

文章编号: 1006-9941(2008)02-0232-06

固体推进剂贮存老化研究进展

张兴高, 张 炜, 朱 慧, 王春华

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:介绍了双基、NEPE 推进剂和丁羟推进剂等固体推进剂国内外贮存老化的研究进展。国外采用光谱学和推进剂中埋入微型传感器等方法来监测老化, 监测技术已达到或接近实用阶段, 国内在此方面还有不小的差距。展望了该研究领域未来的发展趋势, 定应变或定应力下的老化、界面“脱湿”、寿命监测系统、老化模拟与仿真是该研究领域主要的发展趋势。

关键词:应用化学; 固体推进剂; 贮存性能; 老化; 综述

中图分类号: TJ55; V512; O69

文献标识码: A

1 引言

固体推进剂贮存老化性能是固体推进剂的重要性能之一, 深入开展固体推进剂贮存老化性能的研究, 可以为准确地预测推进剂的贮存寿命和制定相应的防老化措施提供依据。准确地预测推进剂的贮存寿命可以避免过早地销毁或更换发动机所造成的巨大浪费, 同时又可以避免因过迟更换所带来的严重后果。鉴于固体推进剂贮存老化研究的重要意义, 很多国家都有庞大的贮存寿命预估计划, 如美国的“全面老化和监测计划”^[1]、“长期寿命分析计划”^[2]和“寿命预估技术计划”^[3-4]等。以“含能材料的钝感、老化、监测”为主题的 2006 年第 37 届 ICT 年会, 则集中体现了近年来国外固体推进剂贮存老化的研究进展。

本文综述了国内外固体推进剂贮存老化进展, 介绍了国内外关于双基、NEPE 推进剂和丁羟 (HTPB) 推进剂贮存老化的研究情况, 展望了该研究领域未来发展趋势。

2 国外固体推进剂贮存老化研究

2.1 国外固体推进剂贮存老化研究简况

20 世纪 50 年代末, 美国给“民兵”导弹系统设计了“全面老化和监测计划”(A&S)^[1], 并在 20 世纪 60 年代对各类导弹发动机都实行了全面老化和监测计划。其方法是在发动机正式交付前, 将固体推进剂方坯、缩比发动机、全尺寸发动机一起贮存在服役条件下进行监测。定期对方坯取样测试力学性能和弹性

能, 提前对发动机性能恶化做出预报, 并定期对缩比发动机和全尺寸发动机进行结构完整性检查和静止试验。监测后期, 还进行全尺寸发动机解剖, 测试药柱的力学和弹道性能, 以比较药柱与方坯间的差异。

20 世纪 70 年代初, 为了适应民兵导弹将要停产的形势, 美国又执行了“长期寿命分析计划”(LRSLA)^[2]。主要包括四个方面的内容: 失效模式分析、超载试验、失效概率计算和加速老化试验。该计划研究方法以试验为主, 结果可靠, 能够解决实际问题, 近 30 年来在固体发动机的寿命预估中得到了广泛的应用。全面老化和监测法、长期寿命分析法最后比较标准是全尺寸发动机自然存放的性能数据, 因此费用高, 时间长。

1996 年, 北约航天研究与发展专家组在雅典举行“固体推进系统使用寿命”专题会议^[5], 全面总结了当前固体火箭发动机寿命预估的研究现状, 并将寿命预估方法分为两大类: 系统监测方法与分析方法。系统监测方法包括系统观测和系统趋势分析, 该方法的优点是能够代表发动机的真实状态, 但是需要时间较长, 且代价高昂。分析方法以固体火箭发动机使用寿命的指标参数为对象, 采用加速老化的方法研究这些指标参数随时间的变化规律以预估固体推进剂的寿命, 该方法经济、快捷, 但是难以模拟发动机的实际情况。因此, 将系统监测方法和分析方法相结合, 也即所谓的综合特性分析法, 成为当前固体火箭发动机贮存寿命预估的发展趋势之一。

