

文章编号:1006-9941(2019)09-0786-06

定应变加速老化条件下 HTPB 衬层交联密度老化模型

杜永强,郑坚,支建庄,张晓

(陆军工程大学石家庄校区,河北 石家庄 050003)

摘要: 为了对定应变贮存老化条件下端羟基聚丁二烯(HTPB)衬层横向弛豫特性和交联密度的变化规律进行研究,设计了0%、5%、10%、15%定应变水平下 HTPB 衬层的加速老化试验,采用低场 ^1H NMR CPMG 序列对 HTPB 衬层的质子横向弛豫衰减曲线进行了测试,并根据修正的单链模型计算得到了 HTPB 衬层的交联密度,分析了交联密度的变化规律,同时建立了考虑物理拉伸和化学老化因素的交联密度老化模型,对老化模型参数的影响因素和变化规律进行了研究。结果表明,定应变贮存老化条件下 HTPB 衬层的交联密度呈现先增大后降低的趋势,定应变的存在会导致 HTPB 衬层的应力松弛时间增加,但是对 HTPB 衬层的老化反应速率常数没有显著的影响。建立的交联密度老化模型的具体形式为 $\nu_{\text{NMR}}(\varepsilon, t) = \nu_{\rho 0}(\varepsilon) \tau(\varepsilon) [1 - \exp(-t/\tau(\varepsilon))] + \nu_{\text{ini}} - k(\varepsilon)t$, 该模型与试验结果的相关系数 $R > 0.9500$ (5%定应变时相关系数 $R > 0.9000$), 可以用来描述定应变条件下 HTPB 衬层交联密度的老化规律。

关键词: 端羟基聚丁二烯(HTPB)衬层;定应变;横向弛豫特性;交联密度;老化模型

中图分类号: V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018262

1 引言

目前,固体火箭发动机所采用的衬层大多为以端羟基聚丁二烯(HTPB)和异氰酸酯组成的热固化体系^[1-3],在长期贮存过程中要承受包括热循环、贮存、运输、发动机点火时的快速增压以及飞行时加速度等所产生的应力,导致结构和力学性能下降,同时,和其他聚合物相同存在老化问题^[4-5]。作为固体火箭发动机最重要的组成部分之一,HTPB 衬层性能的劣化会直接导致复合固体推进剂在使用过程中出现失火、过载甚至爆炸等危害,影响固体火箭发动机的正常使用寿命,造成严重的安全和经济问题。

HTPB 衬层交联密度的变化会直接影响材料的弹性、抗拉强度、延伸率和硬度等,因而可以通过交联密度表征 HTPB 衬层的力学性能^[6-7]。传统测试材料交

联密度的方法主要有平衡溶胀法和力学测试法^[8],但是两者均存在测试周期长、误差大等缺点。核磁共振(NMR)是一种测量 HTPB 衬层交联密度的有效手段,根据 ^1H NMR 弛豫参数的改变计算得到材料的交联密度,具有测试周期短、误差小和重现性好等优势^[8]。Gennes^[9]于1971年最先报道了基于NMR的交联密度测试方法,Kuhn^[10-11]基于Gennes的基础理论和试验结果,对硫化胶的网络结构和交联密度进行了详细的研究,结果证明NMR中横向弛豫参数和传统的表征硫化胶交联密度方法之间具有良好的相关性。江纪锋等^[12]同样发现低场核磁法与平衡溶胀法测定结果有很强的相关性,40~130℃下NMR法与25℃下平衡溶胀法测定的交联密度相关系数区间为0.952~0.998。Howse等人^[13]使用NMR法分别对未老化和热老化天然橡胶的化学交联密度进行了测试,发现热老化导致了材料的性能恶化,同时降低了网络链和链缠结密度。康莹等^[14]通过低场NMR方法对贮存老化过程中HTPB复合固体推进剂的交联密度进行了测试,并分析了交联密度变化的微观结构机理。HTPB衬层除了受到老化的影响,贮存过程中的应变也是导致性能劣化的重要因素,但是,在定应变贮存条件下运用 ^1H NMR方法研究HTPB衬层交联密度老化模型还

