,近年来重点关注固体推进剂水分扩散和化学反应的数值模拟<sup>[2]</sup>、老化动力学模型建立<sup>[3]</sup>、老化作用过程表征新方法(如热膨胀系数法<sup>[4]</sup>、红外显微法<sup>[5]</sup>、近红外光谱法<sup>[6]</sup>)等。国内也研究了复合固体推进剂在低温<sup>[7]</sup>、高温<sup>[8]</sup>、交变温度<sup>[9]</sup>下的老化机理,并用动态力学分析法<sup>[10]</sup>、X 射线光电子能谱法<sup>[11]</sup>、分子模拟法<sup>[12]</sup>开展老化过程中损伤表征参量研究。总体上来看,研究较多但分析手段单一,较少采用多种表征手段综合分析固体推进剂老化前后的化学状态变化。

傅里叶红外光谱 (FTIR) 对 HTPB 推进剂结构的反应极其灵敏,而动态力学分析仪 (DMA) 可获得有关分子结构、分子运动及其转变等重要信息。文中利用 FTIR 和 DMA 分别监测 HTPB 推进剂在加速老化试验前后的化学官能团和损耗因子变化规律,相互印证并推断 HTPB 推进剂在常温环境下的微观损伤机制。

## 1 实验

### 1.1 样品

参照 GJB 770B—2005 中的方法 413.1“最大抗拉强度、断裂强度、最大伸长率和断裂伸长率单向拉伸法”,将 HTPB 推进剂方坯按浇铸方向制成拉伸试样,置于密封铝塑袋内,在 80 °C 的安全水浴烘箱内开展高温加速老化试验,分别于 14, 119, 167 d 截取少量试样开展 FTIR 和 DMA 测试。

### 1.2 方法

FTIR 分析仪器为美国 Nicolet 公司的 470 型傅里叶红外光谱仪。DMA 分析仪器为美国 TA 公司的 Q800 型动态力学分析仪。测量条件为:采用双悬臂夹具,试样尺寸为 35 mm×12 mm×3 mm,频率取 1 Hz,振幅取 5 μm,温度范围为-120~50 °C,升温速率为 2 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