1998 年, 美国空军研究实验室和海军航空武器中心提出的“整体高性能火箭推进技术计划”^[6]将寿命预估技术作为其重要组成部分, 其主要目标是减少固体推进剂老化模型、材料缺陷及非线性本构方程的不确定性, 提高固体发动机寿命预估的精度。据此, 美国近年来提出了“寿命预估技术计划”^[3-4], 尝试从化学

收稿日期: 2007-09-11; 修回日期: 2007-11-26

基金项目: 国家安全重大基础研究项目资助(61338010301)

作者简介: 张兴高(1981-), 男, 博士, 主要从事固体推进剂贮存性能研究。e-mail: xinggaozhang@yahoo.com.cn

特性与力学特性的相关性和微观断裂力学方面的角度减少发动机寿命预估的不确定度。

2006年召开的第37届ICT会议主题是“含能材料的钝感、老化、监测”,关于固体推进剂的老化与监测,老化分析方法、老化监测方法、老化机理研究等内容较多,反映了近年来各国对固体推进剂贮存老化的关注。

2.2 双基和 NEPE 推进剂贮存老化研究

双基和 NEPE 推进剂都含有硝酸酯。含硝酸酯推进剂的化学老化开始于脂肪族硝酸酯 $O-NO_2$ 的弱键断裂,形成二氧化氮和相应的烷氧基自由基,有反应活性的自由基和邻近的硝酸酯发生连续反应。第二个主要的分解路径是硝酸酯的酸性水解^[7]。

美国海军水面武器研究中心^[8]采用凝胶渗透色谱、微热量热计和膛压测试研究中口径弹药用双基推进剂的老化,结果显示硝化棉重均分子量减少,表现出膛压显著增加。英国 Deacon 等^[9]研究了硝化棉的非等温老化,温度范围 $30 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $0.5 \sim 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{天}$ 。求得的活化能和指前因子与长期的等温老化相似,证明非等温老化是等温老化的典型代表。

Bohn 等^[10]采用高效液相色谱(HPLC)研究了二苯胺、2-硝基二苯胺、二苯胺、乙基中定剂等中定剂的消耗,对中定剂消耗进行了动力学分析,认为中定剂的反应符合一级反应规律或者符合一级和零级相结合的反应规律。Sammour^[11-12]分析了浇铸双基推进剂中中定剂的反应,利用 HPLC 测定了推进剂中定剂(*N*-甲基-*p*-硝基苯胺、2-硝基二苯胺)的含量与时间的关系,并用 Arrhenius 方程和 Berthelot 方程对其寿命进行预估。德国 ICT 研究所 Lussier 和 Hasheider 等人^[13-14]采用 MS、NMR、IR 分析了中定剂二苯胺(DPA)与 NO_2 的反应产物,对老化机理的分析极有意义。

美国 Lawrence Livermore 国家实验室^[15]、德国国防技术中心^[16]采用薄层色谱(TLC)进行推进剂组分分析,从而预测推进剂的寿命。与 HPLC 相比,TLC 实验室设备具有可移动的野外分析特点,可定性分析二硝基苯胺、TNT、HMX、硝化甘油等多种组分。口袋大小的 TLC 可进行中定剂含量的半定量分析。美国 Brimrose 公司的 Robert 等人^[17]利用近红外光谱技术开发了一种带有反射探针的声光可调滤波(AOTF)多通道光谱仪,它可以同时扫描推进剂的不同区域,通过测量二苯胺中定剂的含量来监测推进剂的老化降解。

