

# HTPB 推进剂贮存寿命的理论预估<sup>\*</sup>

王春华, 彭网大, 翁武军, 张 仁

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:** 以 HTPB 推进剂化学老化机理及其氧化反应动力学为依据, 导出了推进剂应变保留值与贮存老化时间的关系, 由推进剂中氧化剂 AP 低温分解反应和 HTPB 固化体系氧化反应的动力学参数, 计算出了在不同应变保留值时的推进剂的贮存寿命。当推进剂的应变保留值在 30%~50% 之间时, 其贮存寿命的理论计算值与高温加速老化实验值之间的相对误差小于 16%。

**关键词:** 端羟基聚丁二烯推进剂; 贮存寿命; 预测

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055(2000)03-0063-04

## Theoretical prediction of storage life for HTPB propellant

WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, ZHANG Ren

(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology,  
Changsha 410073, China)

**Abstract:** Based on the chemical aging mechanisms and the oxidation reaction kinetics of HTPB propellants, the relationships between the strain retention value of propellant and the storage life were first inferred. According to the kinetic parameters of oxidant lower temperature decomposition reaction and HTPB cure system oxidation reaction of HTPB propellant, the storage life of propellant under different strain retention value was calculated. When strain retention value of propellant was between 30 percent and 50 percent, the relative errors of storage life between theoretical value and high temperature accelerated aging experimental results were below 16 percent.

**Key words:** Hydroxyl terminated polybutadiene propellant; Storage life; Prediction

## 1 引 言

关于固体推进剂贮存寿命的预测, 目前国内外大多采用实验方法。然而, 有关固体推进剂贮存寿命理论预估的研究至今尚未见到文献报导。本文以 HTPB 推进剂为研究对象, 以其化学老化反应机理和氧化反应动力学为依据, 开展了贮存老化寿命理论预估的研究。

## 2 HTPB 推进剂贮存寿命理论预估的实验依据

HTPB 推进剂在贮存老化过程中, 氧化剂的分解对推进剂的老化起主导作用。因此, 氧化剂 AP 的热

分解是 HTPB 推进剂老化过程的控制步骤。其主要实验依据如下:

(1) AP 低温下分解能生成氧。Hackmann 等人<sup>[1]</sup>在低于 80℃ 温度下用质谱仪研究 AP 的热分解, 发现有氧生成。Heath 和 Majer<sup>[2]</sup>也报导了在 110℃ 下 AP 分解生成了氧。

(2) 推进剂贮存老化过程中, 粘合剂产生氧化交联和氧化降解所需的氧主要来自氧化剂 AP 的分解<sup>[3,4]</sup>。HTPB 推进剂贮存老化过程中碳碳双键红外光谱吸收峰逐渐减弱, 羟基吸收峰增强<sup>[5,6]</sup>。

(3) Schwarz<sup>[7]</sup>用傅里叶变换红外光谱分析仪研究了老化 101 个月的推进剂样品, 经光谱分析证明了固体推进剂的机械性能与其粘合剂的化学结构有关。

\* 收稿日期: 1999-05-04; 修订日期: 1999-08-25。

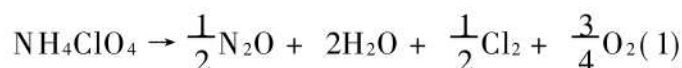
作者简介: 王春华 (1965—), 男, 讲师, 博士, 主要从事固体推进剂及发动机研究。

Stephens<sup>[8]</sup>和作者<sup>[6]</sup>的实验结果发现推进剂凝胶的碳碳双键伸缩振动吸收峰 ( $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ ) 峰高与最大应力时的应变相关。

(4) 推进剂和氧化剂 AP 低温热分解的活化能  $E$  值几乎完全一致<sup>[3,9]</sup>, 这表明在低温下, 推进剂的热分解主要是 AP 的热分解。

### 3 HTPB 推进剂中氧化剂的低温分解速率

HTPB 推进剂贮存老化过程中氧化剂 AP 的低温热分解遵循质子转移机理, 且分解反应为自催化反应, 其分解反应的表达式为<sup>[9]</sup>



用反应分数表示的氧化剂 AP 低温热分解速率方程为

$$\frac{dm_{\text{ox}}}{dt} = k_{\text{ox}} f(m_{\text{ox}}) \quad (2)$$

式中  $m_{\text{ox}}$ ——氧化剂 AP 的反应分数;  $t$ ——时间;  $k_{\text{ox}}$ ——氧化剂 AP 低温分解速率常数;  $f(m_{\text{ox}})$ ——氧化剂 AP 低温分解机理配分函数。

