

# HTPB 复合固体推进剂老化研究进展

李亮辰<sup>1</sup>, 孟祥泽<sup>1</sup>, 杨平澜<sup>1</sup>, 杨睿<sup>1\*</sup>, 武锐<sup>2</sup>, 蔺跃龙<sup>2</sup>, 陈家兴<sup>2</sup>

(1.清华大学 化学工程系, 北京 100084; 2.内蒙动力机械研究所, 呼和浩特 010010)

**摘要:** 综述了 HTPB 推进剂在老化试验和表征方法、老化机理、模型构建和寿命预测方面的国内外研究现状, 通过对国内外的 HTPB 推进剂研究历程进行对比, 分析了与国外研究整体趋势的差异。从检索文献来看, 与国外研究进展相比, 国内研究整体上具有起步晚、发展快的特点。在此基础上, 展望了今后的研究方向, 包括多因素耦合的老化机理探究、老化快速评价、先进监测手段、寿命预测模型优化以及防老化等方面, 以期为 HTPB 推进剂的老化研究提供更多参考。

**关键词:** 复合固体推进剂; 老化; 试验表征方法; 老化机理; 老化模型; 寿命预测

中图分类号: V512

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)04-0040-15

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.04.006

## Research Progress on Aging of HTPB Composite Solid Propellants

LI Liangchen<sup>1</sup>, MENG Xiangze<sup>1</sup>, YANG Pinglan<sup>1</sup>, YANG Rui<sup>1\*</sup>, WU Rui<sup>2</sup>, LIN Yuelong<sup>2</sup>, CHEN Jiaxing<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Inner Mongolia Institute of Dynamical Machinery, Hohhot 010000, China)

**ABSTRACT:** The work reviewed the domestic and international research on HTPB propellant in terms of aging experiments and characterization methodologies, aging mechanism, model construction and life prediction. By comparing the domestic and international research history of HTPB propellant, the overall research gap between China and foreign countries was clarified. According to the literature retrieval, compared with international research history, domestic research had the characteristics of late start and rapid development. On this basis, the domestic research prospects were proposed accordingly, including the deep investigation of the mechanism of multi-factor coupling aging, fast evaluation methods, advanced monitoring methods, optimized evaluation models, and anti-aging, so as to provide more reference for the aging research of HTPB propellant.

**KEY WORDS:** composite solid propellant; aging; test characterization method; aging mechanism; aging model; life prediction

端羟基聚丁二烯 (HTPB) 复合固体推进剂也叫丁羟推进剂, 自 20 世纪 60~70 年代研制以来<sup>[1]</sup>, 在工程制造和技术应用上都已经有了较为成熟的发展<sup>[2]</sup>。然而, 推进剂从制备完成到实际投入使用之前, 往往会经历较长时间的贮存, 其微观物理化学性质, 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、燃烧和力学性能的改变被称为推进剂的老化<sup>[3]</sup>。探究推进剂老化性能的变化规律, 探明其老化机理, 对现有贮存期内的推进剂进行性能评估和寿命预测, 找出改善推进剂性能的途径, 进而延长其寿命, 一直是国内外研究人员的研究热点<sup>[4-6]</sup>。

收稿日期: 2024-02-28; 修订日期: 2024-04-07

Received: 2024-02-28; Revised: 2024-04-07

引文格式: 李亮辰, 孟祥泽, 杨平澜, 等. HTPB 复合固体推进剂老化研究进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(4): 40-54.

LI Liangchen, MENG Xiangze, YANG Pinglan, et al. Research Progress on Aging of HTPB Composite Solid Propellants[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(4): 40-54.

\*通信作者 (Corresponding author)

HTPB 推进剂的老化研究路线如图 1 所示。以先进的表征方法为工具, 分析其化学组成和物理结构在环境条件下可能发生的化学反应和物理变化及其相互影响, 以及对宏观服役性能的影响, 从而阐明老化

机理。在此基础上, 建立组成-结构-性能的关联关系, 及随环境因素和时间演变的经验和理论模型, 并据此开展寿命预测。对老化机理的定性认识和对老化过程的定量描述则是开展防老化的依据和出发点。

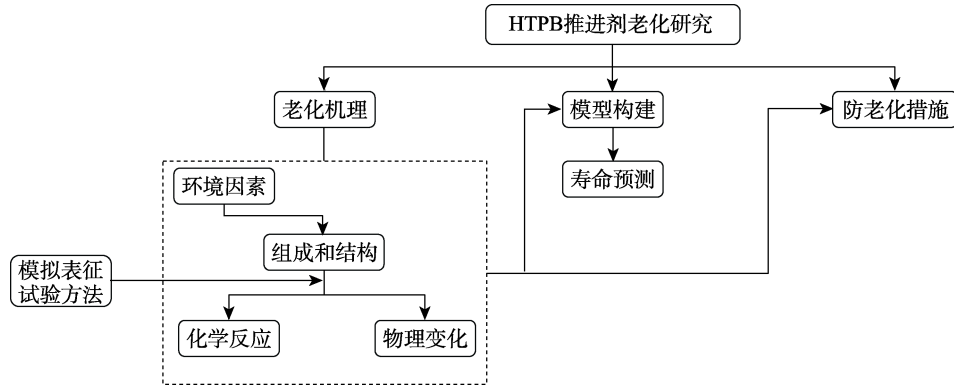


图 1 HTPB 推进剂老化研究路线  
Fig.1 Aging research roadmap of HTPB propellant

近年来, 国内许多研究者对 HTPB 复合固体推进剂的老化研究进行了综述。张丽等<sup>[7]</sup>对比了 HTPB、NEPE、叠氮聚醚等 3 种不同黏合剂体系的复合固体推进剂的国内外老化研究进展, 重点关注了老化特征及其影响因素, 以及在研究过程中使用的部分表征方法。樊琳等<sup>[8]</sup>从丁羟推进剂化学组分和分子结构特征的变化出发, 总结了国内外在丁羟推进剂老化识别方面的研究进展。裴立冠等<sup>[9]</sup>从传统老化特征研究、化学老化特征研究和寿命预估 3 个方面回顾了复合固体推进剂老化研究的国内外发展历程。杨根等<sup>[10]</sup>则更关注复合固体推进剂在湿热老化方面的研究进展, 重点总结了湿热老化的影响和机理, 以及老化动力学和寿命预估等方面。霍文龙等<sup>[11]</sup>关注了 NEPE 和 HTPB 推进剂在贮存过程中内因和外因 2 方面的影响因素和作用机制, 以及化学反应机理。由此可见, 近年来的综述往往关注 HTPB 推进剂老化研究的某一特定领域, 如试验表征方法、化学识别、老化特征、影响因素等, 未见从 HTPB 推进剂老化研究的整体逻辑进行概述, 对于国内外研究进展的对比, 未见从时间尺度和研究类型上的综合比较。

本文从 HTPB 推进剂的组成出发, 分析了其受环境因素影响所表现的变化规律, 结合现代分析仪器表征和监测方法, 综述了 HTPB 推进剂在老化过程中发生的化学反应和物理变化, 及对老化机理的定性阐述。在此基础上, 综述了通过经验/半经验模型的方法描述推进剂在老化过程中性能随时间的变化规律, 进而进行寿命预测的相关工作。通过对国内外 HTPB 推进剂的研究历程进行对比, 分析了与国外研究整体趋势的差异。

## 1 HTPB 推进剂的组成

HTPB 推进剂是以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为

黏合剂, 和固体氧化剂 (常用高氯酸铵 AP)、金属燃料 (常用铝粉 Al) 及其他添加剂 (增塑剂、防老剂等) 均匀混合后, 与异氰酸酯固化而成<sup>[1,12]</sup>, 典型配方见表 1。除此之外, 还会根据使用需求, 添加奥克托今 (HMX)、黑索金 (RDX) 等。其中 HTPB 为连续相, 其他组分作为分散相, 整体组成和结构比较复杂。

表 1 HTPB 推进剂典型配方<sup>[4,13]</sup>  
Tab.1 Reference formula of HTPB propellant<sup>[4,13]</sup>

组分	AP	Al	HTPB	其他助剂
质量分数/%	68	17	11.78	3.22

黏合剂 HTPB 是一种多元醇高聚物, 主要作用<sup>[1]</sup>为: 提供推进剂燃烧所需要的可燃元素, 以保证能量; 黏结氧化剂和金属燃烧剂等异相粒子, 提供连续的黏合剂相, 成为推进剂的弹性体; 作为产生气体的主要来源, 是 HTPB 推进剂中的重要组成部分。其分子链节结构中包含顺式、反式和乙烯基等种异构体<sup>[14]</sup>, 如图 2 所示。

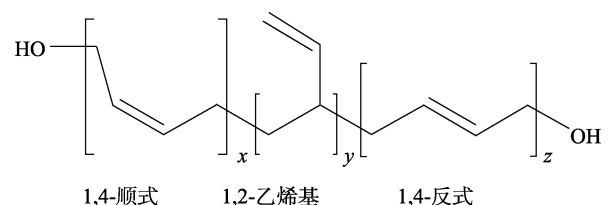


图 2 HTPB 典型分子结构<sup>[14]</sup>  
Fig.2 Typical molecular structure of HTPB<sup>[14]</sup>

氧化剂 AP 是推进剂中含量最多的组分, 其主要作用<sup>[1]</sup>是: 提供推进剂燃烧所需要的氧, 以保证推进剂燃烧过程中的能量; 作为黏合剂基体的填充物, 提高推进剂的弹性模量和机械强度; 作为产生气体的部

分来源；通过控制其粒度大小及级配来调节推进剂的燃烧速度。除了 AP，燃料铝粉也是 HTPB 推进剂中的固体组分，可以提高推进剂的燃烧热、推进剂密度、燃烧温度，从而提高推进剂的特征速度和发动机的比冲。

添加剂通常为游离的小分子，如增塑剂、防老剂等。增塑剂一般分为含能增塑剂或惰性增塑剂，不但可以通过降低推进剂的黏度来改善其流变性能，还能通过降低玻璃化转变温度来改善其低温力学性能，而加入含能增塑剂可以大大提高推进剂的能量<sup>[1]</sup>。作为增塑剂需要具备以下特点：沸点高、蒸汽压低、挥发性小；与黏合剂有良好的互溶性；化学稳定性良好；不影响固化反应。常用的增塑剂有：邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯、己二酸二辛酯以及含能增塑剂等<sup>[1]</sup>。防老剂按防护机理大致可分为自由基捕捉型防老剂和氢过氧化物分解型防老剂，主要用来抑制 HTPB 推进剂的老化。