推进剂贮存老化的微机电传感器(MEMS)监测系统已成为国外研究的热点^[18-20],美国海军^[21]通过埋入微机电传感器在分子水平上监测含能材料的老化。

通过化学和结构等微观上的变化模拟仿真老化水平,来预测宏观上的老化程度和性能,而不进行破坏性测试和昂贵的失效分析。监测的特征量包括贮存过程中放出的气体产物、微小的放热效应、中定剂的消耗等。此外,他们还通过埋入光纤光学应力传感器来测量应力应变的变化,从而监测缺陷。该监测技术可以取代 X 射线、NMR 成像、超声技术等。美国 Sandia 国家实验室^[22]采用光学传感器系统来自动监控含能材料老化过程中放出的 NO_2 ,他们的研究发现推进剂放出 NO_2 的浓度在 10^{-6} 数量级。

2.3 HTPB 推进剂贮存老化研究

HTPB 推进剂的老化是一个十分复杂的物理化学过程。大量的研究^[23-38]报道指出,HTPB 推进剂的老化主要是丁羟粘合剂网络结构的氧化交联与降解、组分如增塑剂的迁移与挥发、氧化剂与粘合剂界面的“脱湿”等。

Layton^[23-24]进行了 HTPB 推进剂贮存老化试验,发现推进剂在贮存老化期间凝胶含量是连续增加的。推进剂力学性能变化与凝胶含量变化密切相关,可将凝胶含量看作能够表征推进剂力学性能老化的特征参数。Layton 利用此法得出的贮存老化数据与 10 年监测试验所得的数据非常一致。Cunliffe 等^[25]根据溶胶分数估计交联密度,研究了溶胶分数在 HTPB 推进剂老化和寿命预估中应用,推导了溶胶分数测量值与交联密度和推进剂力学性能的关系。研究发现力学性能与溶胶分数间存在较好的线性相关关系。

Stephens 等人^[26]用 FTIR 分析测试了老化近 8.5 年的固体推进剂的红外光谱。实验结果表明:红外光谱对固体推进剂结构的反应是很灵敏的,他们找到了与宏观性能相关的红外特征峰,并研究了推进剂溶胶的红外光谱与最大应力时应变的相关关系,通过相关性分析预估固体推进剂的贮存寿命成为可能。Touki 等^[27]测定了预聚物 HTPB 老化前后的元素组成、分子量和羟值,研究结果表明老化后预聚物 HTPB 中氧含量及平均分子量增大,可认为 HTPB 在老化过程中发生了氧化交联。同时测得 HTPB 预聚物中双键的数目减少,Tokui 由此认为 HTPB 主链上的碳碳双键受到氧的攻击,可能断裂成单键,并形成环氧。Chevalier 等^[28]应用 FTIR 红外光谱研究了 HTPB 在空气中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下贮存 500 h 后的羟基、醚键、碳碳双键和脂肪族碳氢键吸光度的变化。Nagle 等^[29]采用显微红外研究了 HTPB/IPDI 在热空气中的老化,研究结果表明降解产物中有酸、酯、醇等。

Neviere 等^[30]采用动态机械分析仪(DMA)研究了 HTPB 固体推进剂的老化行为。第二个峰的 $\text{tg}\delta$ 反映了粘合剂的氧化,并与拉伸强度成线性相关关系,显示了 DMA 是测量由固体推进剂老化所引起损伤的强大工具。Husband^[31]用动态粘弹法研究了火箭发动机中的样品和方坯样品的动态贮存模量 G' 与贮存温度和时间的关系,进而得出固体推进剂老化速率与温度的关系。Duncan 等^[32-33]用单轴拉伸法和动态粘弹法,研究了 AP/HTPB 固体推进剂的单向抗张模量 E_r 和动态贮能模量 G' 的相关性。试验结果表明,当动态剪切应变变为 2.0% 时,在实验温度和应变速率范围内, G' 和 E_r 有很好的相关性。

