

文章编号:1006-9941(2025)06-0617-08

固体推进剂固化体积收缩率及固化动力学的模拟研究

周涛¹,杜燕桃²,谢旭源²,钟山伟²,俞育洋²,刘向阳³,周东谟²

(1. 西安航天化学动力有限公司, 陕西 西安 710000; 2. 中北大学机电工程学院, 山西 太原 030051; 3. 北京理工大学宇航学院, 北京 100081)

摘要: 设计了一种固体推进剂固化体积收缩率测试装置,开展了HTPB/IPDI推进剂固化体积收缩率在线监测试验,获得了推进剂固化过程中的固化体积收缩率与时间变化关系,通过构建固化体积收缩率-固化度-固化动力学关联关系,获得了推进剂在固化过程中的固化度变化规律以及固化动力学模型。结果表明:HTPB/IPDI推进剂固化过程中固化体积收缩率变化呈三段式S型变化规律,最大固化体积收缩率约为0.108%,最大固化反应速率为 7.809×10^{-6} ;在等温固化过程中HTPB/IPDI推进剂的固化反应速率曲线呈钟形曲线,推进剂热固化具有自催化特性;HTPB/IPDI推进剂自催化动力学模型的指前因子 A_0 为 379.087 s^{-1} ,反应级数 m 、 n 分别为0.711、1.501。研究结果为测试推进剂固化体积收缩率、明晰复合固体推进剂固化反应特征提供一种新方法。

关键词: 固体推进剂;固化体积收缩率;固化度;固化动力学

中图分类号: TJ5;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025028

0 引言

复合固体推进剂在固化过程中,推进剂中的粘合剂体系化学交联形成网状大分子,液态的推进剂药浆逐渐转变成固体形态。在此期间,液态粘合剂分子间的距离由范德华力作用距离(0.3~0.5 nm)转化为共价键距离(约为0.154 nm)^[1],微观上,固化前后粘合剂分子间的距离间距缩短至一半,宏观上带来整个推进剂材料的体积收缩。推进剂固化体积收缩是引起残余应力/应变的重要因素,应引起必要的重视。

目前在复合固体推进剂生产工艺及使用性能研究过程中,对于推进剂固化收缩过程鲜有考虑,也缺乏相应的推进剂固化体积收缩率测试手段。但在复合材料领域,现已发展了多种体积收缩率的检测方法,值得借鉴。现有的固化体积收缩率表征方法标准不一^[2],依据测试原理分为2类,一类为接触式法,如:膨胀计

法^[3]、张力计法^[4]、浮力法^[5]、比重瓶法^[6]、流变仪法^[7]和圆盘法^[8]。接触式的测试方法主要监测复合材料在聚合过程中轴向收缩应力及厚度的变化,但测量时易受环境因素影响,且操作复杂,测试的可重复性与稳定性较差。第二类为非接触测量方法,如:激光反射法^[9]、激光干涉法^[10]、Micro-CT法^[11],非接触的方法主要通过光的干涉与反射原理,记录光敏复合材料长度/厚度的变化,从而获得材料轴向收缩率。遗憾的是复合固体推进剂这类高固含量聚合物,固化过程体积收缩率测试方法的缺失,固化体积收缩率测试方法的建立迫在眉睫。

考虑到推进剂固化体积收缩由粘合剂体系的化学交联引起,因此在固化过程中,如果在等温条件下测量推进剂的体积收缩,则意味着推进剂所有的体积变化都可以归因于固化收缩。也就是说,采用基于固化体积收缩率测试的方法来确定复合固体推进剂的固化程度及固化动力学是可行的。目前发展了多种复合固体推进剂固化动力学测试方法,陈福泰等^[12-14]采用差示扫描量热法(DSC)分析了纳米级碳酸铅与硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂中硝酸酯的相容性;傅里叶变换红外光谱分析法(FTIR)^[15-16]可以实时测得固体推进剂的红外发射光谱图,动态力学分析法(DMA)^[17]为测定材

收稿日期:2025-02-20;修回日期:2025-04-10

网络出版日期:2025-05-27

基金项目:山西省基金青年项目(202103021223187)

作者简介:周涛(1993-),男,博士,主要从事固体推进剂新型装药工艺研究。e-mail:245118674@qq.com

通信联系人:周东谟(1986-),男,副教授,主要从事固体发动机装药结构完整性评估研究。e-mail:zhoudongmo@nuc.edu.cn

引用本文:周涛,杜燕桃,谢旭源,等. 固体推进剂固化体积收缩率及固化动力学的模拟研究[J]. 含能材料,2025,33(6):617-624.

ZHOU Tao, DU Yan-tao, XIE Xu-yuan, et al. Simulation Study on Curing Shrinkage and Curing Kinetics of Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2025, 33(6):617-624.