## 2 老化性能模拟表征试验方法

### 2.1 加速老化试验方法

研究推进剂老化的试验方法主要包括自然贮存和加速老化 2 种方法，这些方法也在 HTPB 推进剂的老化研究中得到了广泛应用。

自然贮存试验是指在实际的贮存环境条件下对推进剂进行长期的贮存，定期取样监测，长期跟踪推进剂在贮存过程中的性能变化，进而评估其贮存寿命。早在 1974 年，Layton<sup>[5-6]</sup>就开始进行 HTPB 推进剂的自然贮存老化试验，他发现推进剂体系的凝胶含量在贮存期间持续增加，证明 HTPB 推进剂的力学性能与凝胶含量的变化密切相关。自然贮存试验是最早也是最普遍的老化研究方法，可以真实准确地反映推进剂的贮存状态。

由于自然贮存试验往往需要花费几年甚至是几十年的时间进行监测，试验周期过长，因此很多时候为了尽快研究环境因素对推进剂性能的影响，往往通过加速老化设备，设置一定的环境条件，来加速模拟推进剂的自然贮存过程。在自然贮存过程中，热、光、氧、臭氧、水分、应力、微生物等各种因素均会导致推进剂发生老化，大量文献证明<sup>[15-19]</sup>，温度、湿度、应力是导致 HTPB 推进剂老化，从而影响其性能的主要因素。

HTPB 推进剂在贮存过程中会经历不同温度和湿度的变化，一般情况下，高温会让推进剂中的一些组分加速分解或迁移，从而加速其老化进程<sup>[4]</sup>；低温环境则会使得推进剂的结晶速率增加，伸长率显著下降<sup>[20]</sup>；在高低温循环的交变温度下，低温物理老化和高温化学老化造成的损伤会不断循环积累，进一步加速其老化进程。湿度会使推进剂中具有很强吸湿能力的组分

(如氧化剂)溶解、迁移和再结晶<sup>[21]</sup>，当渗入推进剂内部的水分过多时，不但会破坏氧化剂与黏合剂之间的界面，出现“脱湿”现象，还会引起黏合剂网络发生水解，进而造成宏观性能的劣化。除此之外，应力也会对 HTPB 推进剂的贮存寿命产生影响。贴壁浇筑的发动机在贮存期间内会持续受到来自推进剂药柱自身重量和其他载荷作用的影响<sup>[4]</sup>，可能会引起推进剂内部结构受损<sup>[22]</sup>。

基于以上认识，国内外研究者一般采用热加速老化试验、热力耦合的加速老化试验和湿热加速老化试验来研究 HTPB 推进剂的老化过程。

热加速老化也叫高温加速老化，是指人工对推进剂加以高温，加速其老化过程。通常的做法是选取几个高温点进行高温加速老化试验，定期取样，以相同的老化特征作为判据，研究推进剂老化程度与时间的关系，研究其老化机理，进而推断出在常温储存时的使用寿命。Kivity 等<sup>[23]</sup>分别在 21、37、50、60 °C 的温度下对 HTPB 推进剂老化了 12 个月，根据  $p=K\ln(t)+p_0$ ，绘制了每种温度下推进剂的力学性能随时间的函数图。结果表明，在 21~50 °C 时，推进剂的老化符合 Arrhenius 定律。

在实际贮存过程中，贮存温度受气候地区和季节的影响，并不是一成不变的。为了模拟推进剂在实际贮存过程中由于季节、气候等环境因素变化而经历的温度波动，通过使用具有温度循环的老化试验箱，在设定的温度范围内对加速老化温度实现精确的预设控制，从而尽可能真实地模拟贮存过程中经历的温度变化。Brouwer 等<sup>[24]</sup>在采用微机电传感器监测交变温度加速老化过程中的力学性能时，发现温度循环引起的机械老化是改变其力学性能的重要因素。因此，丁飙等<sup>[12]</sup>在此基础上探究了高温加速老化与自然贮存环境的相关性，设计了 HTPB 复合推进剂交变温度加速老化试验，在 -10~60 °C 内，以 3 种温度变化速率（10 °C/12 h、20 °C/12 h、30 °C/12 h），分别老化 35、56、91 d 后，对 HTPB 推进剂进行力学性能测试，基于最大伸长率进行了 HTPB 推进剂加速老化与自然贮存的相关性分析。结果表明，温度变化速率在推进剂老化过程中对其力学性能的变化有较大影响，交变温度下，加速老化与自然贮存具有较好的相关性。

推进剂在运输过程中，容易受到温度循环、振动等复杂的载荷作用，不同的应力或应变状态都会影响推进剂的老化性能及贮存寿命<sup>[25-26]</sup>。热力耦合的加速老化试验同时考虑了温度和力学载荷，即推进剂不仅处于高温的环境下进行加速老化，同时还会承受一定的力学载荷（如拉伸、压缩、剪切力等），通常是对推进剂样品施加预应变后再进行热加速老化或在热加速老化的过程中施加定应变。程吉明等<sup>[26]</sup>在 70 °C 热力耦合条件下开展了 HTPB 固体推进剂的加速老化试验，研究了 HTPB 推进剂老化前后的性能变化。

童心<sup>[27]</sup>以复合推进剂在动态载荷下的热力耦合研究为主要内容, 构建了既能描述材料力学特性, 又能反映其自热性质的热力耦合本构模型。王鸿范等<sup>[28]</sup>通过对 HTPB 推进剂在定应变条件下进行加速热老化, 发现 HTPB 推进剂力学性能大幅下降。张兴高<sup>[4]</sup>通过将推进剂哑铃件加载 15% 的预应变后进行高温加速老化, 研究了 HTPB 推进剂在热力耦合作用下的性能变化规律。

在推进剂老化过程中, 相比推进剂所受应力, 温度和湿度是更为重要的影响因素<sup>[10]</sup>, 高温高湿同时作用对推进剂性能的影响比单纯的高温或高湿环境更加严重<sup>[29]</sup>。大量研究者通过使用温度和湿度均可调节控制的老化试验箱开展了在不同温湿范围内的加速老化试验, 研究了在不同湿热条件下推进剂的老化行为。常新龙等<sup>[30]</sup>通过 HTPB 推进剂湿热老化试验, 研究了 HTPB 推进剂的湿热老化规律, 给出了描述湿热老化性能变化规律的三阶段模型, 即吸湿阶段、水解断链、氧化交联。张晓军等<sup>[31]</sup>对 HTPB 推进剂进行了不同湿热条件下的加速老化试验, 描述、分析了湿热老化试验过程中 HTPB 推进剂力学性能的变化和恢复情况。

综合来看, 相比于热加速老化, 热力耦合的加速老化综合了载荷对推进剂老化过程的影响, 可以更真实地模拟推进剂的实际贮存环境。实际上推进剂在载荷状态下所受应力是多维度的, 虽然有很多研究者开展了推进剂双轴加载下<sup>[32]</sup>和处于围压状态(三维)的力学性能研究<sup>[33]</sup>, 但这些样品是先经历了热加速老化, 再进行的多维拉伸试验, 热力载荷同时施加的加速老化试验仍需进一步开展。湿热老化试验虽然可以快速得到温度和湿度对推进剂性能的影响规律, 但高温高湿环境的老化机理不能完全等同于常温常湿状态下自然贮存过程中的老化机理, 这就导致在设置湿热加速老化试验时温度、湿度的设定缺乏理论依据, 最适宜开展热加速老化试验的温度和湿度条件仍需进一步探索。

## 2.2 老化性能测试方法

随着现代分析仪器的的发展, 老化的研究尺度也逐渐从宏观向介观和微观尺度发展, 国内外的研究者借助了大量的现代分析仪器对推进剂的老化特征进行了分析表征, 从而对老化机理有了进一步的认识。一些常用于老化研究的表征方法见表 2。

表 2 常用的老化研究表征方法

Tab.2 Characterization methods commonly used in aging studies

研究尺度	表征方法	研究目的
	拉伸试验	通过设定特定的拉伸速率和拉伸温度, 让标准拉伸试样在静态轴向拉伸力不断作用下拉至断裂, 并在拉伸过程中连续记录力与伸长量, 得到推进剂的最大抗拉强度和最大伸长率等一系列力学特征, 一般有单轴拉伸试验(准静态拉伸 <sup>[34-35]</sup> 和动态拉伸 <sup>[36-38]</sup> )和多轴拉伸试验(双轴拉伸 <sup>[39-43]</sup> 和三轴压力 <sup>[33]</sup> )
宏观尺度	动态热机械分析(DMA)	测量推进剂的力学性能与时间、温度、频率的关系。可得到损耗因子 $\tan \delta$ <sup>[44-46]</sup> ; 储能模量 <sup>[44]</sup> ; 弹性模量; 玻璃化转变温度 $T_g$ <sup>[47]</sup>
	差示扫描量热法(DSC)	定性和定量分析反应过程中热效应的大小, 有助于揭示老化反应机理 <sup>[48-49]</sup>
	热重分析(TGA)	测量样品在加热过程中的质量变化, 来研究推进剂在老化过程中的组分变化和热稳定性 <sup>[50-51]</sup>
介观尺度	扫描电子显微镜(SEM)	观察推进剂结构变化(断面形貌 <sup>[52-54]</sup> ; “脱湿”现象 <sup>[22,30]</sup> )
	傅里叶变换红外光谱(FTIR)	提供推进剂分子中化学键和官能团的详细信息, 识别并检测老化指标。常关注的官能团有氨基甲酸酯基 <sup>[55]</sup> ; 羟基 <sup>[56]</sup> ; C=C <sup>[57]</sup> ; 过氧化物—O—O— <sup>[57]</sup> ; P—N 键 <sup>[57]</sup> 等
微观尺度	色谱法	定量分析复合固体推进剂中各个组分含量的一种方法。主要有气相色谱法 <sup>[58-59]</sup> 和液相色谱法 <sup>[60]</sup>
	核磁共振波谱法(NMR)	通常用来研究推进剂的微观结构和羟基类型与分布 <sup>[61-62]</sup>
	X 射线光电子能谱(XPS)	定性、定量分析推进剂中元素种类和含量的一种方法, 还可以测定表面的化学组成或元素组成, 原子价态, 表面能态分布, 测定表面电子的电子云分布和能级结构等 <sup>[63]</sup>
无损检测	声发射检测技术(AE)	一种被动检测方法。在推进剂的老化过程中, 内部的局部微观变化(如微开裂、微裂纹扩展等)会快速释放强烈的能量, 产生声发射信号 <sup>[64]</sup> , 进而以声发射特征监测推进剂的内部损伤情况, 评价其结构完整性 <sup>[30,65]</sup>
	超声波检测技术(UT)	一种主动检测方法。当超声波接触老化的推进剂时, 所产生的机械波会因老化带来的损伤特征而发生波形耦合, 进而探测推进剂内部的损伤信息 <sup>[66-67]</sup>
	电子计算机断层扫描(CT)	可以观察推进剂内每一断面剖层的密度信息, 生成推进剂内部的三维图像, 能精确反映推进剂的密度变化与细观损伤的统计值 <sup>[68-73]</sup>
	其他	光致正电子湮灭分析方法(PIPA) <sup>[74]</sup> ; 无损压痕技术 <sup>[75]</sup> ; 压电阻抗法(EMI) <sup>[76]</sup>