Gottlieb^[34]研究了 HTPB 推进剂中增塑剂己二酸二辛酯(DOA)的迁移对推进剂性能的影响。他认为增塑剂的迁移可分为两个阶段:固化过程中的迁移和贮存老化过程中的迁移。在固化过程中,三维网状结构形成之前,可能存在增塑剂的迁移速率较大。在老化过程中,DOA 向衬层/绝热层的迁移的扩散系数较小,比同样条件下 DOA 从推进剂本体向外迁移的扩散系数小 15 倍。在贮存老化过程中,增塑剂迁移达到平衡前,对药柱的力学性能有明显影响,同时还会引起发动机粘接界面性能的变化,从而破坏发动机药柱的结构完整性。Judge 等^[35]采用近红外光谱(NIR)测试了推进剂组分中的防老剂和增塑剂。NIR 是具有较高可靠性和精密度的方法,对初始配方的测试含量与实际含量非常吻合,该测试方法可用于贮存过程中防老剂和增塑剂的监测。

粘合剂基体和氧化剂等固体填料的“界面”老化即“脱湿”,是推进剂应力应变发生变化的重要原因。“脱湿”现象是一个过程,随着“脱湿”现象的发生,分散相和连续相之间的物理吸附或化学吸附力降低,或附加交联破坏,使整个体系内的应力传递遭到削弱,于是填料的补强效果很快下降。Rothon^[36]的研究表明,对于颗粒增强复合材料其界面“脱湿”是导致材料损伤破坏的主要形式之一。Bellerby 等^[37]采用键和剂来预防硝酸胺和粘合剂的界面“脱湿”。Hubner 等^[38]测量泊松比来定量表征界面的粘结情况。

从国外的研究情况可以看出,无论在双基和 NEPE 推进剂,还是在 HTPB 推进剂的贮存性能研究方面已达到非常先进的水平。国外采用光谱学和推进剂中埋入微型传感器等方法来监测老化,监测技术已达到或接近实用阶段,且这些方法是非破坏性评估方法,有广阔的应用前景。

3 国内固体推进剂贮存老化研究

国内在固体推进剂的贮存老化性能方面做了大量

深入细致的研究工作,航天科技集团四院 42 所、航天科工集团六院 46 所、西安近代化学研究所、国防科技大学等单位针对推进剂贮存老化性能进行了深入研究,取得了大量的实验数据,对分析固体推进剂失效与预估寿命有一定的促进作用。

衡淑云等^[39]对硝酸酯火药进行热加速老化实验,结果发现单基、双基、三基发射药和双基推进剂的安全贮存寿命一般在 40 年以上,而加入高氯酸铵(AP)、太根(TEGN)等成分改性的双基发射药和推进剂安全贮存寿命大多低于 40 年。高鸣等^[40]对双基推进剂药柱进行气孔率热老化试验研究,探讨了用累积损伤理论和粘弹性分析方法来预测药柱贮存寿命的理论基础和应用价值。张腊莹等^[41]采用 DMA 研究了 SJ-1 双基推进剂的动态力学性能,表征了其在 65 °C 下的老化性能。研究发现,除因结构松弛造成的“物理老化”外,部分增塑剂的逐渐挥发是造成各力学损耗量随时间下降的又一主要原因。范夕萍等^[42]利用 DMA 研究了在 65 °C 下老化不同天数的 NEPE 推进剂的物理性能,确定了物理老化对其力学性能的影响,并以此作为失效的主要模式。

张昊等^[43]考察了 NEPE 推进剂老化过程中结构与力学性能的关系,研究结果表明高温加速老化过程中推进剂样品的抗拉强度和初始模量下降的原因是推进剂粘合剂母体结构的凝胶质量分数、化学交联密度和物理交联密度的下降,NEPE 推进剂的降解和解聚由粘合剂母体结构变化引起。张昊等^[44]研究了 NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为,发现两者的老化行为存在关联性。