料粘弹性参数提供了一种优越的方法;唐汉祥等用流变法^[18-20]研究了硝酸酯增塑聚醚推进剂的固化反应动力学。由于复合固体推进剂的固化是一个复杂的过程,涉及一系列物理和化学反应,在固化初期主要受动力学控制,固化后期主要受扩散控制^[21],且自身还存在均匀性问题。因此,采用常规的固化动力学测试方法或多或少的存在不可连续测试、测量偏差较大、温度/剪切速率依赖性、样本量依赖性的问题,且测量模式单一,与其他参数测试不统一。若采用固化体积收缩率固化动力学一体化在线监测测试方式,可有效避免上述问题,且能从机理上解释固化体积收缩与固化工艺参数之间的关系,这对于明晰复合固体推进剂固化收缩规律、控制固化过程至关重要。

本研究通过自主设计固化体积收缩率测试装置,实现了固体推进剂固化过程中固化体积收缩率的在线监测。基于试验数据,建立了固化体积收缩率与固化动力学表征方法,并构建了推进剂固化度时变模型及固化动力学模型。本研究为推进剂的固化机理研究提供一种新方法。

1 固化体积收缩率在线监测

1.1 固化体积收缩率测量原理及装置建立

固化体积收缩率的测量原理基于理想气体状态方程,通过差压传感器监测装有推进剂的密封罐在固化过程中与未装药的对照组密封罐间的压差,获得推进剂固化过程中的体积变化,进而计算得到固化体积收缩率。差压测试原理如图1所示。

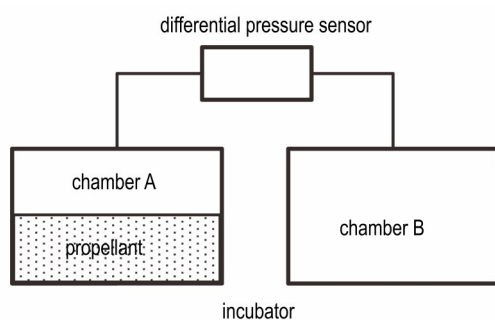


图1 差压测试原理图

Fig. 1 Schematic diagram of differential pressure test

在推进剂固化体积收缩率测试试验中,当在试验组密封罐中加入初始体积为 $V_{\text{prop},0}$ 的推进剂样品(下文简称样品)后,试验组密封罐的容积为:

$$V = V_{\text{prop},0} + V_0 \quad (1)$$

式中, $V_{\text{prop},0}$ 为推进剂样品体积, cm^3 ; V_0 为密封罐内气

体体积, mL 。

气体体积 V_0 与样品体积 $V_{\text{prop},0}$ 之比可表示为装药比 χ , 如式(2)所示:

$$\chi = \frac{V_0}{V_{\text{prop},0}} \quad (2)$$

在样品固化过程中,密封罐内气体的状态变化可通过理想气体状态方程描述。根据理想气体状态方程,建立描述样品固化体积收缩率的方程式,如式(3)所示:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_t (V_0 + \delta V_t)}{T_t} \quad (3)$$

式中, T_0 、 T_t 分别为初始时刻和 t 时刻密封罐内气体温度, K ; δV_t 为密封罐内气体体积的变化量, mL ; p_0 、 p_t 分别为初始时刻和 t 时刻密封罐内气体气压, Pa 。

t 时刻密封罐内气体气压相对变化 r_p 和气温相对变化 r_T 可表示为:

$$r_p = \frac{\Delta p_t}{p_0} = \frac{p_t - p_0}{p_0} \quad (4)$$

$$r_T = \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T_t - T_0}{T_0} \quad (5)$$

固化收缩和热膨胀是导致推进剂固化过程中体积变化的主要原因^[22]。在固化过程中,一方面,推进剂因固化交联反应体积发生收缩;另一方面,固化交联反应释放热量^[23],使得推进剂内部温度升高,导致推进剂发生热膨胀,试验组密封罐内的气压同时受到了推进剂热膨胀与固化收缩的影响。假定样品热膨胀系数为定值,受到样品固化收缩和热膨胀的影响,密封罐内气体体积变化 δV_t , 如式(6)所示:

$$\delta V_t = V_{\text{prop},0} [S(t) - \beta \cdot \Delta T] \quad (6)$$

式中, $S(t)$ 为 t 时刻的样品固化体积收缩率; β 为样品体膨胀系数,其与线膨胀系数 γ 的关系:

$$\beta = (1 + \gamma)^3 - 1 \quad (7)$$

将式(6)代入式(3),变换得:

$$V_{\text{prop},0} \cdot [S(t) - \beta \cdot \Delta T] = \frac{p_0 V_0 T_t}{p_t T_0} - V_0 \quad (8)$$

变换式(8)得:

$$S(t) = \frac{p_0 T_t - p_t T_0}{p_t T_0} \cdot \chi + \beta \cdot \Delta T \quad (9)$$

进一步变换,如式(10)所示:

$$S(t) = \frac{\frac{T_t - T_0}{T_0} - \frac{p_t - p_0}{p_0}}{\frac{p_t - p_0}{p_0} + 1} \cdot \chi + \beta \cdot \Delta T \quad (10)$$

