丁羧推进剂老化贮存期的研究

吕振忠、贺南昌

摘　　要

本文采用高温加速老化的方法，对端羧基聚丁二烯推进剂的老化贮存期进行了研究。在不同的温度下，取老化时间不一样的推进剂样品，进行单向拉伸强度和延伸率的测定，然后用阿累尼乌斯方程式（Arrheniusequation）作图，推算出在室温下的老化贮存期。结果表明：本端羧基聚丁二烯推进剂的老化贮存年限在五年以上。

本文并对实验中出现的现象作了解释。

一、前　　言

复合固体推进剂是由多种化学组份组成的复合材料。在长期贮存中，由于组份的相互作用，以及环境温度、湿度、空气和光辐射等因素的影响，使得推进剂的弹道性质和力学性质等性能发生变化，以致失去其使用价值。因此，研究复合固体推进剂的老化性质，确定其老化贮存期限，对于火箭工业具有很大的实际意义。

国外对复合固体推进剂老化贮存性能的研究，自五十年代开始以来，特别是在七十年代以后，进展很迅速，目前已取得了明显的成绩。文献〔1〕已有详细的报导。最近国外公开发表的资料〔2〕〔3〕表明：对于丁羟推进剂的老化贮存研究，取得了良好的结果。并且，对固体推进剂老化的鉴定，似乎已有一套规程〔4〕。国内对固体推进剂的老化研究，近几年来也做了不少工作。

由于端羧基聚丁二烯具有良好的物理性能，所以多用来作推进剂中的粘合剂。但因其具有不饱和双键，加上不同固化剂的影响，故在贮存过程中，表现不够稳定，易老化。Schedlbauer〔6〕研究了丁羧推进剂的老化，发现其贮存期达两年时，燃速沒有明显的变化，而力学性能的变化取决于固化剂与粘合剂的比例，得出结论说丁羧推进剂较聚氨酯推进剂的贮存稳定性要好。D.M.French等〔7〕取1.0当量的MAPO为固化剂，在70℃温度下老化15天后，交联密度降低，其后，交联密度又稳定上升。横山章等人〔8〕研究了端羧基聚丁二烯推进剂的老化特性，认为过量的固化剂MAPO起着键合剂的作用。但是，到目前为止，尚未见到关于丁羧推进剂老化贮存期的公开报导。

本文试图以化学动力学方法，运用作图处理，推算出丁羧推进剂在室温条件下的老化贮存期限，以供固体火箭设计者们参考。

二、理　论　模　型

研究复合固体推进剂老化的方法有两种：一种是自然老化的方法，另一种是人工加速老化的方法。考虑到人工加速老化方法的实用性，我们对CTPB推进剂贮存期的研究，采用了

加速热老化的方法。

资料〔5〕〔10〕提出，在各种不同温度下，推进剂在每一个温度都有一个可贮存时间（即临界存放时间）。根据定义，推进剂最大抗拉强度和伸长率随着老化时间而发生变化，这种变化当达到原始值的一倍（或一半）时的老化时间，即为该温度的可贮存时间。这一可贮存时间是一定存在的，因为它不牵涉到原始值的完全变化。

利用阿累尼乌斯曲线作图，作出可贮存时间与温度的关系图。由于这一关系是线性的，故可很方便地将直线外推到正常指定的贮存温度，找出该温度下的可贮存时间，即为所求的老化贮存期。

在高温下，CTPB 推进剂的老化反应是复杂的。但性能的变化，体现了这些复杂反应的总表现。我们假定其总表现符合阿累尼乌斯方程式。即：

$$K = A_e^{-E/RT} \qquad (1)$$

式中K为温度T时的反应速率，E为活化能，A为频率因子，R为气体常数。

如果在老化时间t内，推进剂性能变化了D，则其平均反应速率应为D/t，于是

$$K = D/t$$

因此得到：

$$D/t = Ae^{-E/RT} \qquad (2)$$

将（2）式两边取对数，使 $A' = \frac{D}{A}$

得：

$$\ln t = \ln A' + E/RT \qquad (3)$$

在温度T时，选取2倍（或1/2）的性能变化下的老化时间t代入lnt中，作 $\ln t \sim \frac{1}{T}$ 图，可得一直线。在此直线的1/T坐标的1/293处(室温)，取相应的lnt值，即可得老化贮存时间t。