贺南昌等^[45-46]综述了复合固体推进剂的化学老化机理,并讨论了改善老化性能的技术途径。王春华^[47]研究了贮存老化过程中 HTPB 推进剂凝胶的氧化反应热效应与推进剂力学性能的相关性。张昊等^[48]对阿累尼乌斯方程进行了修正,提出了线性活化能法预估固体推进剂贮存寿命,得到了更加准确的预估结果。张昊等^[49-50]将静态力学性能参数与凝胶百分数、动态力学性能参数建立关系,实现了 HTPB 和 NEPE 推进剂贮存寿命的非破坏性评估;他们^[51]还从动力学理论入手,研究了用非破坏性手段预估固体推进剂残留寿命的方法。

李彦丽^[52]和张昊等^[53]研究了发动机药柱和推进剂方坯老化性能的相关性。赵海泉等^[54]研究了应力、湿度、环境-应力联合作用对丁羟推进剂损伤的影响。王鸿范等^[55]研究发现丁羟推进剂在定应变条件下贮存时,力学性能大幅下降。鲁国林^[56]在对定应变状态下方坯药寿命预测中还发现,在 15% 定应变贮存条件下,

某 HTPB 推进剂的贮存寿命比非应变状态下缩短了 4 年。张昊等^[57]研究了应力应变与固体推进剂使用寿命的关系,研究表明,应力应变的作用等效于降低了推进剂老化的表观活化能,从而加速推进剂的老化,利用推导出的应力应变与动力学公式的关系,预测的推进剂寿命结果更接近于发动机中推进剂的实际使用寿命。

邢耀国等^[58]对不同贮存期的某固体火箭发动机所用 HTPB 推进剂药柱进行了大量的力学性能试验,分析了药柱在生产、运输、贮存、勤务处理和点火燃烧等过程的受载状态,使用长期贮存定期检测法预测推进剂药柱的使用寿命。刘德辉等^[59]探讨了利用强度和延伸率两种老化数据预估推进剂贮存寿命的方法,并分析了贮存寿命的可靠性。刘兵吉^[60]分析了固体推进剂力学性能随温度变化的老化过程,提供了延伸率老化的可靠性模型和可靠寿命的计算方法。阳建红等^[61]通过声发射试验检测单轴定速拉伸试验试样的动态损伤破坏过程,指出 HTPB 复合固体推进剂作为高固体颗粒填充的复合材料,材料内部微孔洞、微裂纹的开裂和扩展是其破坏的主要因素。

从国内研究情况可看出,国内在推进剂的贮存性能研究方面虽然取得一定进展,但离国外的贮存性能监测水平方面还有不小差距,需加速推进此方面的工作。

4 结束语

随着固体导弹武器的增加,对固体推进剂贮存性能研究和寿命评估日益重视,固体推进剂贮存老化研究将继续走向深入,根据掌握的动态,今后的发展趋势是:

(1) 在与实际贮存条件相近的环境载荷条件下预估。由于固化降温、自身重量、运输振动、贮存循环温度、燃气内压和飞行加速度等因素的影响,推进剂处在受力状态下,与不受力的推进剂方坯药比较,在受力状态下研究推进剂的贮存寿命更具有工程应用价值。

(2) 重视老化过程中氧化剂等固体填料与粘合剂界面的“脱湿”研究。粘合剂基体和氧化剂等固体填料的“界面”老化是推进剂应力应变发生变化的重要原因,研究老化过程中的“脱湿”及键合剂对“脱湿”的影响,对改善推进剂贮存后的力学性能具有重要意义。

(3) 大力发展老化监测技术。老化监测技术可实时监测发动机中固体推进剂的老化情况,对是否失效和剩余寿命可作出准确判断,对节约经费和加强战备有重要意义。

(4) 深入开展固体推进剂老化机理研究。将老化过程中推进剂的微观结构参数与宏观力学性能建立关系,最终建立老化的物理和数学模型,进行数值仿真计算。

(5) 使用遗传算法、神经网络、蒙特卡罗和模拟退火等方法进行寿命预测及可靠性计算。如神经网络技术具有高速运算能力,通过网络学习实现非线性函数映射,可以应用于推进剂贮存寿命预测。采用混合算法可以解决单个算法的缺陷,预计混合算法会得到较高的预测精度。