将公式(4)、(5)、(7)代入式(10),变换得推进剂

固化体积收缩率表达式,如式(11)所示:

$$S(t) = \frac{r_t - r_p}{r_p + 1} \cdot \chi + \left[(1 + \gamma)^3 - 1 \right] \cdot \Delta T \tag{11}$$

分离出热胀冷缩引起的体积变化后,测得的推进剂体积收缩可归因于固化收缩,而推进剂的固化收缩主要是粘合剂体系的化学交联反应引起的粘合剂分子间的距离缩短。因此,采用固化体积收缩率来表征推进剂的固化程度,理论上是可行的^[24]。故推进剂固化度 α 可表示为:

$$\alpha(t) = \frac{S(t)}{S_{V\infty} - S_{V0}} \tag{12}$$

式中, S_{V0} 、 S_V 、 $S_{V\infty}$ 分别对于固化初始时刻、固化任意时刻、以及固化结束时的推进剂的固化体积收缩率。

由方程(12)可见,推进剂在固化过程中,通过测试其固化体积收缩率的变化,可获得推进剂固化程度

变化规律。

差压测试装置主要由恒温箱、密封罐、差压传感器、数据采集仪、球阀以及数据记录仪等组成,如图2所示。

1、2和3号差压传感器的低压口分别通过铜制导压管与3个装药密封罐连接,高压口共同连接1个不装药的对照密封罐,以监测在试验过程中装药密封罐与对照密封罐之间的差压,如图3a所示。差压传感器型号为OHR-3051F1-A-2-1-N,测量范围为 ± 3000 Pa。密封罐选用导热性较好的铝合金材料,密封罐呈扁平状,增大了药浆的散热面积,以避免惰性推进剂试样在固化交联反应中内部发生积热,同时,通过测温探头实时监控密封罐内部温度变化,密封罐中装药量为130 mL,如图3b所示。

为测试固化体积收缩率测量装置的系统误差,在开展固化监测试验前,将不盛装药浆的固化体积收缩

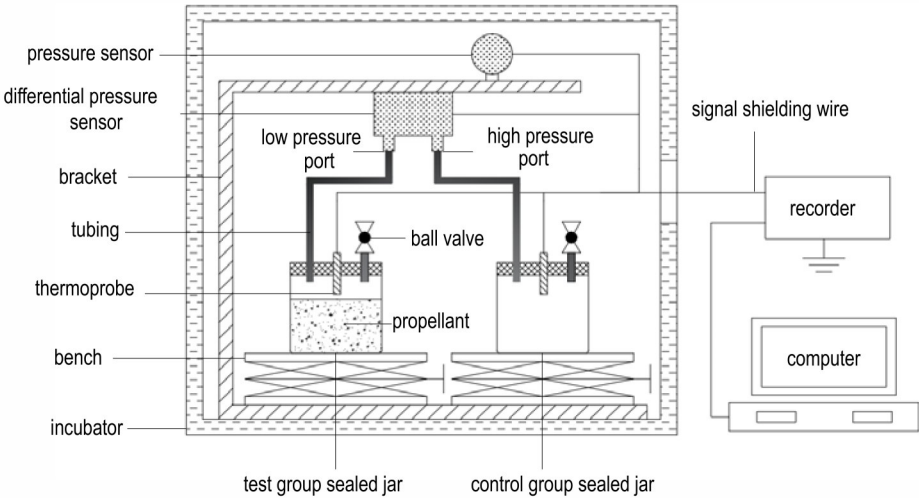


图2 差压测试装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the pressure difference testing device

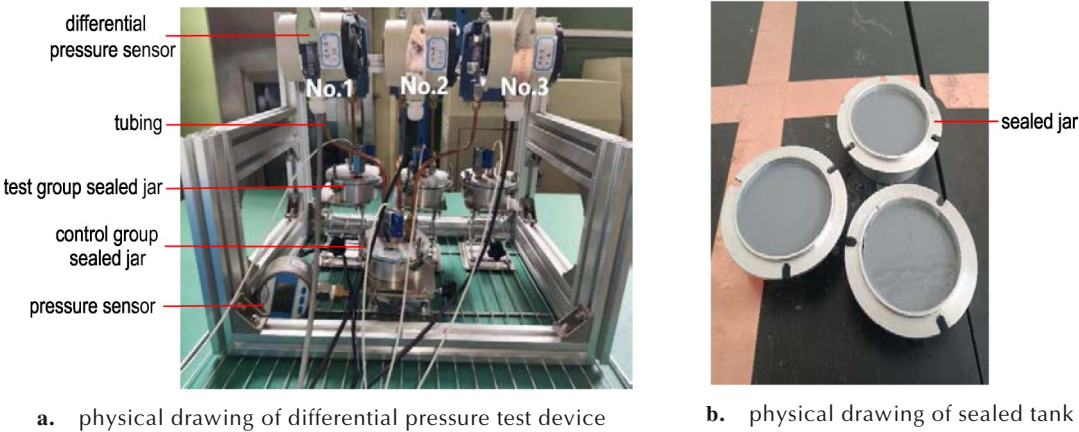


图3 差压测试装置
Fig.3 Differential pressure test apparatus

率测量装置放入恒温箱进行差压监测试验。监测结果如图4所示,3个差压传感器的差压均在0附近,最大波动值为34.356 Pa,即固化体积收缩率测量装置的精度为0.57% FS(FS:Full Scale,全量程)。