三、实　　验

（一）推进剂的配方及制备：

本推进剂采用端羧基聚丁二烯为粘合剂，其具体配方组份如表1：

表1　　推进剂配方

组　分	AP	Al	CTPB	MAPO	稀释剂	其他添加剂
规　格	290～190μ 154～110μ 34～37.5μ 各为1/3	16μ	$\overline{M}$ = 4197	环含量 85.44%	化学试剂	化学试剂
配　比	70%	15%	13.23%	0.77%	外加4%	外加2.6%

表中：Ap为过氯酸铵，大连氯化钾厂产品；Al 为铝粉，哈尔滨101厂出品；CTPB 为端羧基聚丁二烯，兰州化学工业公司产品；

MAPO为三（二甲基氮丙啶-1）膦化氧，上海试剂一厂出品。

推进剂的制备：将准确称量的原材料，在20立升的臥式捏合机中进行混合，混合时间为90分钟。每锅15公斤，在真空度为740～750mmHg 下，进行真空花板浇注。粘合剂与固化剂的活性基团均经化学分析测定，基团当量比为 1.6，捏合温度和浇注温度均为 40℃，推进剂方皮在水烘箱中固化，固化温度50℃，固化时间为 7 天。

固化完成后，将推进剂方皮从水烘箱中取出，于干燥器中冷却24小时，然后加工成哑铃形的试片。

（二）老化贮存条件：

将哑铃形试片分别放入温度为70℃、90℃和 110℃ 的老化箱中进行贮存老化。老化箱中为空气，相对湿度为60～90%。

（三）物理测试：

每隔一定的时间从老化箱中取出哑铃形的试样 3 ～ 5 片，放入干燥器中冷却24小时后，再在牌号为东方红的橡胶拉力机上测试最大强度和伸长率。

测试条件如下：

1. 试件计算长度：70mm
2. 拉伸温度：　35℃
3. 存放温度：　35℃
4. 存放时间.　30分钟
5. 拉伸速率：　100mm/分
6. 伸长放大倍数：2.3倍
7. 负荷放大倍数：3 倍

四、试 验 结 果

在老化温度为70℃、90℃ 和 110℃下贮存的哑铃形试件，于规定的时间内取出，放入干燥器中冷却24小时，在35℃中测得的力学性能数据见表 2 、表 3 、表 4 。

表 2　　70℃下贮存老化后的结果

时 间（天）	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90
强度(公斤/厘米²)	6.95	5.91	4.00	3.41	2.41	1.71	1.53	1.72	1.14	1.37	1.60	1.62	1.96
伸长率(%)	17.0	27.74	32.9	42.1	60.9	74.4	73.1	79.5	97.8	81.5	72.8	63.2	47.7

表 3　　90℃下贮存老化后的结果

时 间（天）	0	2	4	6	8	10	12	15	18	22	26	30	40
强度(公斤/厘米²)	6.95	4.40	2.30	1.96	1.54	2.15	2.90	3.60	4.27	5.57	5.39	5.95	10.67
伸长率(%)	17	33.1	60.7	76.2	73.4	37.3	20.7	17.4	19.1	17.9	13.4	11.0	9.3

表 4　　110℃下贮存老化后的结果

时 间（天）	0	1	2	3	4	5	7	10	15	20	25	30
强度(公斤/厘米²)	6.95	2.84	2.45	2.80	2.24	2.92	4.33	6.30	7.81	6.75	8.34	7.64
伸长率(%)	17	61.9	54.3	41.6	44.4	27.8	12.9	10.3	7.00	9.01	5.67	6.83

