

定应变下NEPE推进剂化学老化性能研究^{*}

董可海, 孔令泽, 裴立冠, 陈思彤, 唐岩辉

(海军航空大学 岸防兵学院, 山东 烟台 264001)

摘要: 为研究NEPE推进剂老化对其化学性能的影响, 开展了10%压缩定应变下推进剂高温加速老化实验, 测定了推进剂的傅里叶变换红外光谱、固体核磁共振谱、短周期与长周期特征气体释放量、扫描电镜图像、增塑剂与安定剂含量, 研究了推进剂内部化学结构和释放的特征气体含量两种化学性能的变化规律。结果表明: 随NEPE推进剂贮存老化时间的增长, 与增塑剂相关的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ 基团含量减小速率逐渐加快, 与粘合剂及其固化体系相关的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 基团含量先增加后逐渐减小、最终迅速减小, 同时在老化初期和中期还存在少量与氧化作用相关的 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 特征基团产生。短周期监测时间内, NO_2 , NO , CO , HCl 四种特征气体分别在老化2, 3, 3, 7h时被检测到。长周期监测过程中, CO 和 NO 气体初期增长缓慢, 后期迅速增加; 在老化初期和后期 HCl 增长较快, NO_2 气体则无明显的变化规律可寻。

关键词: NEPE推进剂; 定应变; 化学老化; 化学结构; 特征气体

中图分类号: TJ55; V435 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2020) 02-0447-08

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 190113

Study on Chemical Aging Properties of NEPE Propellant under Constant Strain

DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, PEI Li-guan, CHEN Si-tong, TANG Yan-hui

(College of Coast Defense Arm, Naval Aeronautical University, Yantai 264001, China)

Abstract: A high temperature accelerated aging experiment of propellant under 10% compression constant strain was carried out, fourier transform infrared spectroscopy, solid state nuclear magnetic resonance spectrum, short and long period characteristic gas content, scanning electron microscope image and plasticizer and stabilizer contents were detected, and the internal chemical structures and characteristic gases contents of the propellant were studied to analyze the effects of NEPE propellant aging on its chemical properties. Results show that with the increase of storage aging time of NEPE propellant, the content reduction rate of $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ group, related to plasticizers, was getting faster, the $-\text{CO}-\text{NH}-$ group, which is related to the binder and its curing system, increase first and then decrease gradually and finally decrease rapidly, and a lower amounts of $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ group related to oxidation is generated in the early and middle stages of aging. The short period detection results show NO_2 , NO , CO , and HCl were detected at 2, 3, 3, and 7 hours of aging. In the long period detection, the growths of CO and NO contents are initial slow and later increase rapidly, the HCl content grows faster in the early and late aging period, and there is no obvious law of NO_2 content.

Key words: NEPE propellant; Constain strain; Chemical aging; Chemical structure; Characteristic gas

^{*} 收稿日期: 2019-02-24; 修订日期: 2019-04-09。

基金项目: 武器装备预先研究项目基金 (51328050101)。

通讯作者: 董可海, 博士, 副教授, 研究领域为固体火箭发动机使用。E-mail: dongkehai1973@sina.com

引用格式: 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.)

1 引 言

硝酸酯增塑聚醚复合推进剂(Nitrate ester plasticized polyether propellant, NEPE)是当前较为常用的一种高能复合固体推进剂,具备能量高、力学性能好等优点^[1-3]。在实际贮存过程中,该型推进剂容易发生复杂的老化现象,引起发动机失效,带来巨大的安全隐患和经济损失。因此,有必要对NEPE推进剂的老化性能特点进行深入分析,为下一步找寻有效的防老化措施提供理论基础。