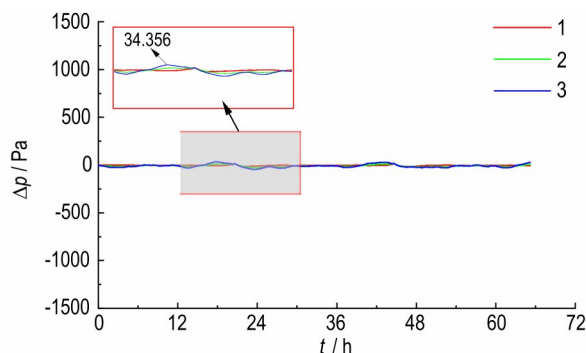


图4 装置试验误差

Fig.4 Test error of the device

1.2 样品制备

考虑到试验的安全性,固化试验采用惰性推进剂。该推进剂采用碳酸钙(CaCO_3)和硫酸钾(K_2SO_4)代替HTPB推进剂中的含能物质,降低安全风险并能预示含能推进剂的固化特性。

惰性推进剂各组分使用电子天平准确称量后,按照固定比重分3次加入立式捏合机混合釜内。第一次,依次加入质量分数为21.9%的粘合剂(HTPB)、20.4%的铝粉(Al)、0.04%的键合剂(TEA)和4.46%的增塑剂(DOS),捏合5 min。第二次,加入22.34%的碳酸钙(CaCO_3),捏合10 min。第三次,依次加入29.15%的硫酸钾(K_2SO_4)、0.13%的防老剂(2246)、0.03%的催化剂(TPB)和1.55%的固化剂(IPDI),捏合30 min。捏合过程中混合釜内保持真空度为0.2 kPa以下,捏合温度为50 °C,捏合机转速35 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 试验部分

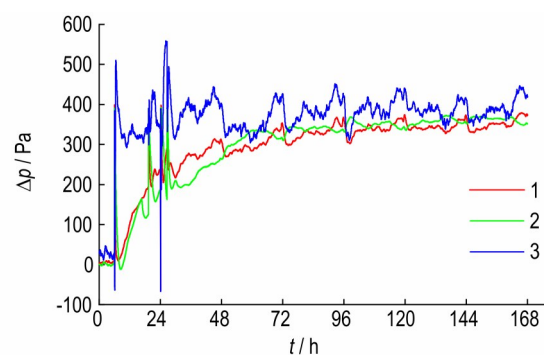
固体推进剂捏合完成后,将其浇铸进密封罐中。浇铸前在密封罐内壁均匀涂抹二甲硅油脱模剂并贴一层0.01 mm的聚四氟乙烯薄膜,以防止推进剂粘接内壁而引起测量误差。

将浇铸完的密封罐放入真空干燥箱进行抽真空处理,真空干燥箱内压力低于0.2 kPa,50 °C温度下保持60 min。抽完真空后,待密封罐内部恢复常压,将密封罐安装在差压试验装置上,闭合球阀密封,实时记录密封罐内气体温度及差压传感器压力在固化过程中的变化。固化温度为50 °C,固化时间为7 d。

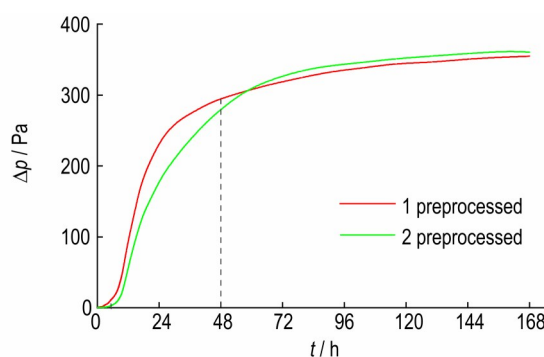
1.4 结果与分析

推进剂在固化过程中的差压监测结果如图5所

示。由图5a可见,3号差压传感器测试结果存在明显的异常,后经检查发现3号差压传感器在后期使用过程中存在一定的稳定性问题,来自差压传感器3的数据将不再被分析。对1号与2号传感器监测数据曲线进行降噪和平滑处理,剔除异常数值,得到处理后的差压随时间变化曲线,如图5b所示。



a. differential pressure vs. time under different sensors



b. post-processed differential pressure vs. time

图5 处理前后的差压随时间变化曲线

Fig.5 Variation curves of the differential pressure with time before and after treatment