若氧化剂 AP 低温分解机理分配函数  $f(m_{\text{ox}})$  取二级反应动力学,

$$f(m_{\text{ox}}) = (m_{\text{ox}}^0 - m_{\text{ox}})(1 + m_{\text{ox}}) \quad (3)$$

式中  $m_{\text{ox}}^0$  为常数项, 将式(3)代入式(2), 积分得

$$m_{\text{ox}} = m_{\text{ox}}^0 \frac{\exp[(1 + m_{\text{ox}}^0)k_{\text{ox}}t] - 1}{m_{\text{ox}}^0 + \exp[(1 + m_{\text{ox}}^0)k_{\text{ox}}t]} \quad (4)$$

根据氧化剂 AP 分解反应的表达式(1)和式(4), 可进一步计算出单位体积内 HTPB 推进剂中 AP 分解反应放出的氧的摩尔浓度  $[\text{O}_2]$ :

$$[\text{O}_2] = \frac{3}{4} \frac{m_{\text{ox}} w_1 \rho_p 1000}{M_{\text{ox}}} = \frac{750 w_1 \rho_p m_{\text{ox}}}{M_{\text{ox}}} \frac{\exp[(1 + m_{\text{ox}}^0)k_{\text{ox}}t] - 1}{m_{\text{ox}}^0 + \exp[(1 + m_{\text{ox}}^0)k_{\text{ox}}t]} \quad (\text{mol/m}^3) \quad (5)$$

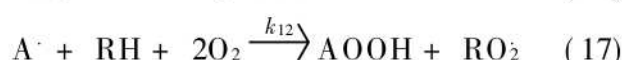
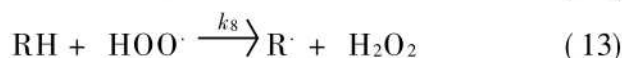
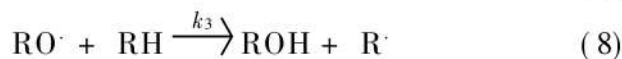
式中  $w_1$ ——HTPB 推进剂中氧化剂 AP 的重量百分数;  $\rho_p$ ——HTPB 推进剂密度,  $1\ 770\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $M_{\text{ox}}$ ——氧化剂的相对分子质量, 101.5。

### 4 HTPB 推进剂氧化反应动力学模型

HTPB 推进剂贮存老化过程中, AP 发生缓慢分解, 产生的活泼性氧化性分解产物攻击 HTPB 推进剂中易受侵蚀的碳碳双键, 引起粘合剂基体的物理和化学变化, 形成推进剂的老化, 且碳碳双键氧化反应

所需的氧完全由 AP 分解提供。

HTPB 粘合剂的氧化反应动力学可用下述化学反应历程来描述<sup>[10]</sup>:



式中 RH——HTPB 粘合剂; AH——抗氧剂(或称防老剂);  $\text{R}^\cdot$ ,  $\text{RO}^\cdot$ ,  $\text{RO}_2^\cdot$ ,  $\text{A}^\cdot$ ——自由基。

在实际的 HTPB 推进剂配方中, 由于其它因素的限制, 抗氧剂(或称防老剂)的加入量是很少的, 因而终止反应(20)~(23)和反应(11)~(13)以及反应(17)均可忽略。在这些假设的基础上, 氧、聚合物、抗氧剂和自由基的消耗(或形成)服从下列方程:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{O}_2] + k_9[\text{R}^\cdot][\text{O}_2] \quad (24)$$

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{O}_2] + k_3[\text{RO}^\cdot][\text{RH}] + k_5[\text{R}^\cdot][\text{AH}] + k_{10}[\text{RO}_2^\cdot][\text{RH}] \quad (25)$$

$$-\frac{d[\text{AH}]}{dt} = k_4[\text{AH}][\text{RO}^\cdot] + k_5[\text{AH}][\text{R}^\cdot] +$$

$$k_{11}[\text{AH}][\text{RO}_2] \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}]^2 + k_9[\text{R}][\text{O}_2] - \\ & k_{10}[\text{RO}_2][\text{RH}] - k_{11}[\text{RO}_2][\text{AH}] - \\ & k_{13}[\text{RO}_2][\text{A}] - k_{14}[\text{RO}_2]^2 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}]^2 - k_3[\text{RO}][\text{RH}] - \\ & k_4[\text{RO}][\text{AH}] \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}]}{dt} = & k_3[\text{RO}][\text{RH}] - k_5[\text{R}][\text{AH}] - \\ & k_9[\text{R}][\text{O}_2] + k_{10}[\text{RO}_2][\text{RH}] \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{dt} = & k_4[\text{RO}][\text{AH}] + k_5[\text{R}][\text{AH}] + \\ & k_{11}[\text{RO}_2][\text{AH}] - k_{13}[\text{RO}_2][\text{A}] \end{aligned} \quad (30)$$