综合来看,开发非破坏性、高灵敏度、能够快速检测与评估的无损检测新方法,以准确检测推进剂在贮存过程中的老化特征,进而进行性能评估和寿命预估,将会是今后推进剂老化研究的重点研究方向。

### 3 药柱老化性能监检测方法

药柱老化性能监测是现代传感器技术发展应用于 HTPB 推进剂老化研究的新方法,通常是在推进剂制备过程中内嵌入传感器的方式来监测推进剂药柱的性能。这种方法不仅可以监测其环境条件参数,还可以监测推进剂本身的宏观性能变化,从而推测推进剂药柱的贮存寿命。这种方法弥补了传统破坏性和非破坏性监测方法的不足,能够对推进剂进行全生命周期的实时连续监测,且寿命预估的可信度较高<sup>[77]</sup>。

Tussewand<sup>[78]</sup>、Miller 等<sup>[79]</sup>通过设计不同的布置方案,研究了埋入传感器的位置和相关性及其对发动机本身性能的影响,结果表明,在柱段 1/2 处采用正三角形安装、1/4 处采用直角三角形安装、1/8 处采用正方形安装的结果较好。常新龙等<sup>[80]</sup>提出了光纤布拉格光栅 (FBG) 传感器用于固体火箭发动机结构健康监测的可行性。张波等<sup>[81]</sup>提出了埋入界面应力传感器的黏接试件制作方法,并通过研究嵌入传感器对界面黏结强度的影响,证明了该方法的可行性。张春龙等<sup>[82]</sup>通过对自制埋入传感器的黏接试件进行 CT 扫描,结合力学性能试验结果,证明埋入传感器对发动机界面的黏结性能无明显影响,进一步研究确定了埋入式传感器在发动机界面中可以至少稳定工作 3 个月。由此可见,埋入式传感器监测的方法可行可靠,可以在一定时间范围内进行实时的连续监测。

此外,国外的研究者和机构也通过各种手段对推

进剂的老化特征进行了监测。美国先后建立了“全面老化和监测计划”“长期寿命分析计划”“寿命预估技术计划”等<sup>[4]</sup>。在 2006 年举办第 37 届的 ICT 年会上,世界各国展示了各自在推进剂老化研究方面的进展<sup>[83]</sup>,主要包括了固体推进剂的老化与监测、老化分析与监测方法、老化机理等内容。美国海军在推进剂制备时埋入微机电传感器,通过检测推进剂老化特征(如气体产物类型和含量、反应热的释放和明显的降解特征),来预测推进剂的老化程度、性能和可靠性。Brouwer 等<sup>[84]</sup>在制备阶段就往发动机中埋入了双界面应力温度传感器和化学传感器,通过检测推进剂在老化过程中的界面应力和氧含量的变化,评估了推进剂在不同条件下的老化性能。Chelner 等<sup>[85-86]</sup>用黏结应力和温度双模传感器 (DBST) 对推进剂应力和温度进行了监测。Lin 等<sup>[87]</sup>用压电元器件制备组合传感器网络,实现了对固体发动机进行了结构监测。传感器监测的方法测试方便简单、实时性强、准确度高,且随着传感器技术的发展,可被广泛应用于老化研究和寿命预测。

## 4 HTPB 推进剂老化机理

### 4.1 化学反应

HTPB 推进剂在贮存过程中会发生一系列化学反应,如热分解、水解、后固化、氧化交联和降解断链等<sup>[4]</sup>,进而造成性能的劣化。HTPB 本身残留的未交联 C=C 会在环境因素(如氧气、热、应力等)的影响下发生后固化<sup>[4]</sup>。此外,HTPB 与固化剂中的异氰酸酯反应生成的聚氨酯结构中,也含有大量的氨基甲酸酯基团<sup>[88]</sup>(如图 3 所示),同样容易受到环境因素的影响(如热、水分等)而发生老化。

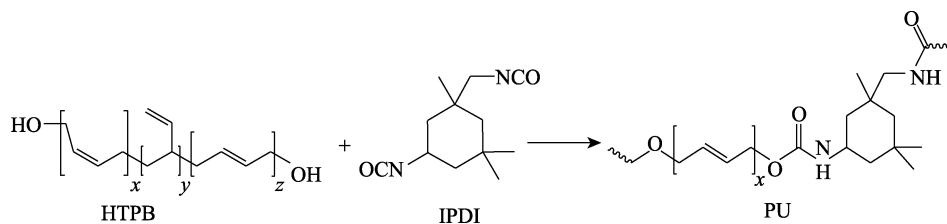


图 3 HTPB 和 IPDI 固化反应<sup>[2]</sup>  
Fig.3 Curing reaction of HTPB and IPDI<sup>[2]</sup>

氨基甲酸酯受热会发生降解<sup>[89]</sup>,有 3 种热降解形式<sup>[90-91]</sup>: (1) 生成异氰酸酯和醇<sup>[89]</sup>,降解反应式如图 4a 所示; (2) 主链上氨基甲酸酯基中的 C—O 断裂,与  $\beta$  碳上的 H 质子结合,生成氨基甲酸和烯烃,又因为氨基甲酸不稳定,继续分解为伯胺和  $\text{CO}_2$ ,如图 4b 所示; (3) 与氨基甲酸酯相连的 O— $\text{CH}_2$  基团先断裂,然后— $\text{CH}_2$  和 NH 键合,脱下  $\text{CO}_2$ ,生成仲胺,如图 4c 所示。由于异氰酸酯活性高,在推进剂中很难有游离的异氰酸酯基,因此氨基甲酸酯的热解

方式 (1) 在推进剂体系中不可逆,而反应 (2)、(3) 本身不可逆,因此 3 种可能发生的热降解在推进剂体系中均为不可逆反应。

此外,AP 在推进剂的老化过程中会缓慢分解,也被认为是造成 HTPB 推进剂老化的主要原因<sup>[92]</sup>。很多研究人员对 AP 的分解做了大量研究<sup>[50,93-94]</sup>,发现 AP 分解释放出大量的氧化物和过氧化物等活性成分,攻击黏合剂主链上的 C=C<sup>[57,95]</sup>,从而使其发生氧化交联及环化反应<sup>[2,88]</sup>(如图 5 所示),最终造成

推进剂的变硬、伸长率降低等<sup>[4]</sup>。除此之外, AP 分解还会生成多种氯化物和氮氧化物<sup>[96]</sup>。

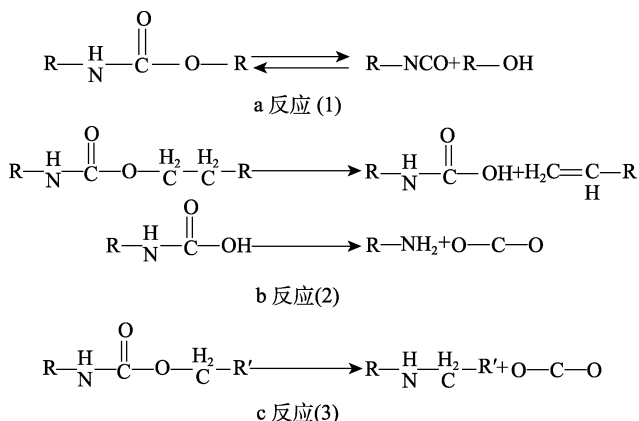


图 4 氨基甲酸酯热分解

Fig.4 Thermal decomposition reaction of carbamate: a) reaction (1); b) reaction (2); c) reaction (3)

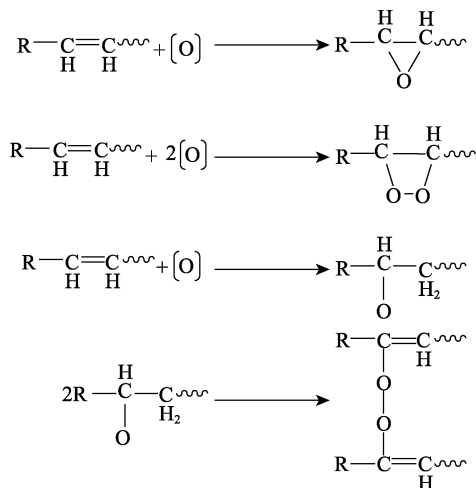


图 5 双键位置发生的氧化交联及环化反应<sup>[84]</sup>

Fig.5 Oxidative crosslinking and cyclization at double bond sites<sup>[84]</sup>

基于以上认识,可以将 HTPB 推进剂体系内组分含量的变化、某些特征官能团的变化等作为识别和评估老化的特征,测定其随老化时间的变化,进而推测推进剂的老化程度。

Christiansen 等<sup>[97]</sup>开展了不同温度下的热加速老化试验,发现交联与老化温度直接相关,且随着老化时间增加,凝胶量逐渐变大。于畅等<sup>[98]</sup>、唐岩辉等<sup>[99]</sup>将 HTPB 推进剂贮存在 3 种气氛环境的密封铝盒中进行热加速老化,在老化过程中可以检测到  $\text{O}_2$  含量和  $\text{HCl}$  气体浓度的变化。王春华等<sup>[48]</sup>研究了 HTPB 推进剂在贮存老化过程中凝胶的氧化反应热效应和推进剂力学性能之间的关系,发现氧化反应热效应与宏观力学性能的最大伸长率存在很好的线性相关。