收稿日期:2018-09-17;修回日期:2018-10-30

网络出版日期:2019-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助(51575523)

作者简介:杜永强(1991-),男,博士研究生,主要从事复合固体推进剂丁羟衬层力学性能研究。e-mail:dyqangus@163.com

通信联系人:郑坚(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事固体力学研究。e-mail:539923671@qq.com

引用本文:杜永强,郑坚,支建庄,等.定应变加速老化条件下 HTPB 衬层交联密度老化模型[J].含能材料,2019,27(9):786-791.

DU Yong-qiang, ZHENG Jian, ZHI Jian-zhuang, et al. Cross-linking Density Aging Model of HTPB Liner under the Accelerated Aging Condition with Constant Strain[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(9):786-791.

少有相关报道。

为此,本研究以 HTPB 衬层作为研究对象,通过不同定应变条件的加速老化试验,运用 ^1H NMR CPMG 序列对 HTPB 衬层的质子横向弛豫参数和交联密度进行了测试,建立了交联密度老化模型,并对贮存老化过程中 HTPB 衬层交联密度的变化机理进行了分析。

2 试验

2.1 试验材料

HTPB 衬层:主要成分为 HTPB、甲苯二异氰酸酯(TDI)、癸二酸二异辛酯(DOS)、氧化锌、二氧化硅和分子筛等,固化成型后采用材料制样机按照 QJ 916-85 I 型标准^[15]切制成哑铃型试样。

2.2 定应变加速老化试验

HTPB 衬层的定应变加速老化试验在电热油浴恒温箱中进行,试验温度设置为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,温度波动范围为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。文献[16-17]研究表明在重力载荷和固化降温的热载荷共同作用下,推进剂药柱的最大等效应变值为 15%,药柱其余部分的应变值约为 10%,因而本试验将 HTPB 衬层试样固定在夹持装置上,分别拉伸至 0%、5%、10%、15% 四种定应变水平对 HTPB 衬层进行为期一个月的加速老化试验,每隔 5 天对 HTPB 衬层的老化试样进行测试,每次测试 5 个平行试样,结果取平均值。

2.3 ^1H NMR 横向弛豫参数和交联密度测试

HTPB 衬层的质子横向弛豫参数和交联密度测试在 VTMR20-010V-T 核磁共振交联密度测试仪上进行,共振频率 22.35 MHz,磁体强度 0.5 T,线圈直径为 10 mm,磁体温度为 $32.00\text{ }^\circ\text{C}$ 。试验时将老化后的 HTPB 衬层试样,用材料制样机切制成约 $10\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的矩形条,装入 10mm 外直径试管的底部,在仪器中恒温 30 min,然后在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行测试。HTPB 衬层试样测试采用 CPMG 序列, SFO1=22.3488 MHz, P90=2.8 μs , P180=6 μs , SW=250 KHz, TW=3000 ms, TE=0.3 ms, RG1=10.0 db, DRG1=3, PRG=1, NECH=1000, NS=64。每次测试 5 个平行试样,结果取平均值。

3 结果与讨论

3.1 ^1H NMR CPMG 序列质子横向弛豫测试结果

通过 ^1H NMR 横向磁化弛豫结果可以直接反映 HTPB 衬层试样的交联网络结构。一般而言,聚合物

交联密度越高,相应的横向弛豫时间 T_2 越短,质子横向弛豫曲线衰减的越快。对于高自由度的高分子链,质子横向弛豫缓慢,对应的横向弛豫时间 T_2 值较长。在远高于玻璃化转变温度 T_g 的条件下,交联聚合物中的链运动受到网络结节的限制, T_2 值的大小主要取决于链运动的各向异性,而链运动的各向异性受网络结之间的链长度控制。因而可以从 ^1H NMR 横向弛豫测试中获得关于网络结构的信息,交联链之间的链长越短,链运动的各向异性越高,对应的 T_2 越低。图 1 为不同老化时间下以及不同定应变条件下 HTPB 衬层试样的质子横向弛豫衰减曲线。