HTPB 推进剂老化 14, 119, 167 d 的红外光谱图

如图 1 所示。

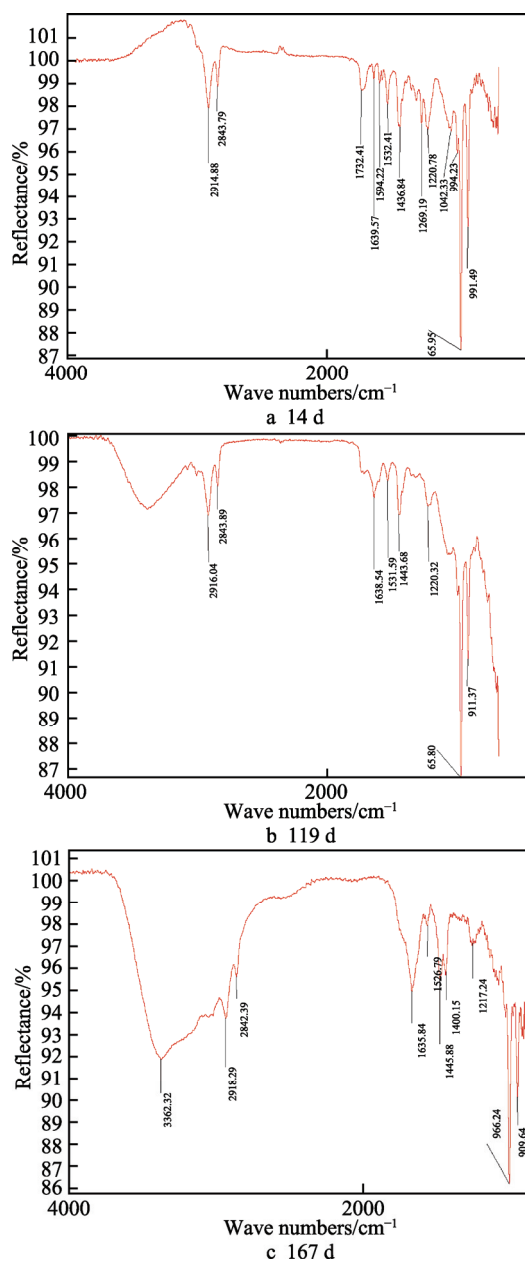


图 1 HTPB 推进剂高温老化不同周期的红外光谱图

分析图 1a—c 各吸收峰位置及相对强度变化,发现 994, 965, 911  $\text{cm}^{-1}$  均为 HTPB 粘合剂主链吸收峰,其中 965  $\text{cm}^{-1}$  为反式 1, 4-聚丁二烯的 C—H 面外弯曲振动, 994  $\text{cm}^{-1}$  和 911  $\text{cm}^{-1}$  为 1, 2-聚丁二烯的 C—H 面外弯曲振动, 三种吸收峰强度在 14, 119 d 时均略有波动, 但到 167 d 时, 吸收峰强度下降明显。1042  $\text{cm}^{-1}$  和 1436  $\text{cm}^{-1}$  为氧化剂 AP 吸收峰, 其强度随着老化时间增加一直下降。1220  $\text{cm}^{-1}$  和 1269  $\text{cm}^{-1}$  为酯基吸收峰, 两个吸收峰强度在 14, 119 d 时均略有波动, 到 167 d 时下降明显。1532  $\text{cm}^{-1}$  为 R—CO—NR<sub>2</sub> 吸收峰, 其吸收峰强度随着老化时间增加一直下降。1639  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C—C=O 吸收峰, 其吸收

峰强度随着老化时间增加一直上升。 $1734\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{>C=C-CO-O}$  吸收峰,其吸收峰强度随着老化时间增加一直下降。 $2843\text{ cm}^{-1}$  为醛基吸收峰,  $2914\text{ cm}^{-1}$  为脂肪族 C—H 键吸收峰, 三处吸收峰强度在老化 14, 119 d 时均略有波动, 在老化 167 d 时下降明显。 $3362\text{ cm}^{-1}$  为羟基, 其吸收峰强度随着老化时间的增加一直在增加。

从吸收峰相对强度的变化趋势可以看出, 由于 AP 不断分解释放出活性成分, 攻击 HTPB 粘合剂主链发生交联和断链反应, 因此 AP 含量一直下降。在老化初期, 同时存在交联和断链, 但交联占主导, 所以 HTPB 主链吸收峰略有波动, 在老化后期主要发生分解断链, 167 d 时 HTPB 主链吸收峰强度降低。从图 1 可以推断, AP 释放出的活性成分与粘合剂主链在初期主要发生氧化交联, 应该生成了多种氧化产物, 如过氧化物, 或者进一步生成醛、酯等。因此在老化 14 d 时, 过氧化物、醛基、酯基吸收峰的强度较高, 随着老化时间增加, 强度开始下降, 老化 167 d 减少得更多。在老化后期, 粘合剂主链主要在 C=C 处发生断链反应, 其生成产物应该包括  $\text{C=C-C=O}$  和

羟基 OH, 因此 167 d 时, C=C 峰强度较高,  $3362\text{ cm}^{-1}$  的羟基 OH 含量随着老化时间增加而逐渐增加。与此同时, 由于该 HTPB 推进剂是以 TDI 为固化剂, 因此该推进剂的网络结构中应含有

$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{HC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$  结构单元, 该结构的 C—N 键的分子间结合力较弱, 也极易分解断裂, 故 R—CO—NR<sub>2</sub> 含量随着老化时间增加而逐渐降低。

## 2.2 动态力学性能分析

由于储能模量和损耗模量受样品尺寸影响, 而  $\tan\delta$  是它们的比值, 不受尺寸影响, 故文中采用  $\tan\delta$  来研究 HTPB 推进剂贮存老化前后的变化。HTPB 推进剂老化 14, 119, 167 d 的损耗因子曲线对比如图 2 所示。