贺南昌等<sup>[57]</sup>用 FTIR 研究了 HTPB 推进剂老化前后的红外谱图,发现  $\text{C}=\text{C}$  的特征吸收峰在老化后变弱,  $\text{—O—O—}$  的特征吸收峰在老化后变强,说明老化

后不仅  $\text{C}=\text{C}$  浓度降低,也有过氧化物  $\text{—O—O—}$  产生。魏小琴等<sup>[63]</sup>用 XPS 研究了 HTPB 推进剂中  $\text{C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{Cl}$  各基团的谱图,认为 HTPB 中的  $\text{C}=\text{C}$  由于受到 AP 缓慢分解出的氧原子的攻击而断裂,是 HTPB 老化失效的主要原因。Tokui 等<sup>[100]</sup>测定了预聚物纯 HTPB 老化前后的元素组成、分子量和羟值,发现老化后其羟值从 0.74 mmol/L 增至 0.80 mmol/L。Chevalier 等<sup>[56]</sup>用 FTIR 研究了经历空气气氛 60 °C 加速老化 500 h 的 HTPB 推进剂,根据羟基、醚键、碳碳双键和脂肪族碳氢键吸光度的变化,发现羟基官能团的特征吸收峰 ( $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$ ) 增大,由此推测分子内新生成了羟基,导致官能团总数提高。张艺林等<sup>[61-62]</sup>用  $^{13}\text{C}$  NMR 测定了 HTPB 结构中端基的类型分布和环氧基的含量,证明了环氧基团含量是影响 HTPB 推进剂老化的重要指标。张兴高等<sup>[9]</sup>通过理论计算和试验验证,验证了在推进剂贮存过程中 HTPB 黏合剂基体的降解断链主要为氨基甲酸酯基中的  $\text{C—N}$  和  $\text{C—O}$ 。王昕远等<sup>[101]</sup>通过 70 °C 的加速老化试验,测得了红外吸收光谱和最大伸长率结果,分析后发现,  $\text{—OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+$  这些官能团特征吸收峰强度与最大伸长率均呈总体下降趋势。表明在加速老化过程中,推进剂试样中存在的主要老化机理是消耗  $\text{—OH}$  与  $\text{C}=\text{O}$  的后固化反应,以及会导致  $\text{NH}_4^+$  含量降低的氧化交联反应。

## 4.2 物理变化

物理因素指在推进剂老化过程中,因推进剂物理性质变化而造成的性能劣化,如吸湿、脱湿、结晶组分的晶变和晶析、增塑剂的迁移、物理交联、基体开裂等<sup>[4]</sup>。鲁念惠等<sup>[21]</sup>发现,推进剂中的氧化剂容易吸潮,造成氧化剂的溶解、迁移和再结晶。Bunyan 等<sup>[16]</sup>也发现水分可以引发 AP 再结晶,形成氧化剂小颗粒的团聚体。Pröbster 等<sup>[102]</sup>、Gottlieb 等<sup>[103]</sup>研究了推进剂中增塑剂的迁移,证明了增塑剂迁移不仅会对推进剂的力学性能产生明显影响,使推进剂发生老化,同时还会引起推进剂与衬层界面黏结性能的变化,最终影响发动机药柱的结构完整性。Libardi 等<sup>[104]</sup>提出了一个基于菲克第二定律的扩散迁移模型,并验证了该模型不但适用于邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 和壬二酸二辛酯 (DOZ),还适用于其他增塑剂。

澳大利亚防卫科学技术中心的研究人员<sup>[105]</sup>模拟了发动机服役期间受到的载荷,发现随着应力的增加,裂纹尖端会形成脱湿区域,且填料颗粒周围小的微空洞形成并增大,最终微空洞相互连接,导致基体断裂。阳建红等<sup>[65,68-69]</sup>利用 CT 研究了 HTPB 推进剂的在热加速老化过程中的微观物理损伤过程,指出 HTPB 推进剂内部微孔洞、微裂纹的开裂和扩展是其破坏的主要原因。

李松年等<sup>[106]</sup>研究发现,在 HTPB 推进剂的长期

贮存过程中, 固体组分和黏合剂之间会发生物理交联, 结合会越来越紧密。常新龙等<sup>[30]</sup>研究了 HTPB 推进剂的湿热老化规律和损伤模式, 指出水分破坏了黏合剂和氧化剂的界面, 造成脱湿, 脱湿是推进剂最主要的损伤模式, 同时也是导致推进剂宏观力学性能下降的最重要原因。张旭东等<sup>[19]</sup>研究发现, 在湿老化过程中, 水分会破坏黏合剂在 AP 表面形成的高模量层, 导致 AP 表面出现“脱湿”现象, 且脱湿会越来越严重。王哲君等<sup>[35]</sup>指出, HTPB 推进剂的断裂机制受温度的影响, 在室温下发生脱湿和基体断裂, 而低温下发生固体颗粒的脆性断裂。

## 5 老化模型和寿命评估

由于推进剂性能在老化过程中会发生不可逆的劣化, 过迟更换会带来巨大的安全隐患和极其严重的后果, 但过早更换又会造成巨大的浪费, 因此准确预测推进剂的贮存寿命至关重要。国内外对于推进剂寿命预测的方法主要是, 先通过加速老化试验得到老化特征与老化时间的关系曲线, 基于 Arrhenius 方程, 构建线性、指数、对数形式的老化模型, 再合理外推到常温贮存进行预测<sup>[1]</sup>。

Layton<sup>[5]</sup>和 Corley 等<sup>[107]</sup>将推进剂的凝胶含量作为表征力学性能的老化特征参数, 用 Arrhenius 方程可以计算得出贮存期内推进剂的性能变化, 为研究 HTPB 推进剂寿命预测奠定了基础。Stephens 等<sup>[55]</sup>找到了与宏观性能相关的红外特征峰, 通过红外光谱法进行相关性分析也可以进行推进剂的贮存寿命预测。Christiansen 等<sup>[97]</sup>则是将应用在 CTPB 和 PBAN 推进剂上的 Layton 老化模型应用在 HTPB 推进剂上, 证明了 Layton 老化模型同样适用于 HTPB 推进剂。刘兵吉<sup>[108]</sup>构建了可靠性和可靠寿命计算模型, 该模型可以验证以最大伸长率为老化特征的半经验公式的可靠度。刘德辉等<sup>[109]</sup>同时考虑了强度和伸长率 2 种老化特征参数, 构建的指数函数形式模型可以进行常温状态下的贮存寿命预测。Akbas 等<sup>[110]</sup>开展了 HTPB 推进剂在 50~100 °C 范围内不同温度下的加速老化试验, 结合 Arrhenius 方程, 通过合理外推到 20 °C 的自然贮存状态, 并以断裂伸长率为特征参数进行了寿命预测。Jenaro 等<sup>[111]</sup>则研究了在自然贮存条件下 HTPB 推进剂的保质期, 推测一般在 12~25 a。Bihari 等<sup>[46]</sup>基于 Arrhenius 方程和时间-温度叠加原理, 研究了 6 种不同类型的推进剂表现出的  $\alpha$  转变和  $\beta$  转变对应的活化能, 并证明  $\beta$  转变所对应的活化能可用于推进剂的寿命预测。

由于传统的 Arrhenius 方程是假设指前因子和表观活化能为常数, 而实际状态下两者均与温度密切相关, 这就导致在进行高温加速老化试验后进行的线性外推结果与实际贮存的预测结果出入较大, 特别在温

度较高、温度范围变化较大的情况下, 会有更大的误差<sup>[112-116]</sup>。因此, 国内外的研究者通过各种方法对 Arrhenius 方程作了修正, 一定程度上提高了预测精度。

张昊等<sup>[117]</sup>通过理论推导表观活化能与温度的函数关系, 提出了新的寿命预估线性活化能法, 并通过加速老化试验进行了验证, 结果表明, 线性活化能法的预测结果相比传统的 Arrhenius 法更接近自然贮存的预估结果。杨根等<sup>[118]</sup>提出了一种利用最大伸长率保留值来预估贮存寿命的老化修正模型, 该模型选择的最大伸长率随时间的变化关系为幂函数, 拟合参数  $a$  尽量符合试验值, 通过假设 Arrhenius 方程中活化能一项不随温度而变化, 由此将误差转移到常数项, 并回归与温度的关系来减小误差。通过对 2 个 HTPB 推进剂配方老化试验数据的回归结果进行相关性检验, 相关系数  $R>0.975$ , 标准差  $R_{std}<0.008$ , 置信概率  $P>99\%$ , 预估得到的 HTPB 推进剂贮存期与实际接近。杜永强等<sup>[119]</sup>按 HTPB 推进剂 3 个阶段的老化机理, 提出一种分段老化模型, 通过时温等效原理, 将热加速老化与常温贮存老化进行时间转化, 预测 HTPB 推进剂在常温条件下的贮存期为 11.6 a, 该模型的相关性分析结果较好。Adel 等<sup>[120]</sup>提出了一种可以拟合推进剂在自然老化和热加速老化试验下所有力学性能的动力学模型, 并以模量作为老化特征参数, 预测出 HTPB 推进剂在常温下的贮存期为 13 a, 该模型拟合结果 Layton 经验方程。陈海建等<sup>[121]</sup>将 Arrhenius 公式修正为三参数公式, 并给出了修正 Arrhenius 寿命预测模型的理论推导, 通过比较传统方法和修正方法的预测结果, 证明修正后 Arrhenius 方法的预估误差更小, 预估精度更高。

除了 Arrhenius 方程, 还可以基于 Berthelot 方程进行建模。Shekhar<sup>[122]</sup>根据 Arrhenius 和 Berthelot 方程, 以最大伸长率作为老化特征参数, 从 HTPB 推进剂 60 °C 的保质期数据预测 27 °C 时的保质期为 20 a。王国强等<sup>[123]</sup>通过不同温度下的热加速老化试验, 用 Berthelot 方程预估了 HTPB 推进剂及其黏接试件的贮存寿命分别为 9.4 a 和 15.9 a。