参考文献:

- [1] Larson E L. A review of the Minuteman propulsion surveillance program for assign rocket motor service life[R]. AD467048,1965.
- [2] Loyd D K. Long range service life analysis (LRSLA) system trend analysis life estimating procedure[R]. AIAA76746,1976.
- [3] Fillerup J, Pritchard R. Service life prediction technology program [R]. AD397950,2002.
- [4] Liu C T. Fracture mechanics and service life prediction research [R]. AD410141,2003.
- [5] Haridwar S. Service life of solid propellant systems[R]. North Atlantic Treaty Organization,1997.
- [6] George D, Blair M. Overview of the integrated high payoff rocket propulsion technology (IHRPT) program[R]. AD411290,2003.
- [7] Vogelsanger B. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives[J]. *Chimia*,2004,58(6): 401-408.
- [8] Ellison D S, Weemes C L. The assessment of the performance of medium caliber munitions during aging as a function of thermal stability, molecular weight and chamber pressure [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June,2006.
- [9] Deacon P, Garman R. Non-isothermal ageing of nitrocellulose based PBX compositions [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June,2006.
- [10] Bohn M A. Prediction of life times of propellants-improved kinetic description of stabilizer consumption [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1994,19(5): 266-269.
- [11] Sammour M H. Stabilizer reactions in cast double base rocket propellant part V: Prediction of propellant safe life [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1994,19(2): 82-86.
- [12] Sammour M H. Stabilizer reactions in cast double base rocket propellant part VI: Reactions of propellant stabilizers with the known propellant decomposition products NO₂, HNO₂ and HNO₃ [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1995,20(3): 126-134.
- [13] Lussier L S, Bergeron E, Gagnon H. A method to characterize gun powder stabilizers [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June,2006.
- [14] Hasheider J, Barski T. Ballistic behaviour and chemical composition of small arms ammunition [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June,2006.
- [15] Whipple R. Field analysis of propellant stabilizers and their daughter products in any propellant formulation by thin-layer chromatography year end report 2003 [R]. UCRL-TR-201359,2003.
- [16] Wilken J. The qualitative analysis of explosives by means of thin-layer chromatography (TLC) [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June,2006.
- [17] Robert F, Feng J, Jose L, et al. Monitoring of chemical degradation in