目前,已有大量关于包含NEPE推进剂在内的复合固体推进剂老化性能的实验研究报道。如,Layton^[4]早在1975年就测定了端羟基聚丁二烯(Hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)推进剂老化过程中的凝胶含量与准静态力学性能数据,发现两者之间关系密切。赵永俊等^[5]、Bohn^[6]均采用高效液相色谱方法(High performance liquid chromatography, HPLC),测定了NEPE推进剂老化过程中的安定剂、增塑剂含量,并与硬度、力学性能等数据建立定量关系。程吉明等^[7]采用动态热机械分析方法,分析了不同预应变值对HTPB推进剂动态力学性能的影响,张腊莹等^[8]和万谦等^[9]也采用该方法研究了不同老化温度条件下的NEPE推进剂松弛谱、特征峰等动态力学特性。张昊等^[10-11]建立了NEPE推进剂老化过程中的凝胶质量分数、化学交联密度等与抗拉强度、初始模量之间的定量关系,并提出该型推进剂的两段式老化规律。常新龙等^[12-13]通过单向拉伸力学性能实验、溶胀实验,探讨了HTPB定应变下的老化现象,并采用断裂韧性实验和电镜扫描实验,解释了推进剂“脱湿”行为。陈煜等^[14]通过扫描电镜实验(Scanning electron microscopy, SEM),观测了NEPE推进剂的单向拉伸破坏行为,并基于数字图像分析方法,将该破坏过程进行了量化处理,证明其可作为推进剂细观损伤演化的定量指标。综合而言,上述研究均以高温加速老化实验为基础,重点分析推进剂的力学性能、形貌特征、关键组分含量等物理老化性能变化特点,而对于化学老化性能的研究,由于技术条件限制和实验难度较大成果相对较少。仅有Chevalier等^[15]、Stephens等^[16]、张兴高^[17]采用傅里叶变换红外光谱技术(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),测定了HTPB推进剂老化过程中内部特征官能团的变化情况;魏小琴等^[18]采用X射线光电子能谱法,研究了HTPB推进剂老化过程中内部C、O、N、Cl元素的组成及其对应含量,并以此为基础解释了氧

化交联、降解断裂以及氧化剂分解等现象;张艺林等^[19]通过核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)方法,测定了HTPB老化过程中的中端羟基和环氧基的含量变化,发现其对推进剂力学性能有重要影响。但是,这些成果均主要针对HTPB推进剂的老化过程,而对于NEPE推进剂化学老化性能的分析还很少见公开报道。

为此,以NEPE推进剂化学老化性能为研究对象,设计定应变下推进剂高温加速贮存老化实验,并采用FTIR和¹⁵C NMR方法,检测推进剂老化过程中的内部化学结构变化;同时通过电化学气体检测仪,监测由于内部化学老化释放的特征气体含量,利用SEM和HPLC实验对推进剂内部形貌和关键组分含量进行测试,以辅助化学老化性能的分析。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

NEPE推进剂的基本配方为AP, HMX, Al, PEG, NG/BTTN以及其它组分,各组分含量百分比分别为18%, 34.5%, 18%, 6.5%, 19%, 4%, 试样被制作成标准哑铃型试件。采用田俊良等提出的推进剂药柱立式贮存应变有限元计算方法^[20],对NEPE推进剂型药柱分析得出,在重力和温度耦合作用下药柱热应变最大值为10%左右,且绝大部分区域为与浇注方向相切的压缩型。因此为更加符合推进剂贮存实际,对后续实验试样施加了与浇注方向相切的10%压缩定应变。

2.2 高温加速老化实验

NEPE推进剂高温加速老化实验参考QJ2328-2005进行,温度为70℃,实验用恒温箱为GWXT-9148A。推进剂老化试样以每8个哑铃型试件(总质量为(208±2)g)为一组,放置于1个铝箔密封试验袋,并作抽真空处理,以0, 3, 5, 7, 14, 21, 28, 35, 38, 42d 10个时间点进行采样。

2.3 FTIR与¹⁵C NMR实验

FTIR实验仪器为PW-4A,测量波数为400cm⁻¹~4000cm⁻¹,¹⁵C NMR实验仪器为AVANCE III 400MHz。采用Thermo Scientific OMNIC, Peakfit及MestRec软件,对得到的谱图进行定性和定量分析。其中,定量分析参照李萍等提出的方法^[21],将吸收峰最低点的切线作为校正基线,选取红外光谱图中所研究的吸收峰峰面积与550cm⁻¹~2000cm⁻¹指纹区域峰面积总和的比值作为基础数据进行比较分析。

2.4 特征气体含量监测实验

(1) 监测对象

选取 HCl, NO, NO₂, CO 作为特征气体进行含量监测, 其中 HCl 与 AP 分解有关, NO, NO₂ 与 NG, BTTN, HMX 的热分解相关, CO 与粘合剂、固化体系、NG, BTTN, HMX 的分解存在内在关系。