式 (24) ~ (30) 这 7 个非齐次的微分方程组可以用拟定态方法来简化计算。拟定态用于自由基  $[\text{R}^\cdot]$ ,  $[\text{RO}^\cdot]$ ,  $[\text{RO}_2^\cdot]$  和  $[\text{A}^\cdot]$ , 则  $\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = \frac{d[\text{RO}^\cdot]}{dt} = \frac{d[\text{R}^\cdot]}{dt} = \frac{d[\text{A}^\cdot]}{dt} = 0$  (31)

由前面的实验依据, 可进一步推导出 HTPB 推进剂在贮存老化过程中, 推进剂应变保留值 ( $\epsilon_m/\epsilon_{m_0}$ ) 随老化时间变化的关系式<sup>[6]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{m_0}} = & (1 + m_{\text{OX}}^0) \frac{k_{\text{HTPB}^{\text{A}}_{\text{OX}}(1 + \frac{1}{m_{\text{OX}}^0})}}{k_{\text{OX}}} \\ & (1 + m_{\text{OX}}^0 \exp(-k_{\text{OX}}t)) \frac{k_{\text{HTPB}^{\text{A}}_{\text{OX}}(1 + \frac{1}{m_{\text{OX}}^0})}}{k_{\text{OX}}} \end{aligned}$$

$$\exp(-A_{\text{OX}}k_{\text{HTPB}}t) \quad (32)$$

式中  $k_{\text{HTPB}}$ ——HTPB 氧化反应表观反应速率常数;  $A_{\text{OX}} = 750w_1\rho_1m_{\text{OX}}^0/M_{\text{OX}}$ ;  $k'_{\text{OX}} = (1 + m_{\text{OX}}^0)k_{\text{OX}}$ ;  $m_{\text{OX}}^0$ ——常数项。

由式 (32) 可见, HTPB 推进剂在贮存老化过程中, 延伸率  $\epsilon_m$  随贮存老化时间的变化, 不仅与氧化剂 AP 的低温热分解表观反应速率常数有关, 而且与粘合剂 HTPB 分子结构上的碳碳双键发生氧化反应的表观反应速率常数有关。由式 (32) 就可以计算出 HTPB 推进剂的延伸率  $\epsilon_m$  与老化时间的关系, 进而预估出 HTPB 推进剂的贮存寿命。

## 5 HTPB 推进剂贮存寿命的理论预估

研究用推进剂基础配方为氧化剂 AP (二级配): 69%; 铝粉: 16%; 增塑剂: 3%; HTPB 固化系统: 12%。其中 1# 为基础配方, 2# 为外加 0.1% 防老剂 H 的配方。

采用 DSC 热分析技术分别在氮气气氛和氧气气氛下研究氧化剂 AP 低温分解和 HTPB 固化系统氧化反应特性。气氛流量  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率取  $2^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 利用 Kissinger 和 Arrhenius 公式可计算出推进剂中氧化剂 AP 的低温分解和 HTPB 固化系统氧化反应的动力学参数。结果如表 1 和表 2 所示。

Table 1 Low temperature decomposition kinetic parameters for oxidant AP

| Formulation | $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $r$     | $Z/\text{s}^{-1}$      | $k_{25}/\text{s}^{-1}$ |
|-------------|---------------------------------------|---------|------------------------|------------------------|
| 1#          | 119.23                                | 0.994 6 | $6.902 \times 10^{12}$ | $8.692 \times 10^{-9}$ |
| 2#          | 120.71                                | 0.997 5 | $1.809 \times 10^{17}$ | $1.254 \times 10^{-9}$ |