如图5b可见,1号与2号传感器差压监测曲线均呈S型,但在数值上存在一些差异。曲线可分为三个阶段:适应期阶段、加速固化阶段和固化稳定阶段。固化过程前6 h为适应期,差压未发生明显变化,此时推进剂处于粘流态,固化反应速率较慢,固化体积收缩不明显;在6~48 h为加速固化阶段,复合固体推进剂固化反应速率加快,固化体积收缩明显,使得差压发生显著变化;在48 h后固化速率降低,为固化稳定阶段,此时差压变化速率逐渐减缓,最终稳定在357.66 Pa。在适应期后,推进剂处于粘流态,粘合剂与固化剂IPDI发生化学交联反应并放出一定热量,使粘合剂体系短时间内反应速率迅速升高,粘合剂体系的交联反应由化学动力学控制。而在反应后期,当转化率达到一定程度后,由于粘合剂体系的凝胶化,体系的分子量增

大,粘度增加并逐渐转变成粘弹态,分子间扩散较慢,反应速率由扩散速率控制,从而使固化反应速率降低,固化体积收缩变慢,此时差压变化速率逐渐减缓。

对两组差压随时间变化曲线取平均值。在差压测试试验中,装药密封罐与对照密封罐的差压受固体推进剂固化收缩和热膨胀影响。根据公式(11)分离出热膨胀的影响之后,得到推进剂固化体积收缩率随时间变化曲线图,如图6所示。由图6可知,固体推进剂在固化过程中固化体积收缩率变化趋势与图5b所示差压监测结果一致,最大固化体积收缩率在0.108%左右。

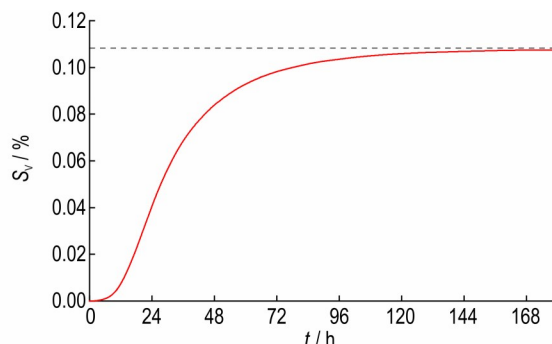


图6 固化体积收缩率随时间变化曲线

Fig.6 Variation curve of the curing shrinkage rate with time

2 固化动力学模拟

2.1 模型建立

推进剂的固化动力学方程反映其固化速率、固化度与固化时间、温度之间的关系,是工艺设计与优化必须研究的内容^[25]。其中固化度与时间、温度的关系可通过宏观尺度上的唯象模型和微观尺度上的机理模型进行研究分析。研究基于唯象模型,用一个反应代表整个固化过程,通常采用式(13)计算固化速率^[26]。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (13)$$

式中, $f(\alpha)$ 为固化度函数, $k(T)$ 为反应速率函数,如式(14)所示:

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

式中, T 为固化过程中的推进剂温度,K; A_0 为指前因子, s^{-1} ; E 为活化能常数, $J \cdot mol^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

唯象固化动力学模型根据固化度时变模型的不同形式可分为以下两类: n 级反应动力学模型和自催化模型^[27]。 n 级反应动力学模型的固化速率在固化反应开始阶段就达到最大值,其具体表现形式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (15)$$

对于自催化模型,其固化反应速率均随着固化度的增加呈现先增大后减小的趋势,变化曲线呈钟型^[28]。自催化模型的具体形式,如式(16)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (16)$$

式中, m 和 n 为反应级数。

2.2 模型参数

假设推进剂初始状态固化度为0,完全固化后固化度为1。根据图6所示固化体积收缩率随时间变化曲线数据,由公式(12)可得推进剂固化度 α 随时间变化曲线,对固化度与时间曲线进行一阶求导,获得推进剂固化速率 $d\alpha/dt$ 随时间变化曲线。如图7所示。

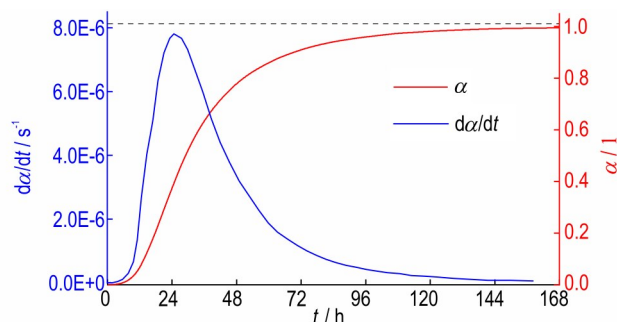


图7 固化度 α 和固化速率 $d\alpha/dt$ 随时间变化曲线

Fig.7 Variation curves of the curing degree (α) and curing rate ($d\alpha/dt$) with time