(2) 监测方案

设计短周期和长周期两种监测情景。其中, 短周期为高温加速老化初始 10h, 并以 1 次/小时的频率对特征气体生成量进行监测, 以研究 NEPE 推进剂贮存老化引发点等相关信息。长周期为高温加速老化 42d, 监测时间与高温加速贮存老化取样时间相同, 用于研究推进剂在整个贮存期间的内部化学老化特征。上述每个监测时间点均采样五组数据进行平均值处理。

(3) 监测方法

采用针筒注射器对推进剂老化生成的气体进行采样(图 1(a)), 并读取相应的气体体积值。选用 PGM-6208 泵吸式气体检测仪, 对特征气体进行浓度测试(图 1(b)), 最终基于式(1)计算特征气体的含量值。表 1 为四种特征气体传感器的详细参数。

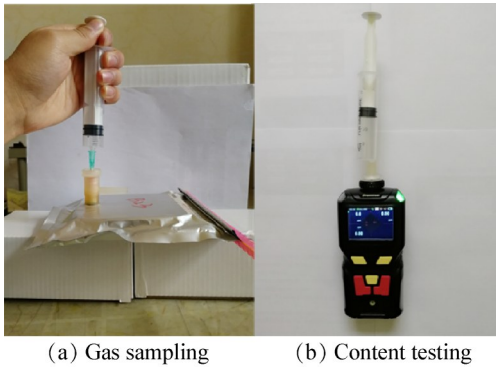


Fig. 1 Gas sampling and testing

$$A = CM \cdot \frac{1000V}{22.4} \tag{1}$$

式中 A 为气体质量, 单位 μg; C 为气体浓度值, 单

位 cm³/m³; M 为气体相对分子质量; V 为气体体积, 单位 mL; 大气压强均为 1 个大气压。

Table 1 Gas detection parameters of PGM-6208

Gas	Range/(cm ³ /m ³)	Resolution/(cm ³ /m ³)
HCl	0~1000	0.10
NO	0~1000	0.01
NO ₂	0~100	0.01
CO	0~5000	0.01

2.5 SEM与HPLC实验

扫描电镜型号为 HITACHIS-4800, 扫描对象为推进剂试样的单向拉伸断面。高效液相色谱仪型号为 LC-20A, 测量对象为增塑剂 NG, BTTN 和安定剂 MNA, 2-NDPA, 色谱柱为 Luna C185 μm, 流动相为乙腈和水 (V(乙腈): V(水)=55:45), 波长 200nm。

3 实验结果与分析

3.1 推进剂内部化学结构特征分析

经 FTIR 实验和 ¹⁵C NMR 实验检测发现, 主要吸收峰分别位于 500cm⁻¹~1700cm⁻¹ 波数和 0~220cm³/m³ 化学位移内, 如图 2 和图 3 分别为检测得到的 70℃ 条件下 NEPE 推进剂老化 0, 28, 42d 的 FTIR 和 NMR 谱图。表 2 和表 3 分别为 FTIR 和 NMR 特征吸收峰定量分析数据。

分析得出, 红外光谱中的 1524cm⁻¹ 归属于 —NO₂ 基团伸缩振动特征峰, 而核磁谱图中的 69cm³/m³~77cm³/m³ 化学位移处吸收峰归属于结构与之相似的

Table 2 Characteristic infrared absorption peak quantitative value

Peak/cm ⁻¹	Time/d				
	0	5	28	35	42
1524	7.13	6.81	5.56	4.05	1.83
1266	32.94	35.57	32.78	24.57	9.63
595	4.06	5.78	4.04	3.38	0.99

Notes: the infrared absorption peak quantitative value is unitless.