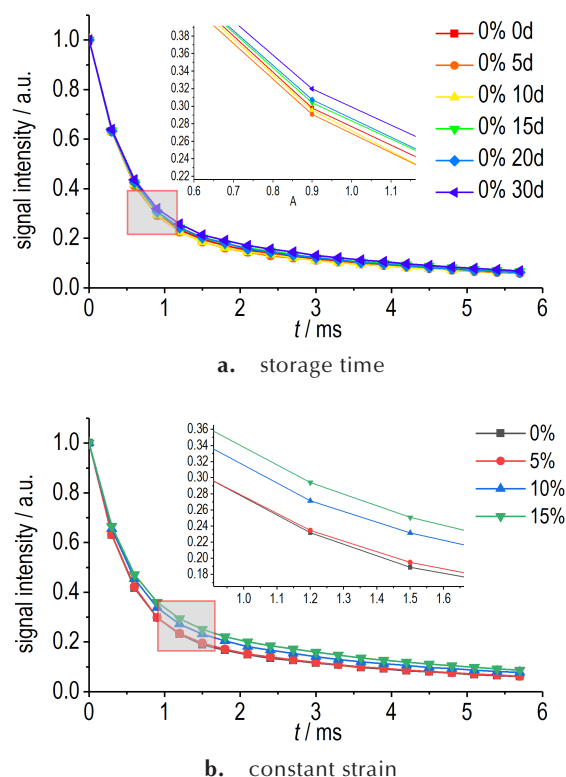


图 1 HTPB 衬层横向弛豫衰减曲线

Fig.1 Transverse relaxation decay curves of HTPB liner

由于不同定应变下,随着加速老化时间的增加,HTPB 衬层横向弛豫衰减曲线呈现相同的规律,因此,这里仅以 0% 定应变为例,如图 1a 所示。由图 1a 可以看出,随着贮存时间的增加,HTPB 衬层的横向弛豫衰减曲线呈现出先大幅下降后衰减幅度逐渐减小的趋势,这表明 HTPB 衬层试样在加速老化初期,交联密度先快速增加,加速老化中后期交联密度逐渐减小。由图 1b 可以看出,不同的定应变水平下 HTPB 衬层试样的横向弛豫衰减曲线的幅度不同。0% 定应变即无应变条件下 HTPB 衬层试样的横向弛豫衰减曲线下降幅

度最大,随着定应变水平的增加,曲线衰减的幅度依次减小,表明 HTPB 衬层试样的交联密度随着定应变水平的增加而降低。这与实际计算得出的交联密度结果(如 3.2 节所示)相同。

3.2 交联密度测试结果

分子内和分子间氢质子的偶极相互作用产生核磁共振的横向弛豫,当温度远远高于聚合物的玻璃化转变温度 T_g 时,聚合物网络中的这种偶极相互作用被认为是热分子运动的平均。由于聚合物单链中的氢质子被作为核磁共振测量的探针,于是可以用修正的单链模型(XLD 模型)^[18-19]来解释聚合物的横向弛豫。模型参数由质子横向弛豫曲线拟合得到。

$$M(t) = A \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{2} q M_{\text{rl}} \times t^2\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + A_0 \quad (1)$$

式中, $M(t)$ 为 t 时刻的横向弛豫值; A 为交联链部分信号占总信号的含量,%; T_2 为内部交联链部分和悬尾链部分信号的弛豫时间,ms; q 为极间作用,是高于玻璃化转变温度 T_g 的二阶矩与刚性晶格二阶矩间的比率因子; M_{rl} 为刚性晶格分子内的偶极矩, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; qM_{rl} 为两极相互作用的二阶矩的平均残留部分, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; B 为悬尾链部分信号占总信号的比例,%; A_0 无实际物理意义。