Table 2 Oxidation reaction kinetic parameters for HTPB cure system

| Formulation | $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $r$     | $Z/\text{s}^{-1}$   | $k_{25}/\text{s}^{-1}$ |
|-------------|---------------------------------------|---------|---------------------|------------------------|
| 1#          | 89.62                                 | 0.998 4 | $4.991 \times 10^7$ | $9.743 \times 10^{-9}$ |
| 2#          | 97.58                                 | 0.985 4 | $1.098 \times 10^9$ | $8.631 \times 10^{-9}$ |

Notes:  $E$ —Activation energy;  $Z$ —Preexponential coefficient;

$k_{25}$ —Constant of reaction rate at  $25^\circ\text{C}$ ;  $r$ —Correlation coefficient

根据文献[6, 9], 氧化剂 AP 低温分解大约进行到 30% 时分解反应便停止, 式 (5) 中的  $m_{\text{OX}}^0 = 0.3$ 。

根据氧化剂 AP 的分子量  $M_{\text{OX}}$  (101.5) 和含量  $w_1$ 、HTPB 推进剂中氧化剂 AP 的低温分解速率常数  $k_{\text{OX}}$ 、推进剂密度  $\rho_P$  及  $m_{\text{OX}}^0$ , 可计算出  $A_{\text{OX}}$  和  $k'_{\text{OX}}$ 。

将  $M_{\text{OX}}$ 、 $A_{\text{OX}}$  和  $k'_{\text{OX}}$  和 HTPB 固化胶片氧化反应速率常数  $k_{\text{HTPB}}$  代入式 (32) 后可预估出不同贮存老化时间的 HTPB 推进剂的应变保留值, 将此预估值与由高温加速老化试验得出的实验值<sup>[7]</sup> 进行比较, 计算出二者之间的相对误差, 结果如表 3 所示。

Table 3 Relationship between HTPB propellant strain retention value and storage time

| Formulation               | 1#                  |                    |                   | 2#                  |                    |                   |
|---------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| Storage life/ y           | Computational value | Experimental value | Relative error/ % | Computational value | Experimental value | Relative error/ % |
| Strain retention value/ % |                     |                    |                   |                     |                    |                   |
| 30                        | 3. 69               | 4. 35              | - 15. 17          | 9. 15               | 10. 77             | - 11. 69          |
| 40                        | 3. 16               | 3. 31              | - 4. 53           | 8. 24               | 8. 19              | 0. 61             |
| 50                        | 2. 71               | 2. 50              | 8. 40             | 7. 13               | 6. 20              | 15. 00            |

由表 3 可见, 在推进剂的应变保留值为 30% ~ 50% 时, HTPB 推进剂贮存寿命的预估值与实验值的相对误差均小于 16%。

6 结束语

由 HTPB 推进剂中氧化剂 AP 低温分解反应和 HTPB 固化体系氧化反应的动力学参数, 计算出 HTPB 推进剂的贮存寿命。该预估方法考虑到了氧化剂 AP 的含量、氧化剂和粘合剂的热分解性能以及防老剂 H 对 HTPB 推进剂贮存老化性能的影响。计算结果表明, 当推进剂的应变保留值在 30% ~ 50% 之间时, 其贮存寿命的预估值与实验值之间的相对误差小 16%。

参 考 文 献

[ 1 ] Hackmann E E, et al. Low temperature decomposition of composite solid propellants[J]. J Phys Chem, 1972, 76: 3545.

[ 2 ] Heath G A, et al. Mass spectrometric study of the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Transactions of the Faraday Society, 1964 ( 60 ): 1783.

[ 3 ] Kishore K, et al. Mechanism of aging of composite solid propellants [J]. Combustion & Flame, 1979, 36: 79-85.

[ 4 ] Kishore K, et al. Mechanism of the oxidative degradation of binder during the aging of composite solid propellant [J]. J Appl Polym Sci, 1979, 24 ( 2 ): 589 ~ 593.

[ 5 ] 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 ( 6 ).

[ 6 ] 王春华. HTPB 推进剂老化性能与贮存寿命预估的研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1998.

[ 7 ] Schwarez W W. Fourier transform infrared spectroscopy [R]. AD A -079996.

[ 8 ] Stephens W D, et al. Application of fourier tranform for spectroscopy to propellant service life prediction [R]. AIAA 76-748.

[ 9 ] 贺南昌等编. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙: 国防科技大学, 1987.

[ 10 ] 齐奥塞斯库·埃列娜著. 高分子化学和工艺的研究[M]. 施良和等译. 北京: 科学出版社, 1986.

( 责任编辑: 龚士杰 )