根据以上实验结果，按抗拉强度数据和伸长率数据，分别作抗拉强度与老化时间关系图（图 1 ）和伸长率与老化时间关系图（图 2 ）

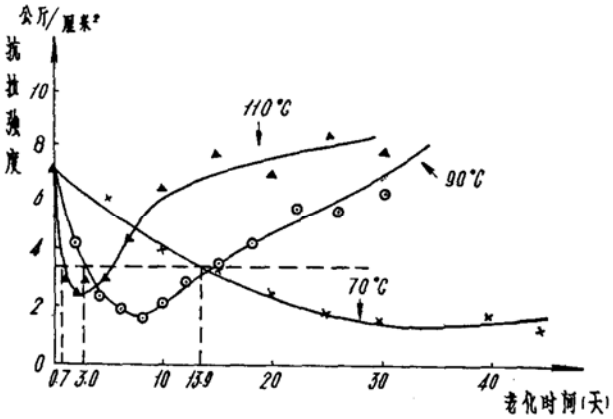

图 1　抗拉强度与老化时间关系图

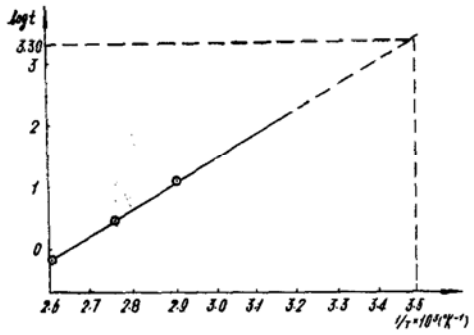

图 3　可贮存时间与温度关系图

按照图 1 的关系曲线，取抗拉强度下降一半的坐标，在图上作时间轴的平行线与70℃、90℃和110℃的抗拉强度线交于一点的结果见表 5 。

表 5

老 化 温 度(℃)	强度下降一半的时间（天）
70	13.9
90	3.0
110	0.7

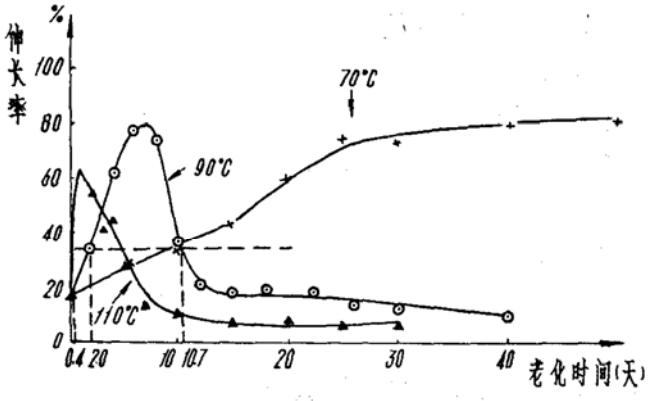

图 2　伸长率与老化时间关系图

根据上述结果，以logt 对 1/T作图，用外推法求出 20℃（即293K°）时对应的logt，t即为可贮存时间。如图（3）所示

从图（3）可知，在室温时相对应的logt为3.30，于是 t 为1995 天，约 5 年半。故知在室温下的贮存时间为5.5年。

按照图（2）的关系曲线，取伸长率升高一倍的坐标，在图上作时间

轴的平行线与70℃、90℃和110℃的伸长率曲线相交于一点的结果见表 6 。

表 6

老 化 温 度(℃)	伸长率上升一倍的时间（天）
70	0.4
90	2.0
110	10.7

根据上述结果，以logt对1/T作图，用外推法求出20℃（即293°K）时对应的logt，从而即可求得贮存时间t。如图 4 所示。

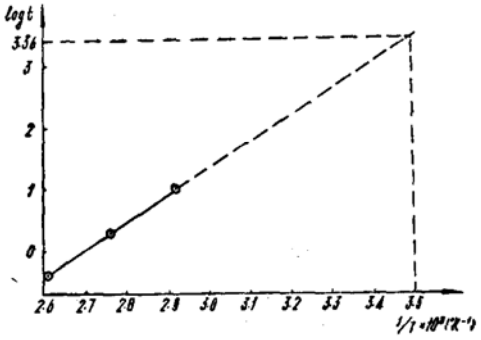

图 4　可贮存时间与温度关系图

从图 4 可知：在室温时相对应的logt为3.36，于是 t 为2290天，即约6.2年。故知在室温下的贮存时间为6.2年。

从以上得到的结果：由抗拉强度求得室温下贮存时间为 5.5 年，由伸长率求得室温下贮存时间为6.2年，故估定其老化贮存年限为 5 年以上。

五、结 果 讨 论

（一）E.J.Mastrolia K.Klager指出[9]：丁羧推进剂的老化性能，由于固化剂性能上的差异，以及它们在有 Ap 和高温下反应产物不同，而存在着很大的不同。如果固化剂为MAPO，则高温贮存时，抗拉强度很快下降，下降速度随温度增高而加快。随着老化时间的增长，强度会逐渐复原。本文采用的固化剂为MAPO，实验结果表明老化过程与E.J.Mastrolia等所获得的结果基本吻合。当老化过程开始后，试样开始变软，强度降低，伸长率增长。经过一段时间后，试样又开始变硬，强度和伸长率即逐渐恢复。实验结果还表明：老化温度越高，这过程进行的速度就越快。最大强度达到最低点的老化时间，110℃、90℃ 和 70℃分别为 3 天、 8 天和50天；相应地，最大伸长率的最高点的老化时间，110℃、90℃和 70℃ 分别为 2 天、 7 天和50天。这就说明老化开始时，交联密度急剧降低，到达一定程度才回升上来。这种交联密度的损失主要是由于 P-N键断开而引起的；其后交联密度的逐步升高，是由于双键的β-碳原子活性引起加热交联的原故。此二者，在老化全过程中均起作用，只是在不同时间有强有弱罢了。

在我们的试验条件下，大气湿度未予控制。故水份会扩散渗入到推进剂内部。由于水份的作用，推进剂的粘合剂主链发生水解，粘合剂与填料之间的“键”也会断裂；同时氧化剂也

