

doi: 10.7690/bgzdh.2022.02.009

HTPB 推进剂粘结体系的热氧老化及防护研究

赖帅光¹, 董可海¹, 孔令泽¹, 夏成², 肖云东¹

(1. 海军航空大学岸防兵学院, 山东 烟台 264001; 2. 武警海警总队某部, 海南 琼海 571400)

摘要: 针对海军战术导弹固体火箭发动机端羟基聚丁二烯(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)推进剂老化问题, 对 HTPB 推进剂粘结体系的老化及防护进行探讨。对丁羟聚氨酯热氧老化机理及影响因素进行介绍, 分别从物理防护与防老剂的化学防护 2 方面概述了 HTPB 推进剂粘结体系的防护。从老化实验、仪器分析及分子模拟 3 方面对老化及防护的研究方法进行了总结, 并对分子模拟技术在 HTPB 推进剂老化及防护研究的应用前景进行展望。该研究对未来 HTPB 推进剂的防老化及导弹贮存、使用性能的提高有一定指导意义。

关键词: HTPB 推进剂; 粘结体系; 丁羟聚氨酯; 热氧老化; 防老剂; 分子模拟

中图分类号: TJ760.4 **文献标志码:** A

Study on Thermal-oxidative Aging and Protection of HTPB Propellant Binder System

Lai Shuaiguang¹, Dong Kehai¹, Kong Lingze¹, Xia Cheng², Xiao Yundong¹

(1. College of Coast Defense, Naval Aviation University, Yantai 264001, China;

2. A Department of China Coast Guard, Qionghai 571400, China)

Abstract: Aiming at the aging problem of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant in solid rocket engine of naval tactical missile, the aging and protection of HTPB propellant binder system were discussed. The thermal-oxidative aging mechanism and influencing factors of HTPB polyurethane were introduced, and the protection of HTPB propellant binder system was summarized from 2 aspects: physical protection and chemical protection of antioxidant. The research methods of aging and protection were summarized from 3 aspects: aging experiment, instrumental analysis and molecular simulation, and the application prospect of molecular simulation technology in the aging and protection of HTPB propellant was prospected. This study has a certain guiding significance for the future anti-aging of HTPB propellant and the improvement of missile storage and use performance.

Keywords: HTPB propellant; binder system; HTPB polyurethane; thermal oxidative aging; antioxidant; molecular simulation

0 引言

随着航母等大型战舰的批量列装, 各型舰载导弹的战备值班也愈加趋于常态化, 相比于洞库的适宜贮存环境, 战备值班恶劣环境下固体推进剂的老化问题更为突出。推进剂粘结体系的老化是推进剂发生老化的主要原因之一。丁羟聚氨酯作为端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂的粘结体系, 其主要由高分子预聚物 HTPB 与固化剂二异氰酸酯固化交联而成^[1], 与其他高分子材料一样, 丁羟聚氨酯材料在使用与贮存过程中受热、氧等因素的作用会发生一系列物理化学变化, 从而导致 HTPB 推进剂使用性能下降, 影响固体火箭发动机的可靠性与安全性。研究如何延缓丁羟聚氨酯材料的老化对延长固体火箭发动机的寿命尤为重要^[2]。提高丁羟聚氨酯贮存性能、延缓其老化的方法有很多, 选用优质的防老剂便是当前改善丁羟聚氨酯贮存老化性能的重要技

术途径之一^[3-4]。

笔者从丁羟聚氨酯的热氧老化、老化防护措施与老化及防护的研究方法 3 方面对 HTPB 粘结体系的老化及防护问题进行了综述, 并对未来分子模拟在 HTPB 推进剂的老化及防护研究中的应用前景进行了展望。

1 丁羟聚氨酯的热氧老化研究

丁羟聚氨酯发生热氧老化主要指其化学结构上的薄弱点 C=C 双键及 α -H 等受到热、氧等因素的作用后, 发生断键与氧化等化学变化。老化引起的一系列化学变化, 进一步影响推进剂的宏观力学性能, 最后都体现为 HTPB 推进剂的物理性能下降。