Gotlib 等^[20]通过研究提出,在玻璃化转变温度 T_g 上,交联点之间的平均分子质量 M_c 可以通过二阶矩间的比率因子 q 计算得出,如式(2)所示:

$$M_c = \frac{3cM_{\text{ru}}}{5n\sqrt{q}} \quad (2)$$

式中, c 为 Kuhn 链段的主链键数; M_{ru} 为重复单元的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; n 为重复单元内的主链键数。

根据交联密度的计算表达式^[21]:

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{A\rho}{M_c} \quad (3)$$

式中, A 的取值由式(1)得到; ρ 为样品的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

结合式(1)、(2)、(3),可得材料的交联密度计算表达式为:

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{5\rho n\sqrt{q}}{3cM_{\text{ru}}} \quad (4)$$

图 2 为运用 ^1H NMR CPMG 序列测试计算得到的 HTPB 衬层材料在不同定应变水平下随贮存老化时间的变化曲线。

从图 2 可以看出,相同贮存时间下,随着定应变水平的增加,HTPB 衬层的交联密度呈现下降趋势,这主

要是因为在应力作用下,HTPB 衬层的分子链由蜷缩状态展开,分子链重新取向排列,分子链的部分物理缠结发生解离等,交联链间的链长增大,在受力方向上有更多的取向选择,同时高应变条件下会对 HTPB 衬层造成一定程度的破坏,因而导致 HTPB 衬层的交联密度随着定应变水平的增加而降低。

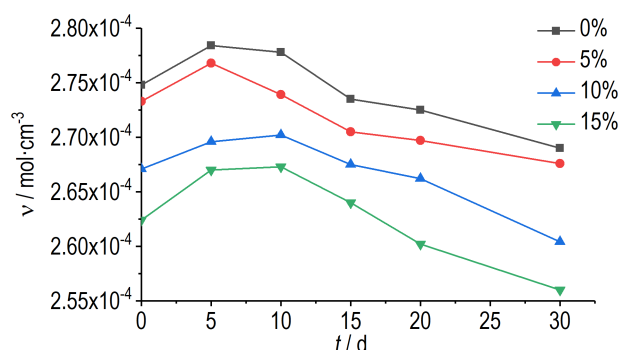


图 2 不同定应变水平下 HTPB 衬层交联密度随贮存老化时间的变化曲线

Fig.2 Changing curves of cross-linking density of HTPB liner with storage aging time at different constant strain levels

同时,随着老化时间的延长,不同定应变水平下 HTPB 衬层的交联密度均呈现先上升后下降趋势,且定应变水平由 0% 增加到 15%,交联密度下降的最大幅度分别为 3.38%、3.32%、3.63%、4.23%,交联密度的下降幅度呈增大趋势。分析认为,定应变贮存老化过程中,HTPB 衬层的后固化作用导致在老化起始阶段交联密度有一定程度的上升,同时定应变水平越高,交联密度的上升到最高值的时间越长,这是由于高应变条件下显著降低了 HTPB 衬层的物理交联,分子链间的长度被拉长,需要更多的老化时间达到后固化的效果。定应变贮存老化存在应力松弛过程,随着老化时间的延长,HTPB 衬层发生应力松弛,衬层受到的应力水平逐渐减弱,定应变对 HTPB 衬层交联密度的影响逐渐减小,此时氧化交联造成的交联密度上升和降解断链造成的交联密度下降交替作用,另外在贮存老化的后期,过交联作用也会使 HTPB 衬层的交联密度下降,根据试验结果可以得出,贮存老化过程中,HTPB 衬层主要以降解断链为主,因而交联密度随贮存时间呈现下降的趋势。

4 模型建立与求解

定应变加速老化过程中 HTPB 衬层的交联密度变化是物理拉伸和化学交联共同作用的结果,因而可以将定应变条件下 HTPB 衬层交联密度的老化模型表示为:

$$\nu_{\text{NMR}}(\varepsilon, t) = \nu_p(\varepsilon, t) + \nu_c(\varepsilon, t) \quad (5)$$