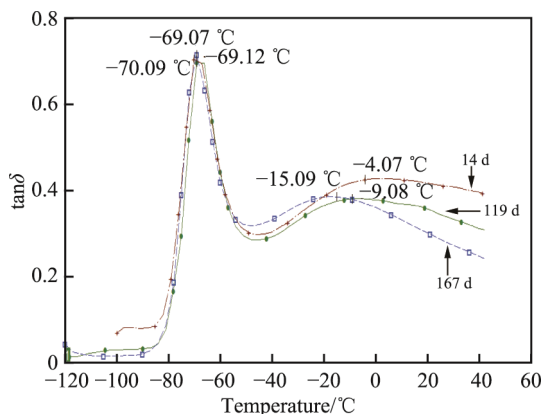


图 2 HTPB 推进剂不同老化周期的损耗因子曲线对比

从图 2 可知, HTPB 推进剂在老化 14, 119, 167 d 后, 其损耗因子  $\tan\delta$  均随着温度的增加而形成两个峰, 分别对应于  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰。其中, 在低温区的  $\beta$  峰高而窄, 代表推进剂的玻璃化转变温度, 高温区的  $\alpha$  峰低而宽, 代表 HTPB 推进剂更大链段的运动损耗峰。随着老化时间的增加,  $\beta$  松弛过程变化较小, 从图 2 还可以看出, 老化初期  $\beta$  峰的  $\tan\delta$  值, 也即玻璃化转变温度为  $-70.09\text{ }^\circ\text{C}$ 。随着老化时间延长, 在老化 119 d 和 167 d 时, 其玻璃化转变温度分别增大为  $-69.12\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-69.07\text{ }^\circ\text{C}$ 。老化初期的  $\alpha$  峰的  $\tan\delta$  值为  $-4.07\text{ }^\circ\text{C}$ , 老化 119 d 和 167 d 时,  $\alpha$  峰的  $\tan\delta$  值分别降低为  $-9.08\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-15.09\text{ }^\circ\text{C}$ 。综合  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰的数值变化趋势, 可以推断随着时间的延长, 推进剂的填料如 AP、Al 粉等与 HTPB 粘合剂基体的粘结能力逐渐变弱, 说明在老化过程中一直存在降解反应, 且随着时间的增加而逐渐占主导。

从  $\alpha$  松弛峰的峰面积看, 老化初期  $\alpha$  松弛峰面积较大, 随着时间延长, 其松弛峰面积逐渐降低, 但老化 119 d 和 167 d 时的松弛峰面积变化不大。损耗峰型变宽, 说明高分子链段的运动受到了阻碍, 增加材料的能量损耗。由此可推断 HTPB 推进剂在老化过程中应发生了氧化交联, 使得推进剂网络结构生成新的交联点, 导致“高分子更大的链段”的长度和运动范围都受到阻碍, 能量损耗峰形变宽。在老化 119 d 后, 氧化交联作用开始变弱。

## 3 结论

从 HTPB 推进剂 FTIR 谱图可知, AP 含量一直下降, 说明 AP 一直不断地分解释放出活性成分, 攻击 HTPB 粘合剂主链, 并在初期主要发生交联反应, 生成多种氧化产物如过氧化物、醛基、酯基。在老化后期, 粘合剂主链主要表现为降解断链, 其断链位置应该位于 R—CO—NH 和 C=C 处, 使得 R—CO—NH 和 C=C 含量随着老化时间增加而逐渐降低。

上述观点可从 HTPB 推进剂的 DMA 谱图中得到进一步证实。从 DMA 谱图看, 随着老化时间的增加,  $\alpha$  松弛峰值逐渐降低,  $\beta$  峰玻璃化转变温度逐渐增大, 说明推进剂填料与粘合剂间粘结能力一直在减弱。 $\alpha$  松弛峰面积也随着时间延长逐渐变窄, 说明推进剂发生了交联使得“高分子更大的链段”运动受阻。

综合 HTPB 推进剂在不同老化时间的 FTIR 和 DMA 分析结果, 可推断该推进剂在老化过程中同时存在氧化交联和降解断链。老化初期氧化交联占主导, 主要生成多种氧化产物如过氧化物、醛基、酯基, 老化后期则主要在 R—CO—NH 或 C=C 处发生降解断链。

## 参考文献:

- [1] 张兴高, 张炜, 朱慧, 等. 固体推进剂贮存老化研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 232-236.
- [2] CHANG S T, HANF S, MALONE B. Numerical Analysis of Moisture Propagation and Chemical Reaction in a Solid Propellant[R]. AIAA-2000-3180, 2000.
- [3] GONCALVES R F B, SILVA R P, ROCCO J A F F, et al. Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate-AP/HTPB Binder[R]. AIAA-2008-4969, 2008.
- [4] DAVIS D. Use of Dilatation in Understanding Composite Propellant Aging[R]. AIAA-2001-3283, 2001.
- [5] NAGLE DJ, CELINAM, RINTOUL L, et al. Infrared Microspectroscopic Study of the Thermo-Oxidative Degradation of Hydroxyl-terminated Polybutadiene/Isophorone Diisocyanate Polyurethane Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8): 1446-1454.
- [6] JUDGE M D. The Application of Near-infrared Spectroscopy for the Quality Control Analysis of Rocket Propellant Fuel Premixes[J]. Talanta, 2004, 62(4): 675-679.
- [7] 曹付齐, 李小换, 刘志成, 等. 某推进剂低温加速老化试验研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 88-92.
- [8] 张旭东, 董可海, 曲凯, 等. HTPB 推进剂贮存试验研究与机理分析[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(2): 73-76.
- [9] 王玉峰, 黄卫东, 李金飞, 等. 复合固体推进剂交变温度载荷下的老化动力学[J]. 弹箭与制导学报, 2016, 36(2): 78-82.
- [10] 侯竹林, 韩盘铭. NEPE 固体推进剂动态力学性能的研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(2): 37-39.
- [11] 魏小琴, 杨万均, 罗天元, 等. X 射线光电子能谱在 HTPB 推进剂老化机理研究的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 52-57.
- [12] 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.