- propellants using AOTF spectrometer [C] // Proceedings of SPIE, 2004, 96 - 103.
- [18] Little R R, Chelner H, Buswell H J. Development, testing and application of embedded sensors for solid rocket motor health monitoring [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [19] Buswell J, Chelner H. Advances in embeddable sensors for health monitoring of solid rocket grains [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [20] Tussiwand G S, Besser H L, Weterings F P. Application of embedded DBST sensor technology to a full-scale experimental nozzleless rocket motor [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [21] Johnson J L. Data collection requirements for quality evaluation (aging analysis) of energetic materials and methods [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [22] Jimmy D C, Seema S, Darryl Y S, et al. Autonomous optical sensor system for the monitoring of nitrogen dioxide from aging rocket propellant [R]. SAND 2001-2953, 2001.
- [23] Layton L H. Chemical structural aging studies on HTPB propellant [R]. ADA 010731, 1975.
- [24] Layton L H. Chemical structural aging effects [R]. ADA002836, 1974.
- [25] Cunliffe A V, Tod QinetiQ D A, Sevenoaks G B. Sol fraction measurements-A tool to study cross-linking and ageing in composite propellants and PBXs [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [26] Stephens W D, Schwarz W W, Kruse R B, et al. Application of fourier transform spectroscopy to propellant service life prediction [R]. AIAA76748, 1976.
- [27] Tokui H, Iwama A. Aging characteristics of hydroxy-terminated polybutadiene propellant [J]. *Kayaku Gakkaishi*, 1991, 52(2) : 100 - 107.
- [28] Chevalier S, Perut C, Billon L, et al. Antioxidant selection methodology for hydroxy-terminated polybutadiene type solid propellants [C] // 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 1994.
- [29] Nagle D J, Celina M, Rintoul L, et al. Infrared microspectroscopic study of the thermo-oxidative degradation of hydroxy-terminated polybutadiene/isophorone diisocyanate polyurethane rubber [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8) : 1446 - 1454.
- [30] Nevier R, Guyader M. DMA: A powerful technique to assess ageing of MED [C] // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [31] Husband D M. Use of dynamic mechanical measurements to determine the aging behavior of solid propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(4) : 196 - 201.
- [32] Duncan E J S. Characterization of glycidyl azide polymer composite propellant: Strain rate effects and relaxation response [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56(3) : 365 - 375.
- [33] Duncan E J S, Brousseau P. Comparison of the uniaxial tensile modulus and dynamic shear storage modulus of a filled hydroxyl-terminated polybutadiene and GAP propellant [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(5) : 1275 - 1284.
- [34] Gottlieb L. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(1) : 12 - 17.
- [35] Judge M D. The application of near-infrared spectroscopy for the quality control analysis of rocket propellant fuel pre-mixes [J]. *Talanta*, 2004, 62(4) : 675 - 679.
- [36] Roger P. Particulate-filled Polymer Composites [M]. London: Longman Group Limited, 1995.
- [37] Bellerby J M, Kiriratnikom C. Explosive-binder adhesion and dewetting in Niramine-filled energetic material [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14(2) : 82 - 85.
- [38] Hubner C, Geibler E, Elsner P. The importance of micromechanical phenomena in energetic material [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(3) : 119 - 125.
- [39] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全贮存寿命的预估方法和结果 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4) : 71 - 76.
HENG Shu-yun, HAN Fang, ZHANG Lin-jun, et al. Estimation method and results of safe storage life for nitrate ester propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4) : 71 - 76.
- [40] 高鸣, 蔡体敏. 初始气孔率热老化试验研究与应用: 预测固体推进剂贮存寿命的一种新方法 [J]. *推进技术*, 1999, 20(5) : 99 - 103.
GAO Ming, CAI Ti-min. Heat aging experiment on initial void content rate and its application: A new method for prediction storage life of solid propellant grain [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(5) : 99 - 103.
- [41] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NEPE 推进剂老化的动态力学性能 [J]. *推进技术*, 2006, 27(5) : 477 - 480.
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5) : 477 - 480.
- [42] 范夕萍, 刘子如, 孙莉霞, 等. NEPE-5 固体推进剂物理老化的动态力学性能 [J]. *含能材料*, 2002, 10(3) : 132 - 135.
FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, et al. Dynamic properties of aged NEPE-5 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3) : 132 - 135.
- [43] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂老化过程中结构与力学性能的关系 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1) : 13 - 16.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Relationship of structure and mechanical properties in the aging process of NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1) : 13 - 16.
- [44] 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 chemicals stability of NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(3) : 327 - 332.
- [45] 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 Nan-chang. Chemical aging of composite solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1991, 14(3) : 71 - 77.
- [46] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. 丁羟推进剂的化学老化机理与改善老化性能的技术途径 [J]. *含能材料*, 1996, 4(3) : 109 - 116.
WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, et al. Chemical aging mechanisms of HTPB solid propellants and the ways to improve