由图7可见,固化过程中推进剂固化度变化趋势与差压监测结果一致。在固化前10 h内推进剂固化速率较慢;在10 h到24 h时,固化度增速逐渐加快,在24 h时,固化度增速达到最大;在固化24 h之后,固化度增速逐渐减慢,并在140 h之后,固化度逐渐趋于稳定。

对图7数据进行处理,得到固化速率随固化度变化曲线如图8所示。对于热固性固化反应,其反应机理常用 n 级反应模型和自催化反应模型描述。固化动力学模型的选择取决于等温条件下固化体积收缩率的监测结果。构建固化动力学方程时,可根据其 $d\alpha/dt-\alpha$ 曲线的形状判断其机理函数模型,如图8所示。图8显示推进剂在等温固化试验中固化反应速率曲线呈钟形曲线,说明推进剂热固化具有自催化特性,故采用自催化模型来描述推进剂固化动力学特征^[29-30]。固化反应速率均随着固化度的增加呈现先增大后减小的趋势,当固化速率达到最大值 7.809×10^{-6} 时,此时固化度 $\alpha_{\max}$ 为0.32。

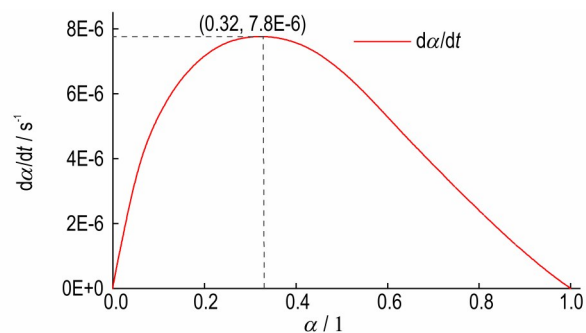


图8 固化速率 $d\alpha/dt$ 随固化度 α 变化曲线

Fig.8 Variation curve of the curing rate ($d\alpha/dt$) with curing degree (α)

结合方程(14)与(16),可得固体推进剂固化机理函数为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (17)$$

对式(17)变形可得:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right] = \ln A_0 + n \ln[\alpha^p (1 - \alpha)] \quad (18)$$

式中:

$$p = \alpha_{\max}/(1 - \alpha_{\max}) = m/n \quad (19)$$

HTPB/IPDI 粘结体系反应表观活化能 E 为 $43.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [31-32]。以 $\ln[d\alpha/dt \cdot \exp(E/RT)]$ 作为纵坐标, $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 为横坐标拟合曲线,其斜率值为 n ,截距为 $\ln A_0$,根据式(19)可求得 m ,所得参数如表1所示。

表1 固化动力学方程参数

Table 1 Parameters of curing kinetics equation

A_0 / s^{-1}	m	n
379.087	0.711	1.501

Note: A_0 is the pre-exponential factor, m and n are reaction orders.

2.3 模型验证

利用表1中的参数计算得到理论曲线,并与本次试验结果进行对比,如图9所示。由图9可见,理论曲

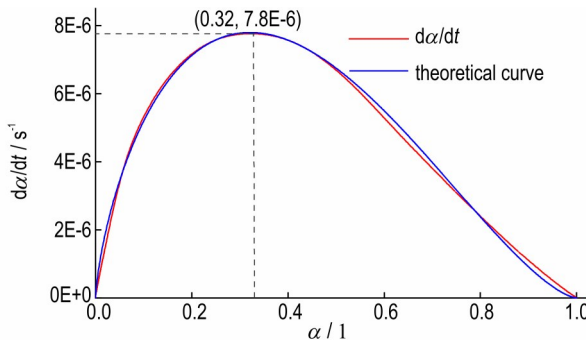


图9 理论曲线与试验数值曲线对比图

Fig.9 Comparison diagram of theoretical curve and experimental numerical curve

线与试验数值曲线基本吻合,这说明试验所获得动力学模型参数可以较好的反映固化过程。

3 结论

(1)HTPB/IPDI推进剂的固化体积收缩率曲线呈三段式的S型,固化过程前6 h为适应期,6~48 h为加速固化阶段,48 h后为固化稳定阶段,最大固化体积收缩率为0.108%。

(2)HTPB/IPDI推进剂的固化反应速率曲线呈钟形曲线,在10 h到24 h时,固化度增速逐渐加快,在24 h时,固化度增速达到最大;在固化24 h之后,固化度增速逐渐减慢,并在140 h之后,固化度逐渐趋于稳定,最大固化反应速率为 7.809×10^{-6} 。

(3)HTPB/IPDI推进剂的固化过程是自催化反应过程,自催化动力学模型指前因子 A_0 为 379.087 s^{-1} ,反应级数 m 、 n 分别为0.711、1.501,反应速率常数 $k(T) = 379.087 \exp(-\frac{5268.22}{T})$,固化反应动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = 379.087 \exp(-\frac{5268.22}{T}) \alpha^{0.711} (1 - \alpha)^{1.501}$ 。

参考文献:

[1] ZHANG Wei, DONG Hua-nan, ZHANG Tao, et al. The effect of monomer structures on photopolymerization kinetics and volume shrinkage behavior for plasma display panel barrier rib[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 77-87.