1.1 热氧老化机理

Bolland^[5]最早研究了主链含有不饱和双键的酯类化合物的氧化现象, 提出了自由基链锁自催化的

收稿日期: 2021-10-09; 修回日期: 2021-11-28

基金项目: 武器装备预先研究项目基金(51328050101)

作者简介: 赖帅光(1996—), 男, 河南人, 从事固体火箭发动机使用工程研究。E-mail: 949433990@qq.com。

反应机理，从动力学的角度证明了热氧化过程遵循自由基链锁机理并且伴随自催化反应特征。

研究发现^[6-8]，丁羟聚氨酯材料在老化过程中发生的性能变化，主要由 2 种微观化学反应引起：一是氧在热的作用下攻击丁羟聚氨酯网链中的叔碳原子，形成自由基而产生断链；二是丁羟聚氨酯网链之间的交联反应，包括自由基链锁反应中产生的活性自由基如过氧自由基与烷氧自由基等之间的交联以及 C=C 双键被氧化形成的活性自由基之间的交联。丁羟聚氨酯发生降解断链与氧化交联的过程^[4,8]如图 1 所示。

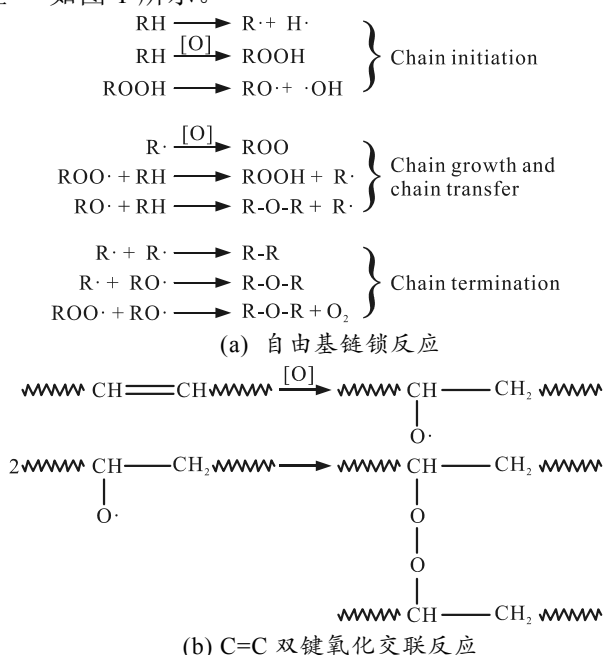


图 1 丁羟聚氨酯的老化机理

链引发阶段，丁羟聚氨酯链 RH 直接裂解产生新的自由基 R 与 H，或被氧化形成氢的过氧化物从而分解为自由基 RO 与 OH。起始自由基形成后，后续链增长与转移等一系列链锁反应就会快速进行，最终自由基间的相互结合即为链的终止阶段；至此，丁羟聚氨酯链便完成了通过自由基的反应导致的降解与交联老化，同时 C=C 被氧化形成的活性自由基之间也会进一步发生交联老化。

1.2 热氧老化的影响因素

1.2.1 温度与氧浓度

氧化老化总是伴随热老化同时发生，在高温作用下，丁羟聚氨酯材料会发生降解断链与氧化脱氢等一系列化学反应，氧化老化主要指其中的化学结构薄弱部位如 C=C 键与 α-H 等被氧所攻击而发生的氧化反应^[9]。氧浓度增大聚合物结构薄弱部位在

单位时间内受到氧攻击的概率也随之升高，加速了氧化老化进程。温度对丁羟聚氨酯热氧老化的影响主要体现在老化速率上。首先，在热氧老化过程中，发生分子链的断裂必须达到相应部位所需断键解离自由能标准，由于不同键位的活性存在差异，断键需达到的解离自由能标准也不同，温度升高则分子链运动能力变强，更容易发生断链与交联反应；其次，温度越高，氧气的扩散速率越大，氧气更容易进入丁羟聚氨酯聚合物结构中，加快丁羟聚氨酯的热氧老化反应^[10]。