## 6 国内外推进剂老化研究进展对比

本文以“HTPB 推进剂老化 (HTPB Propellant Aging)”为关键词, 在“Web of Science”和“中国知网”数据库中, 检索了 HTPB 推进剂老化相关的国内外论文, 对比了不同年代国内外 HTPB 推进剂老化研究不同方向的发文数量, 如图 6 所示, 其中实线代表国内发文数量, 虚线代表国外发文数量。

从检索文献的发文量及研究内容来看, 国外对于 HTPB 推进剂的老化研究整体上具有起步时间早、老化机理研究深入、长贮试验时间跨度大、试验数据充足等特点。自 20 世纪 60 年代左右, 推进剂的老化研

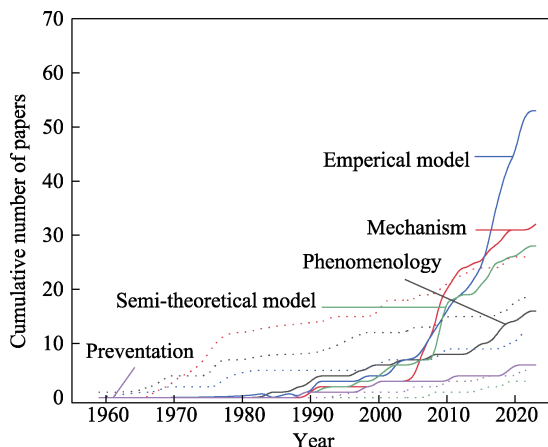


图 6 不同年代国内外 HTPB 推进剂老化研究不同方向的发文数量对比图

Fig. 6 Comparison of the number of published papers in different directions of HTPB propellant aging research at home and abroad in different decades

究起步以来, 国外针对 HTPB 推进剂的老化研究已经开展了 60 年以上, 特别是美国和欧洲以及前苏联在 HTPB 推进剂的老化研究方面起步较早, 并且由于在此之前已经对复合固体推进剂的老化研究有了一定的积淀, 因此在起步阶段国外的研究就已经具备体系化和一定的标准。这些研究主要集中在对服役过程或贮存过程中的一批发动机推进剂样品开展性能评估, 最早也是最广泛受到关注的就是推进剂的力学性能, 具体表现在通过拉伸试验等力学性能试验, 分析力学性能与贮存时间的变化规律。

随后, 在 20 世纪 70~80 年代, 国外的研究者开始关注于内部组分在老化过程中的变化趋势, 开始借助一系列现代分析技术对推进剂内部组分进行分析表征, 并将研究重心从性能评估转移到老化机理和组分理化性质变化的研究上来。与此同时, 研究者们关注到性能和组分的理化性质变化与老化试验之间存在很好的相关性, 因此开始尝试借助现有的物理和数学模型描述这种变化规律, 其中 Arrhenius 方程就是最普遍和最常用的模型。研究者们借助 Arrhenius 方程, 将推进剂的力学性能参数或组分的理化性质变化参数选作老化的判据或者老化的特征参数, 通过各种拟合方法研究判据或特征参数与老化试验之间的相关关系。一般情况下, 线性相关的结果最为理想, 因此研究者们又通过数学建模和变换规则, 以指数、对数等形式对参数进行变换来得到与时间的线性相关关系。

从 20 世纪 80、90 年代起, 随着研究工作的深入以及老化研究的迫切需求, 研究者们发现现有的老化样品不能满足研究的需求, 但是如果重新制作样本开展老化试验, 往往需要耗费长期的时间 (几年甚至几十年) 进行性能监测, 时间成本巨大。因此, 开发出了各种加速老化方法, 对样本在高温、高湿、高应变的条件下进行老化, 再通过时温等效原理等方法将高

温的结果向常温进行变换, 以此来等效研究常温贮存条件下的自然老化。实际上, 推进剂的某些组分在高温条件下会发生在自然贮存条件下不会发生的副反应, 而 Arrhenius 公式本身在从高温到低温的外推过程中也存在一定的局限性, 因此研究者们更加关注于对老化机理的研究。再加上计算机科学的飞速发展, 研究者们得以将计算机作为研究工具进行分子模拟和模型构建, 让推进剂的老化研究从宏观和介观尺度进入了微观尺度。同时, 推进剂的实际贮存环境往往伴随着温度、湿度、应力等一系列环境条件的变化, 而不是单一的因素改变, 研究者们在对单一因素进行自然贮存试验和加速老化试验的基础上, 开始关注于模拟推进剂的真实贮存环境, 开展多因素耦合的加速老化试验和性能变化规律。

无论是自然贮存老化试验还是加速老化试验, 在探究性能变化规律和组分理化性质变化以进行寿命预测时, 所采取的特征手段和试验方法均会对推进剂造成不可逆的破坏。随着传感器技术的发展, 越来越多的无损检测技术被应用在推进剂的老化研究中。与之前的破坏性手段相比, 无损检测技术不仅能无损伤地得到想要的数, 还能对推进剂进行实时连续监测, 解决了之前试验手段存在滞后性的缺点, 引起了国外机构和研究者的广泛关注。在 2003 年和 2005 年的北大西洋公约组织 (NATO) 召开的技术会议和 2006 年举办的 ICT 年会上, 西方国家展示的监测方法也主要以传感器监测为主, 足以证明研究者们将研究重心转移到对推进剂的老化监测上。

在对老化机理研究的基础上, 研究者在 21 世纪以来开始关注对于防老剂的研究, 以期对推进剂进行延寿增寿。近年来, 随着新的现代分析技术和人工智能技术的发展, 研究者们开始尝试在已有数据积累的基础上, 利用机器学习的人工智能算法, 对推进剂的老化数据进行分析, 从而预测不同环境下的老化行为, 但是针对这方面的研究目前非常有限。

与国外研究进展相比, 国内研究整体上具有起步晚、发展快的特点。由于国外已经开展了多年的推进剂老化长贮试验或加速老化试验, 因此在试验数据、试验方法和老化认识上有着明显的优势。国内对于 HTPB 推进剂老化的研究起步于对国外研究的认知和复现, 虽然发展历程也大致经历了国外的发展过程, 但是由于起步晚, 一直处于落后于国外研究的水平。早期研究过程中, 国内的研究者关注于性能的变化规律和现象的表观研究, 但整体认识较浅。这也归因于现代分析手段的落后, 难以进一步开展介观和微观层面上的分析表征, 因此只能注重于宏观性能的变化。对于模型建立和寿命预测, 国外更加注重于利用复杂的数学模型和计算机模拟来预测 HTPB 的老化行为, 这些模型通常基于详细的化学动力学数据和物理过程的理论分析, 而国内的研究则倾向于使用经验或半



经验模型, 这些方法虽然在某些情况下足够有效, 但缺乏对复杂老化过程的深入描述。由于老化防治是新兴的领域, 因此国内外研究差距不大。

虽然起步晚, 且由于技术和数据量的限制导致一开始差距较大, 但是国内在短短数十年时间内持续追赶国外的研究进展, 这得益于国内大量的研究者投身于推进剂的老化研究, 开展了大量细致的工作, 共同推动了该领域的发展。主要的研究单位包括国防科技大学、火箭军工程大学、航天科工集团六院 42 所、海军航空工程学院、西安近代化学研究所、北京理工大学、西北工业大学等, 主要的研究单位及其发文量如图 7 所示。

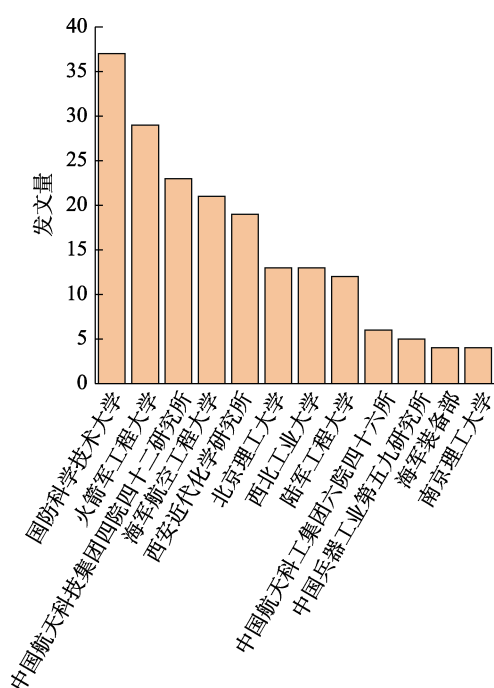


图 7 国内研究机构发文量

Fig.7 Number of publications by domestic research institution

## 7 结语

综上所述, HTPB 复合固体推进剂老化性能研究主要有老化性能变化规律研究、老化机理研究、对现有贮存期内的推进剂进行性能评估和寿命预测、找出改善推进剂性能的途径进而延长其寿命这几个方面。虽然国内在相对较短的时间内做出了不少的成果, 积累了充足的理论知识和研究经验, 但在对比国内外研究进展后, 可以看出国内研究相较国外依旧存在不小的差距。综合来看, 可以在以下方面进一步开展深入的研究。

1) 对 HTPB 推进剂组分微观尺度上的老化研究不够深入, 虽然对于固体颗粒和黏合剂基体的“脱湿”现象有很多微观研究, 但是对于黏合剂本身的老化变化规律研究不够深入。

2) 虽然已经开展了热力、温湿等双因素耦合的老化试验, 但是对于温度、湿度、应力、气氛等多因素耦合的老化研究较少, 特别对于交变条件的复杂老化环境下的研究不够深入, 以及在极端条件下(如真空环境低温环境, 以模拟在太空中使用过程的老化)的试验较少, 需要进一步开展 HTPB 推进剂在多因素耦合的复杂环境条件下的老化试验。

3) 开展老化试验的时间成本巨大, 虽然加速老化试验可以把时间成本从数年缩短到数月, 但仍需要开发新的快速老化检测方法, 以进一步提高老化研究效率。

4) 目前国内外的研究差距还体现在监测水平上, 国内对于高精度、高灵敏的传感器研发落后于国外, 现有的传统分析方法大多依靠破坏性试验, 不具备实时性, 精确度也不够。因此, 除了加速开发传感器等硬件设备之外, 还可以尝试新的高灵敏度检测方法。

5) 对于服役期间的 HTPB 推进剂寿命预测, 现有的分析模型并不能真实地模拟推进剂的结构, 因此预测结果会有一定的误差。一方面可以进一步优化模型; 另一方面, 可以通过大量的老化试验和监测系统, 构建庞大的数据库, 结合机器学习算法进行性能预测。

6) 防老化的研究相对较少, 在对老化机理和防老机理充分研究和认识的基础上, 可以开发新型防老剂, 以期进一步实现 HTPB 推进剂的增寿延寿。

总而言之, HTPB 推进剂由于其优异的能量特性和加工性能, 在很多领域已经被广泛应用多年, 可以说在可预见的未来, 仍将是主流推进剂。对于 HTPB 推进剂老化的研究, 会更倾向于快速开展老化试验和老化特征检测、实际模拟老化环境因素、真实描述微观组成结构、实时评估老化性能和准确预测推进剂贮存寿命。

## 参考文献:

- [1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014.  
PANG A M. Theory and Engineering of Solid Rocket Propellant[M]. Beijing: China Aerospace Press, 2014.
- [2] 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 Z H. Study on Aging Properties of HTPB Solid Propellant[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [3] 贺南昌. 复合固体推进剂的化学老化[J]. 固体火箭技术, 1991, 14(3): 71-77.  
HE N C. Chemical Aging of Composite Solid Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1991, 14(3): 71-77.
- [4] 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, 2011.