[2] KHOUN L, HUBERT P, Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods[J], *Polymer Composites*, 2010, 31(9): 1603-1610.

[3] ZHOU Hui, WOTHERSPOON L M, STOLTE A C, et al. Assessment and development of empirical correlations between flat plate dilatometer and cone penetration tests for Auckland soils[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 2024: 1-19.

[4] SARDARI A, MANNARI V, Emulsion polymerization process: effects of particle nucleation mechanism on properties of acrylic styrene latex[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2024: 1-14.

[5] 田梅娟, 坚增运, 海瑞. Al-Si合金凝固收缩率的研究进展[J]. 铸造, 2020, 69(10): 1060-1064.

TIAN Mei-juan, JIAN Zeng-yun, Hai Rui. Research Progress in solidification shrinkage of Al-Si Alloys[J]. *Foundry*, 2020, 69(10): 1060-1064.

[6] 何云腾, 张健, 李华, 等. 比较振荡管法和比重瓶法测定15~80℃原油视密度换算标准密度的研究[J]. 计量学报, 2022, 43(5): 629-635.

HE Yun-teng, ZHANG Jian, Li Hua, et al. Comparison of oscillating tube method and pycnometer method for determination of apparent density conversion standard density of 15~80℃ crude oil[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2022, 43(5):

- 629-635
- [7] 王晗, 樊学忠, 刘小刚, 等. 爆胶棉对浇筑高能少烟CMDDB推进剂工艺和力学性能影响[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 574-578. WANG Han, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang, et al. Effect of plastic nitrocellulose on mechanical property and process of casting high energy composite modified double-base propellant with low smoke[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 574-578.
 - [8] WATTS D C, CASH A J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: Methods development[J]. *Dental Materials*, 1991, 7(4): 281-287.
 - [9] QIU Qi-wen, DENVID D. A novel approach for near-surface defect detection in FRP-bonded concrete systems using laser reflection and acoustic-laser techniques[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 141: 553-564.
 - [10] ZHAO Yun-kun, FAN Xue-wei, WANG Chen-chen, et al. An improved intersection feedback micro-radia angle-measurement system based on the laser self-mixing interferometry[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 126: 105866.
 - [11] REEDY C L, Reedy C L. High-resolution micro-CT with 3D image analysis for porosity characterization of historic bricks[J]. *Heritage Science*, 2022, 10(1): 83.
 - [12] 陈福泰, 罗运军, 多英全, 等. 纳米级碳酸铅在NEPE推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, (01): 83-86. CHEN Fu-tai, LUO Yun-jun, DUO Ying-quan, et al. Effects of nanometer PbCO₃ on combustion behavior of NEPE propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, (01): 83-86.
 - [13] 王琳, 刘子如, 张腊莹, 等. 双基发射药与底火剂的相容性[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 47-50. WANG Lin, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying, et al. Compatibility of double-base propellant with priming composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 47-50.
 - [14] YAN S, VERESTEKW, ZEIZINGER H, et al. Characterization of cure behavior in epoxy using molecular dynamics simulation compared with dielectric analysis and DSC[J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3085.
 - [15] 邹业成, 张永丽, 赵晨宇, 等. 键合剂对聚三唑聚醚固体推进剂力学性能影响研究[J]. 推进技术, 2018, 39(4): 928-934. ZOU Ye-cheng, ZHANG Yong-li, ZHAO Chen-yu, et al. Study on the effect of bonding agent on the mechanical properties of polytriazole polyether solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2018, 39(4): 928-934.
 - [16] MA Man-ping, GONG Chang-jun, LI Chuan, et al. The synthesis and properties of silicon-containing arylacetylene resins with rigid-rod 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole moieties[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 143: 110192.
 - [17] 李亮亮, 王江宁, 刘子如. DNTF含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 174-179. LI Liang-liang, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru. Effects of DNTF contents on dynamic mechanical properties of modified double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 174-179.
 - [18] 唐汉祥, 吴倩, 陈江. 硝酸酯增塑聚醚推进剂药浆固化反应研究[J]. 推进技术, 2003(02): 175-178. TANG Han-xiang, WU Qian, CHEN Jiang. Study on the curing reaction of nitrate ester plasticized polyether propellant slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003(02): 175-178.
 - [19] WANG Xin-ya, GOFF H D, CUI S W. Synergism between yellow mustard gum and κ -carrageenan studied by structural and rheological methods[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 148: 109401.
 - [20] THOMA C, RINDLER P, KRONLACHNER W, et al. Carbohydrate-hydroxymethylfurfural-amine adhesives: Rheological analysis and rheokinetic study[J]. *Polymer*, 2021, 231: 124128.
 - [21] ZHANG Xiu-min, ZHAO Yu-xi, XIA Huan-xiong, et al. Modeling of curing and post-curing kinetics for a thermoset adhesive[J]. *Thermochimica Acta*, 2024, 736: 179745.
 - [22] 陈春燕, 王晓峰, 徐洪涛, 等. 固化温度对浇注PBX固化应力的影响[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 371-375. CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, FENG Xiao-jun, et al. Effects of temperature on curing stresses of casting plastic bonded explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 371-375.
 - [23] GAO Han-jun, TAO Xin-rui, YUAN Hao, et al. Formation mechanism and evolution of interfacial residual stress between composite propellant and rubber liner during curing process[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 228: 125637.
 - [24] RAMOS J A, PAGANLI N, RICCARDI C C, et al. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems[J]. *Polymer*, 2005, 46(10): 3323-3328.
 - [25] 李婷婷, 李艳霞, 陈超, 等. 603环氧树脂体系固化动力学模型的建立与验证[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 95-102. LI Ting-ting, LI Yan-xia, CHEN Chao, et al. Establishment and verification of curing kinetics model of 603 epoxy resin system[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1): 95-102.
 - [26] 何伟, 何利明, 马中亮, 等. 利用流变学等温测试方法研究铝对聚叠氮缩水甘油醚改性球形药固化的影响[J]. 兵工学报, 2016, 37(6): 1023-1029. HE Wei, HE Li-ming, MA Zhong-liang, et al. Study on the effect of aluminum on the solidification of polyglycidyl azide modified spherical drug by rheological isothermal test method[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(6): 1023-1029.
 - [27] MA Zhong-liang, QI Le, HE Wei, et al. A novel approach on the study of cure kinetics for rheological isothermal and non-isothermal methods[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 242-249.
 - [28] LI Xin-rui, KOSEK H. SADT prediction of autocatalytic material using isothermal calorimetry analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 431(1-2): 113-116.
 - [29] 鲍士龙, 陈网桦, 陈利平, 等. 2,4-二硝基甲苯热解自催化特性鉴别及其热解动力学[J]. 物理化学学报, 2013, 29(3): 479-485. BAO Shi-long, CHEN Whang-hua, CHEN Li-ping, et al. Identification of autocatalytic characteristics and kinetics of 2,4-dinitrotoluene pyrolysis[J]. *ACTA Physical Chemistry*, 2013, 29(3): 479-485.
 - [30] 卢鑫浩, 叶宝云, 程王健, 等. B-GAP基推进剂药浆流变特性和固化动力学研究[J]. 含能材料, 2022, 30(11): 1083-1089. LU Xin-hao, YE Bao-yun, CHENG Wang-jian, et al. Research on rheological properties and curing kinetics of B-GAP-based propellant slurry[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*