会有离解；这样就加速了交联密度的降低。虽然水份在推进剂中扩散较慢，但在表面却要容易扩散一些。这可以进一步说明为什么老化开始时交联密度下降较快的另一原由。

我们还要指出：在丁羧推进剂老化过程中，氧气对不饱和键的氧化交联作用不可忽视，但老化开始阶段，相对来说其影响显然不大。

（二）目前研究复合固体推进剂老化的两种方法，都有缺点。自然老化的方法是时间太长；人工老化的方法是精确度不高。但通常仍采用人工老化的方法。至于估定老化贮存期的方法，至今还沒有一个公认的可靠方法。高温老化的缺点在于其老化温度比实际贮存温度高，这将会产生一些在实际贮存中可能并不发生或发生而速度极慢的副反应，从而有可能影响结果的正确性。但是，可以指出：高温老化的贮存期是附加了副反应的综合结果，而实际贮存时却沒有这种副反应。因此，我们认为：以这种方法得到的贮存期会比实际的贮存期要短一些，故可以保证推进剂在估定期间的正常应用。

本文在推进剂性能老化后所作的测试项目，只进行了抗拉强度和伸长率的测定。横山章等人[8]指出：复合固体推进剂一般不含有引起自身发热分解的组份，所以在贮存中不会发生自燃发火、起泡或龟裂现象，他们认为复合固体推进剂机械性能的好坏，是决定其实际使用寿命的。因此，我们认为复合固体推进剂抗拉强度和伸长率的变化所估定出来的老化贮存期，基本上代表了推进剂的实际贮存期。当然，这并不排除推进剂其他性能变化对实际贮存期作一些小的修正。

（三）在高温加速老化过程中，推进剂试片有汗析现象产生。即在试片表面，逐渐出现可见的液层润湿着。随着老化时间的推移，这一液层逐渐变硬而脆。这种现象的出现，可能是由于增塑剂迁移以及 CTPB 高聚物断裂后的小分子在高温下，因为热和氧而产生交联或树脂化的原故。因此，我们认为：改善增塑剂的品种和数量，老化箱中驱除氧的存在，有可能抑制或减少这一现象的发生。

参 考 文 献

〔1〕 马永利、李一苇译："国外固体推进剂储存性能研究概况" 国外科技资料 化工类（82）1978年11月 第1—57页

〔2〕 A.G.Christiansen,L.H.Layton, R. L. Carpenter: "HTPB propellant aging" J.of Spacecraft and Rockets 1981. №3 pp211—215

〔3〕 Christiansen, A. G. "Aging of HTPB Propellants" Final technical Report, AFRPL-TR-79-88 Sept.1979.

〔4〕 费玉周译："美国军用标准：固体推进剂（枪炮推进剂除外）的鉴定" 固体发动机技术 1981年第2期 第5—25页

〔5〕 国防科技大学五〇三教研室编："复合固体推进剂(上册)" 1978年 第200页

〔6〕 Schedlabauer,F.,ICT Jahrestagung, 1971, pp275～303

〔7〕 D.M.French, L.Roshorough: J.Appl.polymer Science, 10, 273 (1966)

〔8〕 横山章、角穆、木滑清一：工业火药 v.39№4.pp189～294 (1978)
译文见：国外固体火箭技术 1980年第一期第56页

〔9〕 E.J.Mastrolia K.Klager:Advances in Chemistry Series 88 Propellants Manufacture,Hazards, and Testing 1969 pp122-164

〔10〕 同上 pp188-243