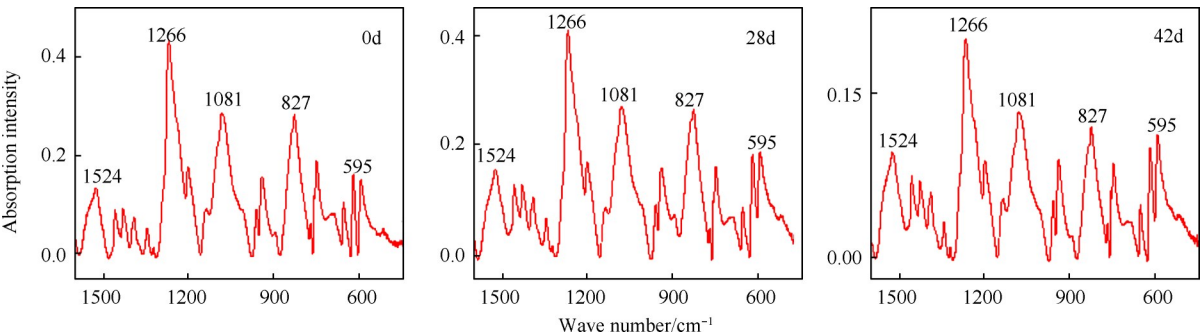


Fig. 2 Fourier transform infrared spectrum

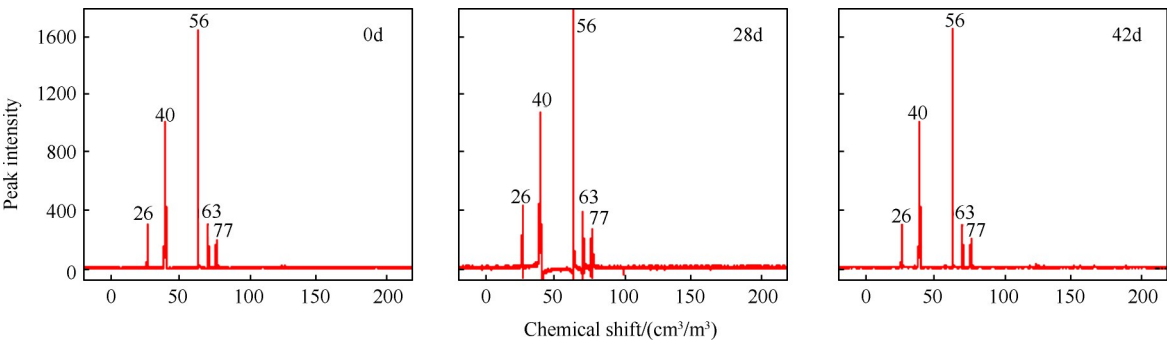


Fig. 3 Nuclear magnetic resonance spectrum

Table 3 Characteristic NMR peak quantitative value

Peak/(cm ³ /m ³)	Time/d				
	0	5	28	35	42
69~77	0.097	0.094	0.067	0.055	0.022
63	0.107	0.119	0.103	0.097	0.035
40	0.747	0.722	0.753	0.780	0.854
26	0.029	0.014	0.020	0.026	0.017

Notes: the NMR peak quantitative value is unitless.

—CH₂—O—NO₂特征基团。表2和3显示,随着老化时间的延长,两者的吸收峰峰面积值减小速率逐渐增大。对比NEPE推进剂各组分分子结构得到,—NO₂基团存在于多种组分结构中,但—CH₂—O—NO₂特征基团却为典型的增塑剂NG和BTTN的特征结构,因此可以推断增塑剂含量随着老化时间的延长逐渐减少,且与—CH₂—O—NO₂基团相关的反应类型是增塑剂老化分解的重要形式,同时该结论与通过2.5节中的HPLC实验得到的增塑剂含量结果(图4)及NG和BTTN老化反应的分子模拟结果相符^[22-24]。