- (*Hanneng Cailiao*), 2022, 30(11): 1083–1089.
- [31] DILEK K, SAIM O. Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66: 1979–1983
- [32] 张立伟. 基于异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应动力学研究[D]. 上海, 华东理工大学, 2010.
- Zhang Li-wei. Based on isophorone diisocyanate (IPDI) chemical kinetics study[D]. Shanghai, The East China University of Science and Technology, 2010.

Simulation Study on Curing Shrinkage and Curing Kinetics of Solid Propellants

ZHOU Tao¹, DU Yan-tao², XIE Xu-yuan², ZHONG Shan-wei², YU Yu-yang², LIU Xiang-yang³, ZHOU Dong-mo²

(1. Xi'an Aerospace Chemical Power Co., Ltd., Xi'an 710000, China; 2. School of Mechatronic Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China.)

Abstract: A testing device for measuring the curing shrinkage rate of solid propellants was developed in this study. In addition, the online monitoring test of curing shrinkage of HTPB/IPDI propellant was carried out. The relationship between curing shrinkage and time during the curing process of solid propellant was obtained. By constructing the relationship between curing shrinkage, curing degree and curing kinetics, the curing degree change law and curing kinetics model of solid propellant during curing process were obtained. The results show that the curing shrinkage of solid propellants changes in a three-stage S-type. The maximum curing shrinkage is about 0.108%, and the maximum curing reaction rate is 7.809×10^{-6} . During the isothermal curing process, the curing reaction rate curve of HTPB/IPDI propellant shows a bell-shaped curve, so the thermal curing of solid propellant has autocatalytic characteristics. The pre-exponential factor A_0 of the self-catalytic kinetics model for HTPB/IPDI propellant is 379.087 s^{-1} . The reaction orders m and n are 0.711 and 1.501. The results provide a new method to test the shrinkage of propellant and clarify the curing reaction characteristics of composite solid propellants.

Key words: solid propellant; curing shrinkage; curing degree; curing kinetics

CLC number: TJ5;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025028

Grant support: Shanxi Foundation Youth Project(202103021223187)

(责编: 姜梅)