- ZHANG X G. Study on the Aging Properties and Storage Life Prediction of HTPB Propellant[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [5] LAYTON L H. Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant: ADA010731[R]. Brigham City: Thiokol Corporation, 1975.
- [6] LAYTON L H. Chemical Structure Aging Effects: AFRPL-TR-73-27[R]. Brigham City: Thiokol Corporation, 1973.
- [7] 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 L, HOU S F, ZHOU H, et al. Research Progress in Aging Characteristics of Composite Solid Propellants[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(2): 1-6.
- [8] 樊琳, 胡思海, 吴耀国, 等. 丁羟推进剂老化化学识别的研究进展[J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 8-14.  
FAN L, HU S H, WU Y G, et al. Research Progress on Chemical Recognition of Aging of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(4): 8-14.
- [9] 裴立冠, 董可海, 孔令泽, 等. 复合固体推进剂老化性能研究综述[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(6): 29-34.  
PEI L G, DONG K H, KONG L Z, et al. Research Review on Aging Performance of Composite Solid Propellant[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2018, 16(6): 29-34.
- [10] 杨根, 池旭辉, 张峰涛, 等. 固体推进剂湿热老化研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(6): 15-19.  
YANG G, CHI X H, ZHANG F T, et al. Research Progress of Hygrothermal Aging of Solid Propellants[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2019, 17(6): 15-19.
- [11] 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 W L, XIE L N, SUN X Y, 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.
- [12] 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.
- [13] 郭颖慧. HTPB 固体推进剂老化特性宏观-微观相关性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2021.  
GUO Y H. Research on the Correlation of Macro-micro Aging Characteristics of HTPB Solid Propellant[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2021.
- [14] 张兴高, 张炜, 芦伟, 等. HTPB 推进剂填料/基体界面粘结性能老化特性研究[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 269-273.  
ZHANG X G, ZHANG W, LU W, et al. Aging Characteristics of Interfacial Adhesive Property of Filler/Binder Matrix for HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(3): 269-273.
- [15] 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.
- [16] BUNYAN P, CUNLIFFE A V, DAVIS A, et al. The Degradation and Stabilisation of Solid Rocket Propellants[J]. Polymer Degradation and Stability, 1993, 40(2): 239-250.
- [17] 丁彪, 张旭东, 刘著卿, 等. HTPB 推进剂交变温度加速老化与自然贮存相关性[J]. 含能材料, 2011, 19(1): 50-54.  
DING B, ZHANG X D, LIU Z Q, et al. Correlation between Alternating Temperature Accelerated Aging and Real World Storage of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(1): 50-54.
- [18] 张旭东, 董可海, 曲凯, 等. 丁羟推进剂吸湿分级[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 499-503.  
ZHANG X D, DONG K H, QU K, et al. Degree of Moisture Absorption HTPB Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(4): 499-503.
- [19] 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 X D, DONG K H, QU K, et al. Effect of Moisture Ageing on Mechanical Performance of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(3): 71-74.
- [20] 陈诚. 真空高低温循环温度下 HTPB 推进剂的老化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2020.  
CHEN C. Study on Aging Properties of HTPB Propellant under Vacuum High and Low Temperature Cycle Temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [21] 鲁念惠. 复合固体推进剂的降解历程和使用寿命预测[J]. 推进技术, 1985, 6(6): 17-29.  
LU N H. Degradation Process and Service Life Prediction of Composite Solid Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 1985, 6(6): 17-29.
- [22] WANG J J, CHENG J M, LEI M, 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.
- [23] KIVITY M, HARTMAN G, ACHLAMA A. Aging of HTPB Propellant[C]// Proceedings of the 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Tucson: AIAA, 2005.
- [24] REELING BROUWER G, KEIZERS H, BUSWELL J. Aging in Composite Propellant Grains[C]// Proceedings of the 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Fort Lauderdale: AIAA, 2004.
- [25] LAYTON L, CHRISTIANSEN A. Effect of Aging-Strain on Propellant Mechanical Properties[C]// Proceedings of

- the 15th Joint Propulsion Conference. Las Vegas: AIAA, 1979.
- [26] 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 J M, LI J X, HOU X, et al. Aging Mechanical Properties of HTPB Propellant under Thermal-Mechanical Coupled Condition[J]. Journal of Propulsion Technology, 2016, 37(10): 1984-1990.
- [27] 童心. 动态载荷下复合固体推进剂的热力耦合特性[D]. 南京: 南京理工大学, 2020.  
TONG X. Thermomechanical Coupling Characteristics of Composite Solid Propellant under Dynamic Load[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [28] 王鸿范, 罗怀德. 定应变对丁羟推进剂老化作用初探[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(2): 37-42.  
WANG H F, LUO H D. Preliminary Approach to Effects of Constant Strain on HTPB Propellant Ageing[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1997, 20(2): 37-42.
- [29] BIDDLE R, BLACK R, BRENN C, et al. Temperature and Humidity Aging Studies on Low Flame Temperature Propellants[C]// Proceedings of the 7th Propulsion Joint Specialist Conference. Salt Lake City: AIAA, 1971.
- [30] 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 X L, JIAN B, LAI J W, 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.
- [31] 张晓军, 邢鹏涛, 舒慧明, 等. HTPB 推进剂湿热加速老化试验研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(5): 1-4.  
ZHANG X J, XING P T, SHU H M, et al. Experimental Investigation of Hygrothermal Accelerated Aging on HTPB Propellant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(5): 1-4.
- [32] 强洪夫, 王哲君, 王广, 等. HTPB 推进剂低温动态准双轴拉伸力学性能研究[C]// 中国航天第三专业信息网第三十七届技术交流会暨第一届空天动力联合会会议. 西安: [出版者不详], 2016.  
QIANG H F, WANG Z J, WANG G, et al. Study on Low-temperature Dynamic Quasi-biaxial Tensile Mechanical Properties of HTPB Propellant[C]// Proceedings of the 37th Technical Exchange Meeting of China Aerospace Third Professional Information Network and the 1st Aerospace Power Joint Conference, Xi'an: [s. n.], 2016.
- [33] WANG Z J, QIANG H F. Mechanical Properties of Thermal Aged HTPB Composite Solid Propellant under Confining Pressure[J]. Defence Technology, 2022, 18(4): 618-625.
- [34] 王玉峰, 李高春, 刘著卿, 等. 应变率和加载方式对 HTPB 推进剂力学性能及耗散特性的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 377-382.  
WANG Y F, LI G C, LIU Z Q, et al. Effect of Strain Rate and Loading on Mechanical Properties and Dissipated Energy for HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(4): 377-382.
- [35] 王哲君, 强洪夫, 王广, 等. 低温高应变率条件下 HTPB 推进剂拉伸力学性能研究[J]. 推进技术, 2015, 36(9): 1426-1432.  
WANG Z J, QIANG H F, WANG G, et al. Tensile Mechanical Properties of HTPB Propellant at Low Temperature and High Strain Rate[J]. Journal of Propulsion Technology, 2015, 36(9): 1426-1432.
- [36] 强洪夫, 王广, 武文明, 等. 一种用于非金属材料力学试验的单轴高速拉伸试验夹具: CN203053787U[P]. 2013-07-10.  
QIANG H F, WANG G, WU W M, et al. A Single-shaft High-speed Tensile Test Fixture for Mechanical Test of Non-metallic Materials: CN203053787U[P]. 2013-07-10.
- [37] 赵西寰. SHPB 技术的进展[J]. 太原工学院学报, 1981, 12(3): 102-113.  
ZHAO X H. A Review of the Development of the SHPB Apparatus[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1981, 12(3): 102-113.
- [38] 杨龙, 谢侃, 裴江峰, 等. HTPB 推进剂拉伸力学行为的应变率相关超弹本构模型[J]. 推进技术, 2017, 38(3): 687-694.  
YANG L, XIE K, PEI J F, et al. A Strain-Rate-Dependent Hyperelastic Constitutive Model for Tensile Mechanical Behaviour of HTPB Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2017, 38(3): 687-694.
- [39] 张丽华, 蔡建. 固体推进剂双轴拉伸试验初步研究[J]. 火炸药, 1995, 18(1): 20-22.  
ZHANG L H, CAI J. Preliminary Study on Biaxial Tensile Test of Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1995, 18(1): 20-22.
- [40] 刘畅, 强洪夫, 王哲君, 等. 低温动态加载下老化 HTPB 推进剂强度准则研究[J]. 推进技术, 2018, 39(11): 2581-2587.  
LIU C, QIANG H F, WANG Z J, et al. Strength Criterion of Aged HTPB Propellant at Low Temperature under Dynamic Loading[J]. Journal of Propulsion Technology, 2018, 39(11): 2581-2587.
- [41] 刘畅, 王哲君, 强洪夫, 等. 低温动态准双轴拉伸加载下 HTPB 推进剂的热老化性能[J]. 宇航学报, 2020, 41(3): 353-361.  
LIU C, WANG Z J, QIANG H F, et al. Thermal Aged Properties of HTPB Propellant at Low Temperature under Dynamic Quasi-Biaxial Tensile Loading[J]. Journal of Astronautics, 2020, 41(3): 353-361.
- [42] 赵文才, 韩奎侠, 徐卫昌, 等. 低温动态加载下老化 HTPB 推进剂单/准双轴拉伸力学性能[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(5): 593-596.  
ZHAO W C, HAN K X, XU W C, et al. Uniaxial and Quasi-Biaxial Tensile Mechanical Properties of Aged HTPB Propellant at Low Temperatures under Dynamic