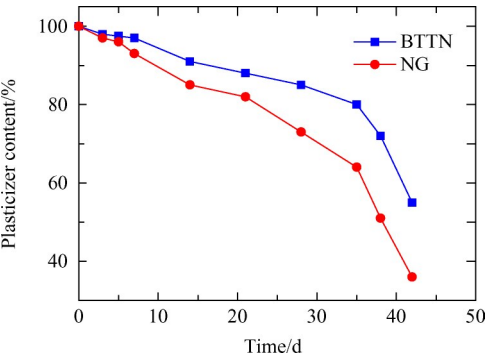


Fig. 4 Relationship between plasticizer content and aging time

图2中的1266cm⁻¹波数处为酰胺基团(—CO—NH—)的特征吸收峰,表2显示该峰峰面积在老化初期增大,中期缓慢减小,老化后期迅速减小。由于该

基团为NEPE推进剂中粘合剂固化体系的重要特征基团,因此分析认为老化初期的后固化现象、老化中间阶段降解断裂反应缓慢以及老化后期在活性产物催化条件下固化体系降解断裂反应速率迅速提升是造成该变化特征的主要原因。但是图3中位于化学位移40cm³/m³处的一C—N—特征基团的峰面积值变化并不明显,与与其结构相似的一CO—NH—特征基团变化规律明显不同,主要原因是对于—CO—NH—特征基团,该结构中的H原子活性较强,更易成为老化反应的发生点,同时关于PEG-TDI成分的分子模拟结果显示,—CO—NH—特征基团中的一C—N—化学键断裂所需的键离解能达到400kJ/mol以上,因此—C—N—基团中化学键分解断裂难度较大,最终呈现出含量较为稳定的规律。

图2中595cm⁻¹处波数为—CH(O)CH—环氧基团伸缩振动峰,与图3中56cm³/m³化学位移处代表的特征基团相同,为较典型的推进剂内部粘合剂体系被氧化的特征。表2和表3中数据显示,无论是红外光谱还是核磁共振谱,上述特征峰对应的峰面积值均在前期振荡变化,后期显著降低,分析认为主要原因是,在老化初期和中期,推进剂内部受高温和内部组分生成的氧化性产物的影响,使得粘合剂氧化老化反应和降解断裂老化反应同时存在,但对比该基团与酰胺基团的吸收峰面积的变化幅度可知,氧化反应发生程度较降解断裂小很多,且随着老化时间的延长,氧化反应发生的可能性越来越低。

另外,化学位移为26cm³/m³的烷烃基团相对含量并无统一的变化规律,其主要是由于推进剂内部各组分老化过程中均可能生成或分解此类基团,由此也说明内部老化反应的多样性。而对于827cm⁻¹处的一C=C—H特征峰和1081cm⁻¹的羰基团(—C=O)特征峰,由于其存在于多种成分分子结构中,导致无法进

行有效定位并作进一步推测分析。但是对比不同取样时间点的 NEPE 推进剂红外光谱图可知,老化过程中未产生新的特征吸收峰,证明推进剂内部在老化期间无新的特征基团产生。

3.2 推进剂特征气体变化规律分析

3.2.1 短周期气体监测结果分析

由于推进剂初始老化 10h 内,特征气体释放量极少,气体体积无法得到精确计量,因此对该阶段的气体直接通过气体检测仪泵吸口与铝箔密封袋出气口连接进行采集,且采用浓度值直接表示,同时为规避由于不同气体种类浓度值差距较大带来的显示不明确问题,气体浓度采用归一化方法处理。如图 5 为得到的 10h 监测周期内四种特征气体浓度随老化时间的变化情况,其中 HCl, CO, NO, NO₂ 含量最大值分别为 0.5, 7.02, 3.01 和 0.10 cm³/m³。

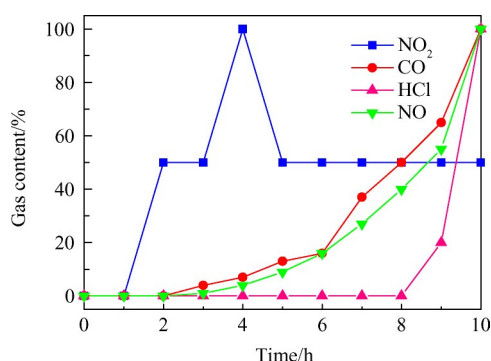


Fig. 5 Short period characteristic gas detection result

对比图 5 中各条曲线可知, 70℃ 条件下在老化 2h 后即可检测到 NO₂ 气体浓度, 相比于其它三种气体产生时间最早。分析认为, 造成该现象的主要原因是推进剂表层增塑剂受热挥发并分解, 分子模拟结果表明^[22-24], NO₂ 基团均裂反应是 NG 和 BTTN 单分子分解的起始反应, 容易生成 NO₂ 基团或分子, 因此 NO₂ 气体最先被检测到。但后续由于推进剂内部安定剂成分对 NO₂ 的吸收作用, 初始时生成的 NO₂ 气体部分被吸收, 因此可以观察到检测中后期有较为明显的气体含量下降现象。在推进剂高温加速老化 3h 后, CO, NO 被检测到, 分析认为由于高温加速老化时间较短, 推进剂内部的粘合剂、氧化剂相对较为稳定, CO 和 NO 气体主要源于初期增塑剂挥发分解的后续反应, 因此相较于 NO₂ 气体产生时间有一定的滞后性。通过 NO₂, CO 和 NO 气体含量的变化可知, 增塑剂的挥发分解是 NEPE 推进剂老化的初始现象。HCl 气体在 70℃ 高温加速老化 9h 后才被检测到,