式中, $\nu_p(\varepsilon, t)$ 为定应变拉伸造成的交联密度变化, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\nu_c(\varepsilon, t)$ 为化学交联引起的交联密度变化, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$; ε 为施加的定应变, %; t 为贮存老化时间, d。

由于在贮存老化过程中存在应力松弛, 且经历后固化作用之后, HTPB 衬层交联密度近似成线性下降, 因而 $\nu_p(\varepsilon, t)$ 和 $\nu_c(\varepsilon, t)$ 可以表示为以下形式:

$$\nu_p(\varepsilon, t) = \nu_{p0}(\varepsilon) \exp(-t/\tau(\varepsilon)) \quad (6)$$

$$\nu_c(\varepsilon, t) = \nu_{ini} - k(\varepsilon)t \quad (7)$$

式中, $\tau(\varepsilon)$ 为不同定应变水平下的松弛时间, d; ν_{ini} 为不同定应变条件下的初始交联密度值, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$;

$k(\varepsilon)$ 为不同定应变条件下的老化反应速率常数, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; $\nu_{p0}(\varepsilon)$ 为待求参数, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

由于受到应力松弛的作用, 贮存老化过程中定应变引起的物理拉伸作用实际上是累积产生的, 对式(6)进行积分可得:

$$\nu_p(\varepsilon, t) = \nu_{p0}(\varepsilon) \tau(\varepsilon) [1 - \exp(-t/\tau(\varepsilon))] \quad (8)$$

结合式(7)、(8), 得到定应变条件下 HTPB 衬层的交联密度老化模型为:

$$\nu_{\text{NMR}}(\varepsilon, t) = \nu_{p0}(\varepsilon) \tau(\varepsilon) [1 - \exp(-t/\tau(\varepsilon))] + \nu_{ini} - k(\varepsilon)t \quad (9)$$

将 3.2 节中不同定应变条件下 HTPB 衬层交联密度的老化结果通过最小二乘法拟合, 得到式(9)中各参数的结果, 如表 1 所示。

表 1 交联密度老化模型参数拟合结果

Table 1 Parameter fitting results of cross linking density aging model

constant strain / %	$\nu_{p0}(\varepsilon) / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	$\tau(\varepsilon) / \text{d}$	$k(\varepsilon) / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	$\nu_{ini} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	R
0	0.03785×10^{-4}	1.57	0.004035×10^{-4}	2.748×10^{-4}	0.9543
5	0.4028×10^{-4}	0.1036	0.003608×10^{-4}	2.733×10^{-4}	0.9107
10	0.01571×10^{-4}	7.35	0.006005×10^{-4}	2.671×10^{-4}	0.9866
15	0.02965×10^{-4}	3.455	0.005691×10^{-4}	2.624×10^{-4}	0.9758

Note: R is the correlation coefficient.

从拟合结果可以看出, 不同定应变水平下, 模型拟合的相关系数均大于 0.9000, 除了 5% 定应变外, 其余定应变水平下的模型拟合相关系数均大于 0.9500, 表明建立的老化模型可以较为准确地描述 HTPB 衬层交联密度的变化。

图 3 为拟合参数随定应变的变化曲线, 曲线中各拟合参数作无量纲化处理, 这里只对拟合参数随定应变的变化幅度进行比较。

由图 3 可以看出, 老化反应速率常数 $k(\varepsilon)$ 随定应变的增加有小幅度的上升, 但是改变量很小, 基本可以忽略定应变对老化反应速率常数的影响。根据