- Loading[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(5): 593-596.
- [43] 贾永刚, 张为华, 张炜. 固体推进剂双向拉伸试件优化设计及试验[J]. *推进技术*, 2011, 32(5): 737-740.  
JIA Y G, ZHANG W H, ZHANG W. Optimal Design and Examination Study of Biaxial Tensile Specimens for Solid Propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2011, 32(5): 737-740.
- [44] 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(1/2): 343-349.
- [45] 苗建波, 朱宏春, 左国平, 等. DMA 损耗因子法研究 HTPB/Al/AP 推进剂热老化动力学[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(3): 394-398.  
MIAO J B, ZHU H C, ZUO G P, et al. Thermal Aging Kinetics of HTPB/Al/AP Propellant Investigated by DMA Loss Factor[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(3): 394-398.
- [46] BIHARI B, WANI V, RAO N, et al. Determination of Activation Energy of Relaxation Events in Composite Solid Propellants by Dynamic Mechanical Analysis[J]. *Defence Science Journal*, 2014, 64(2): 173-178.
- [47] 赵琦. 丁羟推进剂中键合剂的表征[J]. *推进技术*, 1984, 5(4): 16-21.  
ZHAO Q. Characterization of Bonding Agent in HTPB Propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1984, 5(4): 16-21.
- [48] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. HTPB 推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性[J]. *推进技术*, 2000, 21(2): 84-87.  
WANG C H, PENG W D, WENG W J, et al. Relationship between Gel Decomposition Characteristics and Aging Properties of HTPB Propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 84-87.
- [49] 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): 93-96.  
WANG C H, WENG W J, PENG W D, et al. Study on Thermal Stability of HTPB[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(2): 93-96.
- [50] 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 Z R, YIN C M, KONG Y H, et al. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Energetic Materials*, 2000, 8(2): 75-79.
- [51] ROCCO J A F F, LIMA J E S, FRUTUOSO A G, et al. TG Studies of a Composite Solid Rocket Propellant Based on HTPB-Binder[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 77(3): 803-813.
- [52] 曾甲牙. 丁羟推进剂拉伸断裂行为的扫描电镜研究[J]. *固体火箭技术*, 1999, 22(4): 69-72.  
ZENG J Y. Study on the Fracture Behavior of HTPB Propellant by Means of SEM[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(4): 69-72.
- [53] 王亚平, 王北海. 丁羟推进剂拉伸脱湿的电子显微镜观测[J]. *固体火箭技术*, 1998, 21(2): 71-74.  
WANG Y P, WANG B H. Study on Dewetting and Fracture Behavior of HTPB Propellants by SEM[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(2): 71-74.
- [54] CERRI S, BOHN M A, MENKE K, et al. Aging of HTPB/Al/AP Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA Measurements[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(2): 190-198.
- [55] STEPHENS W, SCHWARZ W, KRUSE R, et al. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Propellant Service Life Prediction[C]//*Proceedings of the 12th Propulsion Conference*. Palo Alto: AIAA, 1976.
- [56] CHEVALIER S, PERUT C, BILLON L. Antioxidant Selection Methodology for Hydroxy Terminated Polybutadiene Type Solid Propellants[C]//*Proceedings of the 25th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe: [s. n.], 1994.
- [57] 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, 55-76.  
HE N C, PANG A M. 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, 55-76.
- [58] 杜美娜, 罗运军, 杨寅, 等. 反相气相色谱法研究端羟基聚丁二烯黏合剂的表面性质[J]. *含能材料*, 2007(6): 646-649.  
DU M N, LUO Y J, YANG Y, et al. Reversed-phase Gas Chromatography to Study the Surface Properties of Hydroxyl-terminated Polybutadiene Adhesives[J]. *Energetic Materials*, 2007(6): 646-649.
- [59] CELINA M, SKUTNIK ELLIOTT J M, WINTERS S T, et al. Correlation of Antioxidant Depletion and Mechanical Performance during Thermal Degradation of an HTPB Elastomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(8): 1870-1879.
- [60] BOHN M A. Prediction of Life Times of Propellants - Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(5): 266-269.
- [61] 张艺林, 王新德, 牟应洪, 等. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的<sup>13</sup>C-NMR 研究[J]. *高分子学报*, 1993(5): 600-604.  
ZHANG Y L, WANG X D, MOU Y H, et al. Study of HTPB by <sup>13</sup>C-Nmr Method[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1993(5): 600-604.
- [62] 张艺林, 牟应洪. <sup>13</sup>C—NMR 研究 HTPB 的精细结构[C]//*第七届全国波谱学学术会议论文集*. 郑州: [出版者不详], 1992.  
ZHANG Y L, MU Y H. <sup>13</sup>C—NMR to Study the Fine Structure of HTPB[C]//*Proceedings of the 7th National Conference on Spectroscopy*. Zhengzhou: [s. n.], 1992.
- [63] 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中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 52-57.
- WEI X Q, YANG W J, LUO T Y, et al. Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Investigating Aging Mechanism of HTPB Propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 52-57.
- [64] SCHAPERY R. A Theory of Nonlinear Thermoviscoelasticity Based on Irreversible Thermodynamics[C]// Proceedings of the 5th US National Congress of Applied Mechanics. Minneapolis: University of Minnesota, 1966.
- [65] 阳建红, 王芳文, 覃世勇. HTPB 复合固体推进剂的声发射特性及损伤模型的试验和理论研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(3): 37-40.
- YANG J H, WANG F W, QIN S Y. Experimental and Theoretical Study on AE Characteristic and Damage Model of HTPB Composite Solid Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(3): 37-40.
- [66] 李剑, 黄留春, 艾德文, 等. 高温加速老化 HTPB 推进剂的超声波参数变化规律试验研究[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(5): 794-800.
- LI J, HUANG L C, AI D W, et al. Experimental Study on Ultrasonic Parameters Variation of HTPB Propellant with High Temperature Accelerated Aging[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2022, 45(5): 794-800.
- [67] KNOLLMAN G C, MARTINSON R H, BELLIN J L. Ultrasonic Assessment of Cumulative Internal Damage in Filled Polymers[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(1): 111-120.
- [68] 阳建红, 陈顺祥, 赵光辉, 等. HTPB 复合固体推进剂内损伤的 CT 识别[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(3): 59-62.
- YANG J H, CHEN S X, ZHAO G H, et al. CT Identification of Meso Damage of HTPB Composite Solid Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1999, 22(3): 59-62.
- [69] 阳建红, 崔学伟, 辜健, 等. HTPB 复合固体推进剂老化损伤的 CT 研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(1): 43-45.
- YANG J H, CUI X W, GU J, et al. CT Study on Aging Damage of HTPB Composite Solid Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(1): 43-45.
- [70] COLLINS B A, MAGGI F, MATOUS K, et al. Using Tomography to Characterize Heterogeneous Propellants[C]// Proceedings of the 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno: AIAA, 2008.
- [71] 马昌兵, 强洪夫, 武文明, 等. 丁羟推进剂微观结构的统计特性分析[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 52-56.
- MA C B, QIANG H F, WU W M, et al. Statistical Character Analysis on Microstructure of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(3): 52-56.
- [72] 刘新国, 刘佩进, 强洪夫, 等. 基于微 CT 技术的丁羟推进剂脱湿定量表征方法研究[J]. 推进技术, 2019, 40(5): 1162-1168.
- LIU X G, LIU P J, QIANG H F, et al. Quantificational Method of Dewetting Damage of HTPB Propellant Based on Micro-CT Detection[J]. Journal of Propulsion Technology, 2019, 40(5): 1162-1168.
- [73] 李世奇, 强洪夫, 王广, 等. 单轴拉伸下 HTPB 推进剂细观损伤演化实验研究[J]. 推进技术, 2022, 43(9): 411-417.
- LI S Q, QIANG H F, WANG G, et al. Experimental Study on Meso-Damage Evolution of HTPB Propellant under Uniaxial Tensile Load[J]. Journal of Propulsion Technology, 2022, 43(9): 411-417.
- [74] 任宁莉, 赵新强, 邓凯, 等. HTPB 固体推进剂老化性能检测新方法[J]. 推进技术, 2011, 32(5): 728-731.
- REN N L, ZHAO X Q, DENG K, et al. A New Method for Detecting the Aging Property of HTPB Solid Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2011, 32(5): 728-731.
- [75] RAO N P, SOLANKE C, BIHARI B K, et al. Evaluation of Mechanical Properties of Solid Propellants in Rocket Motors by Indentation Technique[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(2): 281-285.
- [76] 段磊光, 王广, 强洪夫, 等. 压电阻抗法表征固体推进剂老化的研究[J]. 推进技术, 2019, 40(11): 2598-2605.
- DUAN L G, WANG G, QIANG H F, et al. Research on Aging Characterization of Solid Propellants by Electro-Mechanical Impedance[J]. Journal of Propulsion Technology, 2019, 40(11): 2598-2605.
- [77] 高鸣, 任海峰. 固体仪器发动机健康监测技术评述与研究[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(2): 278-284.
- GAO M, REN H F. Review and Research on Health Monitoring of Solid Rocket Motors Based on Instrumented Motor[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(2): 278-284.
- [78] TUSSIWAND G. Application of Embedded Sensors Technology to a Full-Scale Nozzleless Rocket Motor[C]// Proceedings of the 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Cincinnati: AIAA, 2007.
- [79] MILLER T, RUDERMAN G A. Modeling and Simulation of a Health Monitoring System in an Analog Motor[R]. Washington: United States Department of Defense, 2003.
- [80] 常新龙, 郭风华, 李进军. 基于 FBG 传感器的固体火箭发动机结构健康监测技术[J]. 强度与环境, 2006, 33(4): 17-22.
- CHANG X L, GUO F H, LI J J. Health Monitoring of Solid Rocket Structure Based on Fiber Grating Sensing[J]. Structure & Environment Engineering, 2006, 33(4): 17-22.
- [81] 张波, 董可海, 张春龙, 等. 含内埋式传感器的粘接试件制作方法研究[J]. 战术导弹技术, 2013(5): 97-100.
- ZHANG B, DONG K H, ZHANG C L, et al. Research on Making the Adhesive Specimen Embedding Interface Stress Sensors[J]. Tactical Missile Technology, 2013(5): 97-100.