且浓度小于其它三种气体浓度值, 由此说明 NEPE 推进剂中氧化剂 AP 较增塑剂更为稳定, 老化反应不容易发生。

3.2.2 长周期气体监测结果分析

对 NEPE 推进剂进行 42d 的特征气体监测, 并将气体含量数据进行归一化处理, 最终得到特征气体含量百分比随老化时间的变化情况 (图 6), 其中, HCl, CO, NO, NO₂ 含量最大值分别为 21.98mg, 1.37434g, 111.24mg 和 60μg。

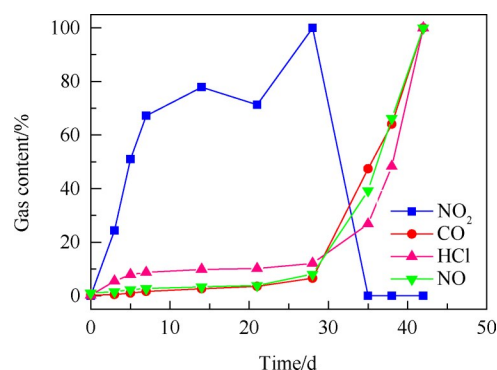


Fig. 6 Long period characteristic gas detection result

由图 6 可知, 四种特征无机气体中 CO 释放量最大, 而 NO 气体释放量也远远大于 HCl 和 NO₂ 释放量。就变化规律而言, CO 和 NO 均初期增长缓慢, 后期迅速增加, HCl 在老化初期和后期增长较快, 老化中间阶段增长较缓, 而 NO₂ 气体则无规律可循。为此, 本研究综合 CO, NO 和 HCl 三种规律性气体的特点, 将气体含量变化划分为三个阶段: 老化初期 (0~5)d、老化中期 (5~35)d 和老化后期 (35~42)d。

(1) 老化初期老化初期 HCl, CO 和 NO 气体释放量分别占到总释放量的 7.93%, 0.99% 和 2.25%, 分析认为压缩定应变作用和增塑剂挥发分解是造成上述气体含量变化的主要原因。具体而言, 10% 压缩定应变突然作用于推进剂上, 内部组分无法瞬间调整到与之相适应的位置, 导致初期推进剂感受到的挤压作用最为严重, 粘合剂体系对 AP 等固体颗粒的包裹力瞬间增大, 伴随热高温, 使得推进剂内部各组分容易发生较小范围的老化分解。同时由于增塑剂的易挥发性, 导致较为表层的增塑剂挥发并遇热发生分解反应。以上两种因素共同作用, 最终导致了 HCl, NO 和 CO 气体的生成。

(2) 老化中期老化中期的时间周期占总周期的 71.43%, 但此阶段 HCl 气体的释放量仅为该气体总体释放量的 18.89%。由此可见, AP 固体颗粒在该

阶段并未发生大规模的化学老化反应,甚至明显小于老化初期。分析认为,该阶段推进剂内部已经完成了分子链针对 10% 定应变的重排,粘合剂体系对固体颗粒的包裹作用力有所减缓,而老化初期由于 AP 分解生成的 NH_4^+ 等离子具有易吸附于 AP 表层、抑制其继续分解的作用^[25],因此 AP 化学分解速率很慢。

CO 和 NO 气体在该阶段的平均释放速率较老化初期有小幅的减缓,三种温度下两种气体释放量的贡献率分别占总周期释放量的 46.45% 和 36.97%。结合图 4 和图 7 中增塑剂和安定剂含量随老化时间的变化情况可知,该阶段 NG 和 BTTN 两种增塑剂含量的下降速率较慢,但 MNA 和 2-NDPA 两种安定剂发生了较快速率的消耗,第 35d 时的含量分别较老化刚开始下降了 92.21% 和 69.42%。由 NEPE 推进剂中安定剂吸收氮氧化物的功用可知,安定剂的吸收作用导致推进剂内部 NO_2 基团或分子的含量极少,增塑剂和粘合剂的老化反应无法得到有效催化,只能发生速率较慢的单分子分解反应^[22-24],由此进一步导致了 CO 和 NO 生成速率较为缓慢。