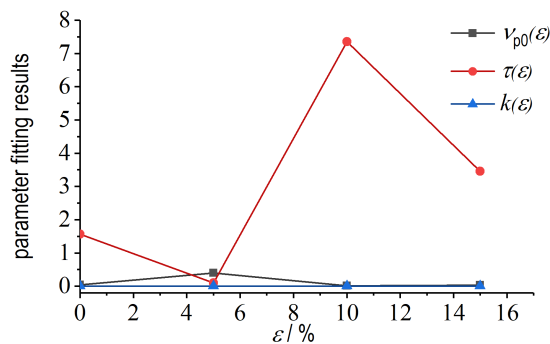


图 3 老化模型拟合参数随定应变变化曲线

Fig. 3 Changing curves of fitting parameters of aging model with constant strain

Arrhenius 方程^[22], 老化反应速率常数与试验温度有关, 本研究只对 HTPB 衬层试样在 70 °C 条件下进行了加速老化试验, 试验温度的单一性导致对老化反应速率常数的探讨很有限, 另外也无法对材料的时温等效特性进行描述, 后续的研究应更多考虑不同试验温度下老化反应速率常数随定应变的变化关系以及 HTPB 衬层的时温等效规律等方面问题。

从 $\tau(\varepsilon)$ 的参数拟合结果和变化曲线可以得出, 不同定应变对松弛时间 $\tau(\varepsilon)$ 有较大的影响, 定应变在 5% 以下时, 松弛时间的变化较小, 这主要是因为在小幅度的应变作用下, HTPB 衬层的网链结构的改变量不大, 分子链的结构特点与零应变时相差较小。当定应变大于 10% 时, 松弛时间有较大幅度的上升, 除了应变拉伸作用会大幅度改变网链结构外, 较大应变水平下, HTPB 衬层的结构可能会出现损伤, 这也是影响松弛时间的原因。因而为了保证 HTPB 衬层在贮存一段时间后仍具有良好的力学性能, 在实际贮存中应严格控制 HTPB 衬层受到应力水平在 5% 以下。

4 结论

对 HTPB 衬层进行了不同定应变条件下的加速老

化试验,通过低场¹H NMR CPMG序列测试得到了质子横向弛豫衰减曲线,获得了老化过程中HTPB衬层交联密度的变化规律,建立了不同定应变条件下HTPB衬层的交联密度老化模型,并对模型参数的变化规律和影响因素进行了分析。具体结论如下:

(1)随着定应变水平的增加,HTPB衬层质子横向弛豫衰减曲线的下降幅度减小,表明交联密度随着定应变的增加而降低。

(2)相同定应变下,HTPB衬层交联密度随着老化时间的延长先增大后降低;相同老化时间下,HTPB衬层的交联密度随着定应变的增大而减小,且定应变越大,交联密度下降越明显。