- [82] 张春龙, 吕安国, 钮江. 埋入传感器对发动机界面粘接性能影响试验研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2016(1): 85-88.  
ZHANG C L, LYU A G, NIU J. Research of Embedded Sensor Impact on Interface Adhesive Performance[J]. Missiles and Space Vehicles, 2016(1): 85-88.
- [83] 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): 232-237.  
ZHANG X G, ZHANG W, ZHU H, et al. Review on the Aging of Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(2): 232-237.
- [84] REELING BROUWER G, WETERINGS F P, KEIZERS H. Evaluation of Ageing in Composite Propellant Grains Part 2[C]// Proceedings of the 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Tucson: AIAA, 2005.
- [85] CHELNER H, BUSWELL J. Embeddable Structural Sensors for SHM of Solid Rocket Grains[C]// SPIE Proceedings, Sensors for Propulsion Measurement Applications. Orlando: SPIE, 2006.
- [86] CHELNER H, BUSWELL J, EVANS D. Embedded Sensors for Monitoring Solid Propellant Grains[C]// Proceedings of the 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Tucson: AIAA, 2005.
- [87] LIN M, KUMAR A, QING X, et al. Monitoring the Integrity of Filament-Wound Structures Using Built-in Sensor Networks[C]// Smart Structures and Materials. San Diego: [s. n.], 2003
- [88] 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 S G, QIN H, YAN J, et al. Molecular Simulation of Aging Mechanism for HTPB Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(3): 291-294.
- [89] 胡菲, 刘玉存, 柴涛, 等. 丁羟推进剂粘合体系生物降解性研究[J]. 热固性树脂, 2021, 36(1): 35-38.  
HU F, LIU Y C, CHAI T, et al. Study on the Biodegradability of HTPB Propellant Adhesive System[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(1): 35-38.
- [90] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的耐热性能[J]. 弹性体, 1999, 9(3): 41-47.  
LIU L B. Heat Resistant Property of Polyurethane Elastomer[J]. China Elastomerics, 1999, 9(3): 41-47.
- [91] 刘凉冰. 聚氨酯的化学降解[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 53-56.  
LIU L B. The Chemical Degradation of Polyurethane[J]. China Elastomerics, 2003, 13(1): 53-56.
- [92] 张仁, 翁武军, 彭网大. 复合推进剂老化研究的若干问题[J]. 火炸药学报, 1995(1): 31-35.  
ZHANG R, WENG W J, PENG W D. Some Problems in the Study of Composite Propellant Aging[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1995(1): 31-35.
- [93] 张腊莹, 刘子如, 王晓红, 等. 傅里叶红外光谱法研究 AP 的快速热分解[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8): 2098-2102.  
ZHANG L Y, LIU Z R, WANG X H, et al. An Investigation on Fast Thermolysis of Ammonium Perchlorate (AP) by FTIR Spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(8): 2098-2102.
- [94] BRILL T B, GONGWER P E, WILLIAMS G K. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 66. Kinetic Compensation Effects in HMX, RDX, and NTO[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(47): 12242-12247.
- [95] LILLO F, D'ANDREA B, MARCELLI G, et al. Long Term Aging of Aerospace and Tactical SRM Experimental Study[C]// Proceedings of the 37th Joint Propulsion Conference and Exhibit. Salt Lake City: AIAA, 2001.
- [96] 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 L Z, DONG K H, PEI L G, 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.
- [97] CHRISTIANSEN A G, LAYTON L H, CARPENTER R L. HTPB Propellant Aging[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1981, 18(3): 211-215.
- [98] 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 C, DONG K H, PEI L G, et al. Research on Aging Monitoring of Solid Propellant in Different Atmosphere[J]. Ship Electronic Engineering, 2017, 37(12): 87-91.
- [99] 唐岩辉, 董可海, 张春龙, 等. 基于电化学传感器的复合固体推进剂健康状态监测研究[J]. 舰船电子工程, 2018, 38(1): 112-114.  
TANG Y H, DONG K H, ZHANG C L, et al. Composite Solid Propellant Health Monitoring Researching Based on Electrochemical Sensor[J]. Ship Electronic Engineering, 2018, 38(1): 112-114.
- [100] TOKUI H, IWAMA A. Pot Life Problem and Its Measure with a Reduced Smoke Propellant Production[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16(3): 105-109.
- [101] 王昕远, 张亚俊, 隋欣, 等. 基于红外光谱的 HTPB 推进剂老化机理[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(4): 471-475.  
WANG X Y, ZHANG Y J, SUI X, et al. Aging Mechanism of HTPB Propellant Based on Infrared Spectrum[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(4): 471-475.
- [102] PRÖBSTER M, SCHMUCKER R H. Ballistic Anomalies in Solid Rocket Motors Due to Migration Effects[J]. Acta Astronautica, 1986, 13(10): 599-605.
- [103] GOTTLIEB L, BAR S. Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfaces[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(1): 12-17.
- [104] LIBARDI J, RAVAGNANI S P, MORAIS A M F, et al. Study of Plasticizer Diffusion in a Solid Rocket Motor's Bondline[J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2009, 1(2): 223-229.

- [105] IDE K M, HO S Y, WILLIAMS D R G. Fracture Behaviour of Accelerated Aged Solid Rocket Propellants[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(17): 4209-4218.
- [106] 李松年, 刘勇, 王罗新, 等. HTPB 推进剂储存老化性能试验研究[J]. *推进技术*, 2006, 27(5): 473-476.  
LI S N, LIU Y, WANG L X, et al. Test Study on Storage Aging Properties of HTPB Propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5): 473-476.
- [107] CORLEY R C, WATERMAN C S. Solid Propellant Aging Studies[R]. Washington: United States Department of Defense, 1976.
- [108] 刘兵吉. 固体推进剂延伸率陕靠寿命计算[J]. *推进技术*, 1990, 11(6): 46-50.  
LIU B J. Calculation on Raliabile Life of solid-Propellant Extensibility[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990, 11(6): 46-50.
- [109] 刘德辉, 贺南昌. 复合推进剂贮存寿命及其可靠性研究[J]. *推进技术*, 1993, 14(6): 63-67.  
LIU D H, HE N C. An Investigation on Storage Life of Composite Propellant and Its Reliability[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993, 14(6): 63-67.
- [110] AKBAŞ A, AKSOY S, HASİRCİ N. Effects of Thermal Ageing on the Properties and Lifetime Prediction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene[J]. *Polymer*, 1994, 35(12): 2568-2572.
- [111] JENARO G, REY F, CRUZ E, et al. Ageing Behavior of Composite Propellants[C]// *Service Life of Solid Propellant Systems*. Athens: [s. n.], 1996.
- [112] GILLEN K, WISE J, CELINA M, et al. Evidence that Arrhenius High-Temperature Aging Behavior for an EPDM O-Ring does not Extrapolate to Lower Temperatures[R]. Albuquerque: Report Sandia National Labs, 1997
- [113] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. Arrhenius 方法的局限性讨论[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 132-135.  
GAO D Y, HE B, HE S W, et al. Discussion on Limitations of the Arrhenius Methodology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(2): 132-135.
- [114] CELINA M, CLOUGH, R L, GILLEN K T. Limitations of the Arrhenius Methodology[C]// *Proceedings of 26th Water Reactor Safety Information Meeting*. United States: [s. n.], 1998.
- [115] GILLEN K T, BERNSTEIN R, CELINA M. Non-Arrhenius Behavior for Oxidative Degradation of Chloro-sulfonated Polyethylene Materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(2): 335-346.
- [116] CELINA M, GILLEN K T, ASSINK R A. Accelerated Aging and Lifetime Prediction: Review of Non-Arrhenius Behaviour Due to Two Competing Processes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(3): 395-404.
- [117] 张昊, 罗怀德, 杜娟. 线性活化能法预估推进剂贮存寿命研究[J]. *固体火箭技术*, 2002, 25(2): 56-58.  
ZHANG H, LUO H D, DU J. Linear Activation Energy Method for Predicting Service Life of Propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 56-58.
- [118] 杨根, 赵永俊, 张炜, 等. HTPB 推进剂贮存期预估模型研究[J]. *固体火箭技术*, 2006, 29(4): 283-285.  
YANG G, ZHAO Y J, ZHANG W, et al. Investigation on Prediction Model for Storage Life of HTPB Propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(4): 283-285.
- [119] 杜永强, 郑坚, 彭威, 等. 基于分段老化模型的 HTPB 推进剂贮存寿命[J]. *含能材料*, 2016, 24(10): 936-940.  
DU Y Q, ZHENG J, PENG W, et al. Storage Life of HTPB Propellant Based on Segmented Aging Model[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(10): 936-940.
- [120] ADEL W M, LIANG G Z. Service Life Prediction of AP/Al/HTPB Solid Rocket Propellant with Consideration of Softening Aging Behavior[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019, 32(2): 361-368.
- [121] 陈海建, 滕克难, 李波, 等. 基于修正 Arrhenius 方法的 SRM 药柱储存寿命预估[J]. *弹箭与制导学报*, 2011, 31(4): 232-235.  
CHEN H J, TENG K N, LI B, et al. A Research of Solid Rocket Motor Grain Storage Life Forecast Based on Modified Arrhenius Method[J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2011, 31(4): 232-235.
- [122] SHEKHAR H. Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants Using Arrhenius and Berthelot Equations[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(4): 356-359.
- [123] 王国强, 史爱娟, 丁黎, 等. 丁羟推进剂的热加速老化力学性能及寿命预估[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(1): 47-50.  
WANG G Q, SHI A J, DING L, et al. Mechanical Properties of HTPB Propellant after Thermal Accelerated Aging and Its Life Prediction[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 47-50.