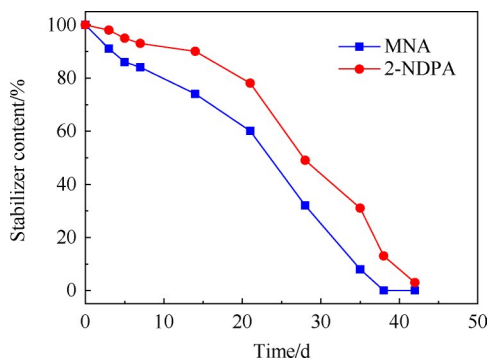


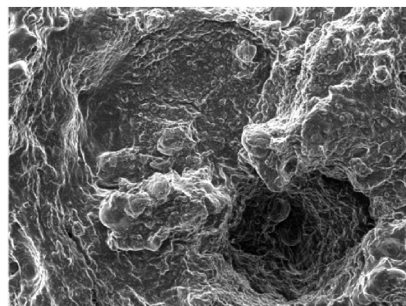
Fig. 7 Relationship between stabilizer content and aging time

(3) 老化后期此阶段 HCl, CO 和 NO 三种特征气体释放速率迅速提高,释放量分别占总周期释放量的 73.17%, 52.56% 和 60.78%。结合图 4 和图 7 四种关键组分含量的变化特征,认为安定剂含量的急剧下降是造成该阶段化学老化速率加快的根本性原因。图 7 显示,此阶段两种安定剂含量基本为 0,由此导致增塑剂分解过程中产生的 NO_2 基团或分子无法得到有效吸收,因此粘合剂、增塑剂的老化反应方式从中期以单分子为主转变为活性分子存在条件下的自催化老化模式^[22-24],极大地加快了上述两种成分的老化反应速率,由此释放出大量的 NO 和 CO。

同时,老化第 42d 的推进剂内部切面和 SEM 扫描图像(图 8)显示,该阶段由于各种老化反应,推进剂内部出现了大量的孔洞,而这些孔洞的增多使得推进剂的固体颗粒和粘合剂体系受热更直接且更为均匀,原先较为稳定的各类成分的化学键随着老化时间的增长变得越来越薄弱,因此氧化剂 AP, HMX 也出现了较大范围的分解,释放出大量的 HCl, NO 和 CO 气体。



(a) Internal chip



(b) Result of electron microscopy

Fig. 8 Propellant morphology aging 42 days

(4) NO_2 气体含量特征分析与前三种气体不同, NO_2 气体在老化的整个周期中无明显变化规律,同时含量极小,且在老化 35d 后,由于该气体浓度无法达到电化学传感器的最低测量值 $0.01\text{cm}^3/\text{m}^3$,而显示“neg”状态(表示能检测到该气体,但含量小于量程)。分析认为主要原因包含安定剂的吸收作用和其继续参与反应作用,其中安定剂作用显而易见,而 NO_2 继续反应的影响主要包含两种反应类型:一为 NO_2 催化增塑剂、粘合剂、氧化剂等成分的老化反应,使得推进剂整体老化速率大大提高;二为 NO_2 迅速与 H_2O 等其它成分分解产物反应,转换为 NO 等其它产物。

4 结 论

以 10% 压缩定应变下的 NEPE 推进剂为研究对象,通过老化性能测试实验分析了推进剂老化对其内部化学结构和特征气体释放量的影响,最终得出

以下结论:

(1) NEPE 推进剂贮存老化过程中,与增塑剂相关的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$ 特征基团随老化时间的增长含量减小速率逐渐加快,与粘合剂及其固化体系相关的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 特征基团先增加后逐渐减小最终迅速减小,同时在老化初期和中期还存在少量与氧化作用相关的 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 特征基团产生。

(2) 短周期内, NO_2 , NO , CO , HCl 四种特征气体分别在老化2,3,3,7h时被检测到,并由此得出增塑剂挥发分解是 NEPE 推进剂老化的起始老化现象。