- aging-resistance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(3): 109-116.
- [47] 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 Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, et al. Relationship between gel decomposition characteristics and aging properties of HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 84-87.
- [48] 张昊, 罗怀德, 杜鹃. 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 Hao, LUO Huai-de, DU Juan. Linear activation energy method for predicting service life of propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 56-58.
- [49] 张昊, 庞爱民, 彭松. 固体推进剂贮存寿命非破坏性评估方法(I): 老化特征参数监测法[J]. *固体火箭技术*, 2005, 28(4): 271-275.
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Nondestructive approaches to assessing the service life of solid propellants (I): Aging characteristic parameters surveillant method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 271-275.
- [50] 张昊, 庞爱民, 彭松. 固体推进剂贮存寿命非破坏性评估方法(II): 动态力学性能主曲线监测法[J]. *固体火箭技术*, 2006, 29(3): 190-194.
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Nondestructive approaches to assessing the service life of solid propellants (II): Master curve of dynamic mechanical property surveillant method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(3): 190-194.
- [51] 张昊, 庞爱民, 彭松. 固体推进剂贮存寿命非破坏性评估方法(III): 预测残留寿命延寿法[J]. *固体火箭技术*, 2006, 29(4): 279-282.
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Nondestructive assessment approaches to storage life of solid propellants (III): Residual life prediction method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(4): 279-282.
- [52] 李彦丽, 赵海泉. 发动机装药和推进剂方坯老化性能相关性研究[J]. *固体火箭技术*, 2003, 26(3): 49-52.
LI Yan-li, ZHAO Hai-quan. Study on the correlativity of aging properties between motor grain and propellant carton[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(3): 49-52.
- [53] 张昊, 庞爱民, 彭松. 方坯药预测寿命与发动机推进剂药柱实际寿命差异研究[J]. *固体火箭技术*, 2005, 28(1): 53-56.
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Investigation on the differences between predicted lifetime of propellant carton and actual lifetime of motor propellant grain[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(1): 53-56.
- [54] 赵海泉, 李彦丽, 赵挨柱, 等. 丁羟推进剂的损伤特性研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 336-340.
ZHAO Hai-quan, LI Yan-li, ZHAO Ai-zhu, et al. Damage behavior of HTPB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 336-340.
- [55] 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 Hong-fan, LUO Huai-de. Preliminary approach to effects of constant strain on HTPB Propellant aging[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(2): 37-42.
- [56] 鲁国林, 罗怀德. 定应变下丁羟推进剂贮存寿命预估[J]. *推进技术*, 2000, 21(1): 79-81.
LU Guo-lin, LUO Huai-de. Storage life prediction for HTPB Propellant under constant strain[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1): 79-81.
- [57] 张昊, 彭松, 庞爱民. 固体推进剂应力和应变与使用寿命关系[J]. *推进技术*, 2006, 27(4): 372-375.
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min. Relationship between stress-strain and service life of solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 372-375.
- [58] 邢耀国, 马银昆, 董可海, 等. 用长期贮存定期检测法预测药柱使用寿命[J]. *推进技术*, 1999, 20(5): 39-43.
XING Yao-guo, MA Yin-kun, DONG Ke-hai, et al. Prediction of service life of storage grain using periodical check method[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(5): 39-43.
- [59] 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 De-hui, HE Nan-chang. An investigation on storage life of composite propellant and its reliability [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993, 14(6): 63-67.
- [60] 刘兵吉. 固体推进延伸率可靠寿命计算[J]. *推进技术*, 1990, 11(6): 46-50.
LIU Bing-ji. The reliability compute of solid propellant prolongation [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990, 11(6): 46-50.
- [61] 阳建红, 李学东, 赵光辉, 等. 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 Jian-hong, LI Xue-dong, ZHAO Guang-hui, et al. Acoustic emission experimental study on meso-damage mechanism of HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(3): 37-40.

Review on the Aging of Solid Propellants

ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, WANG Chun-hua

(College of Aeronautic and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The progress of the aging of double-base propellant, nitrate ester polyether (NEPE) propellant, hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) propellants was reviewed. The aging monitoring methods including spectroscopy method and embedded subminiature sensing devices have been used in recent years abroad. Aging under constant strain or stress, interface dewetting, health monitoring system, aging modeling and simulating are the main trend in the future.

Key words: applied chemistry; solid propellant; storage property; aging; review