(3)定应变的存在对HTPB衬层的老化反应速率常数没有明显的影响,但是会显著影响贮存过程中HTPB衬层的应力松弛时间,定应变在0~5%,应力松弛时间变化较小,10%和15%的定应变下应力松弛时间大幅度增加,因而在实际贮存中应保证HTPB衬层所受的应力水平在0~5%。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994: 410-417.
- [2] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014: 436-442.
- [3] 李绍雄, 朱吕民. 聚氨酯树脂[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992: 354-365.
- [4] CELINA M. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, 98(12): 2419-2429.
- [5] HELALY F M, DARWICH W M, ABD EL-GHFFAR M A. Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, 64(2): 251-257.
- [6] 王作龄. 橡胶的交联密度与测定方法[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25(4): 41-46.
- [7] 芦明, 宋永莱, 袁其凤, 等. 弹性体交联密度测定仪的改进及其应用[J]. 含能材料, 1999, 7(4): 141-144.
- [8] 王芳芳, 常海, 张林军, 等. 交联密度测试方法及其在火炸药中应用的研究进展[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 8-15.
- [9] GENNES P G D. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 55(2): 572-579.
- [10] KUHN W, PEREGI E, FEI Z, et al. Network dynamics of cross-linked polymers-crosslinking, filler and aging characterized by NMR parameters [J]. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 1991, 33(1): 217-223.
- [11] KUHN W, BARTH P, HAFNER S, et al. Material properties imaging of cross-linked polymers by NMR [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(20): 5773-5779.
- [12] 江纪锋, 顾勤, 孙林, 朱长进. 低场核磁共振表征交联橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(11): 688-692.
- [13] HOWSE S, PORTER C, MENGISTU T, et al. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, part 1: peroxide vulcanization [J]. *Polymer Testing*, 2018, 70: 263-274.
- [14] 康莹, 陈智群, 陈曼, 等. 复合固体推进剂长贮中HTPB胶微结构损伤研究[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 519-522+527.
- [15] 国防科学工业委员会. QJ 916-85: 固体发动机燃烧室内绝热、衬层材料拉伸试验方法[S]. 北京: 中国航天集团公司708所, 1985.
- [16] 张兴高. HTPB推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2009.
- [17] 田俊良, 朱祖念, 杜建科. 复合材料壳体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(4): 34-37.
- [18] SIMON G, BIRNSTIEL A, SCHIMMEL K H. Network characterization of end-linked poly(dimethyl siloxane) by ¹H NMR spin-spin relaxation [J]. *Polymer Bulletin*, 1989, 21(2): 235-241.
- [19] ZHAO Fei, BI Wei-na, ZHAO Shu-gao. Influence of crosslink density on mechanical properties of natural rubber vulcanizates [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B Physics*, 2011, 50: 1460-1469.
- [20] GOTLIB Y Y, LIFSHITZ M I, SHEBELEV V A, et al. The influence of the chemical crosslink network on the spin-spin relax-

- ation of crosslinked and swelling polymer systems[J]. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1976, 18(10): 2630-2636.
- [21] 高鹏飞, 褚琳琳, 杨翼, 等. 三种测量橡胶交联密度的核磁共振方法比较[J]. *波谱学杂志*, 2017, 34(04): 408-420.
- GAO Peng-fei, CHU Lin-lin, YANG Yi, et al. Comparison of three NMR methods for measuring crosslink density of rubbers [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2017, 34(04): 408-420.
- [22] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. Arrhenius方法的局限性讨论[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 132-135.
- GAO Da-yuan, HE Bi, HE Song-wei, et al. Discussion on limitation of the Arrhenius methodology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 132-135.

Cross-linking Density Aging Model of HTPB Liner under the Accelerated Aging Condition with Constant Strain

DU Yong-qiang, ZHENG Jian, ZHI Jian-zhuang, ZHANG Xiao

(Shijiazhuang Campus, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: To study the change rule of transverse relaxation characteristics and cross-linking density of hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB) liner under the condition of constant strain storage aging, accelerated aging tests of HTPB liner at 0%, 5%, 10% and 15% constant strain levels were designed. The proton transverse relaxation decay curves of HTPB liner were measured by the low-field ^1H NMR CPMG sequence and the cross-linking density of HTPB liner was calculated and obtained based on the modified single chain model. The change rule of cross-linking density was analyzed. At the same time, a cross-linking density aging model considering physical stretching and chemical aging factors was established and the influence factors and changing rule of the parameters of aging model were studied. The results show that the cross-linking density of HTPB liner shows a trend of increasing firstly and then decreasing under the condition of constant strain storage aging. The existence of constant strain causes an increase of the stress relaxation time of HTPB liner, but it has no significant effect on the aging reaction rate constant of HTPB liner. The specific form of established cross-linking density aging model is $\nu_{\text{NMR}}(\varepsilon, t) = \nu_{p0}(\varepsilon) \tau(\varepsilon) [1 - \exp(-t/\tau(\varepsilon))] + \nu_{ini} - k(\varepsilon)t$. The correlation coefficient R is more than 0.9500 ($R > 0.9000$ at 5% constant strain) between the model and the experimental results, which can be used to describe the aging law of crosslink density of HTPB liner under constant strain conditions.

Key words: hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB) liner; constant strain; transverse relaxation characteristics; cross-linking density; aging model

CLC number: V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018262

(责编:张琪)