(3) 长周期内, CO 和 NO 气体初期增长缓慢,后期迅速增加, HCl 在老化初期和后期增长较快,老化中间阶段增长较缓, NO_2 气体则无明显的规律性,定应变、安定剂对氮氧化物的吸收以及各组分的分解是导致气体含量变化规律的主要原因。

致 谢:感谢武器装备预先研究项目基金资助。

参考文献

- [1] Wu W, Chen C, Xiao F, et al. The Correlation between Chemical Stability and Binder Network Structure in NEPE Propellant [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(5): 541-546.
- [2] Milekhin Y M, Koptelov A A, Shishov N I, et al. Evaporation of Plasticizer from NEPE Type Propellant [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, 91 (5): 802-812.
- [3] Xie W, Yu Z, Wei Z, et al. Sensitivity and Stability Improvements of NEPE Propellants by Inclusion of FOX-7 [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(3).
- [4] Layton L H. Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant [R]. AD-A 010731, 1975.
- [5] 赵永俊, 张 炜, 张兴高, 等. NEPE 推进剂贮存老化性能研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 332-335.
- [6] Bohn M A. Prediction of Life Times of Propellants-Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 19(5): 266-269.
- [7] 程吉明, 李进贤, 侯 晓, 等. 预应变对 HTPB 推进剂老化动态力学性能的影响 [J]. *西北工业大学学报*, 2017, 35(6): 961-966.
- [8] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NEPE 类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, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Dynamic Mechanical Properties for Aged NEPE Propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27 (5): 477-480.)
- [9] 万 谦, 隋 欣, 张鹏峰, 等. 松弛谱表征 NEPE 推进剂的老化 [J]. *推进技术*, 2013, 34(7): 991-996. (WAN Qian, SUI Xin, ZHANG Peng-feng, et al. Description of Aging Properties of NEPE Propellants by Continuous Relaxation Time Spectrum [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(7): 991-996.)
- [10] 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.
- [11] 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.)
- [12] 常新龙, 简 斌, 刘承武, 等. HTPB 推进剂定应变老化性能实验 [J]. *推进技术*, 2010, 31(5): 576-580. (CHANG Xin-long, JIAN Bin, LIU Cheng-wu, et al. Experiments on HTPB Propellant Aging Properties under Constant Strain [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2010, 31(5): 576-580.)
- [13] 常新龙, 余堰峰, 张有宏, 等. HTPB 推进剂老化断裂性能试验 [J]. *推进技术*, 2011, 32(4): 564-568. (CHANG Xin-long, YU Yan-feng, ZHANG You-hong, et al. Test on Aging Fracture Properties of HTPB Propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2011, 32(4): 564-568.)
- [14] 陈 煜, 刘云飞, 谭惠民. NEPE 推进剂的细观力学性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(1): 56-59.
- [15] Chevalier, Perut, Billon. Antioxidant Selection Methodology for Hydroxy-Terminated Polybutadiene Type Solid Propellants [C]. *Karlsruhe: International Conference on Telecommunications*, 1994.
- [16] Stephens W, Schwarz W, Kruse R, et al. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Propellant Service Life Prediction [C]. *New York: 12th Propulsion Conference*, 1976.
- [17] 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.
- [18] 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.

- [19] 张艺林, 王新德. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的 ^{13}C -NMR 研究[J]. 高分子学报, 1993, 25(5): 486-493.
- [20] 田俊良, 朱组念, 杜建科, 等. 符合材料课题发动机推进剂药柱立式贮存应力分析[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(12): 34-37.
- [21] 李 萍, 念腾飞, 魏定邦, 等. FTIR 定量分析方法与老化沥青流变参数新探[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(2): 34-39.
- [22] 裴立冠, 董可海, 唐岩辉, 等. 贮存期间硝化甘油的分解机理[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 804-809.
- [23] Pei L, Dong K, Tang Y, et al. A Density Functional Theory Study of the Decomposition Mechanism of Nitroglycerin[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(9): 269-275.
- [24] Pei L, Dong K, Tang Y, et al. Theoretical Studies of the Decomposition Mechanisms of 1, 2, 4-Butanetriol Trinitrate[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(1): 6-13.
- [25] Boldyrev V V. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.

(编辑:梅 瑛)