Zhang Y 等^[11]采用热分解-气相色谱-质谱联用(Py-GC/MS)和热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)在 250~700 °C 范围内对丁羟聚氨酯材料的热老化产物进行分析。通过对分解产物的分析表明，聚氨酯热分解产物的分布与热分解温度有很大关系。Celina 等^[12]将化学发光法(chemiluminescence method, CL)用作一种状态监测技术，监测丁羟聚氨酯弹性体在 50~110 °C 范围内的热老化过程，发现随着温度的升高老化速率也随之加快，并结合加速老化试验结果进行了寿命预估。

Judge 等^[13]研究了 HTPB 推进剂加速老化的动力学过程及老化机理，在长期老化的情况下丁羟聚氨酯粘结体系的主要老化方式为氧化交联，计算得出在室温条件下，粘结剂的氧化反应活化能为 71~74 kJ/mol，并且推进剂的组分与环境温度、湿度等都会对活化能大小产生影响。Coquillat 等^[14-15]分 2 部分对丁羟聚氨酯的热氧老化问题进行了研究：1) 主要研究温度、氧气浓度与样品的厚度对材料老化程度的影响；2) 利用这些实验数据加上化学滴定获得的一些额外数据，建立一个热氧老化预测模型。

1.2.2 丁羟聚氨酯结构

由于丁羟聚氨酯结构中不同组分的热稳定性以及解离难易程度的差异，不同的丁羟聚氨酯链段聚合方式以及固化剂的种类、含量也会在一定程度上影响丁羟聚氨酯热氧老化稳定性。

Coutinho 等^[16]通过对几种丁羟聚氨酯材料的热老化研究，发现丁羟聚氨酯的软段聚丁二烯部分对热老化的影响占主导作用，软链段部分聚丁二烯的含量增加则材料抗热老化能力变强，同时添加不同的固化剂也会使丁羟聚氨酯的热稳定性有所差异。Nagle 等^[17]利用加速老化实验与红外光谱法研究了丁羟聚氨酯的热氧老化问题，发现氧化老化主要出现在硬链段 HTPB 部分而软链段二异氰酸酯部分则

变化很小,与乙烯基异构体相比,聚丁二烯的反式异构体更容易被降解。

Villar 等^[18]通过加速老化实验研究了丁羟聚氨酯 HTPB-IPDI 在 NCO/OH 配比 (1.0 和 0.85) 下的热老化性能。研究发现,增加氨基甲酸酯的含量可加速 HTPB-IPDI 的老化进程,从化学与力学性能变化可以发现氧化交联仍是 HTPB-IPDI 粘结体系发生热老化的主导因素,由此可见氧老化总是伴随着热老化同时发生。Herrera 等^[19]研究了 2 种丁羟聚氨酯的热老化过程,采用在线监测与脱机分析的方法对热老化产物进行分析,结果发现基于聚醚和聚酯链段的 TPU 的降解行为和产物分布不同。

1.2.3 其他添加物

除温度、氧含量与丁羟聚氨酯结构对丁羟聚氨酯的耐热氧老化性能有影响外,其他用于改善丁羟聚氨酯热氧老化性能的添加物也是不可忽略的因素之一。Wang Y 等^[20]将 THP 加入到丁羟聚氨酯 HTPB-IPDI 中,利用加和反应合成新的抗氧化型丁羟聚氨酯。通过对反应过程中-NCO 含量的监控来控制反应配比及其他反应条件,接着利用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 对反应的能量进行测量分析,结果表明新型丁羟聚氨酯的抗氧化能力有了较大提升。

木质纤维素是一种天然可再生资源,其密度低、韧性大且反应活性强,可被用作丁羟聚氨酯材料的增强助剂。Sarkar 等^[21]分别采用 DSC、TGA 与 IR 方法,对 2 种丁羟聚氨酯的热稳定性进行对比分析,结果表明添加木质纤维素的丁羟聚氨酯的热稳定性要优于具有同样 NCO/OH 比的普通丁羟聚氨酯,由此可以看出添加一定的助剂可能会提高丁羟聚氨酯的热稳定性。

综上所述:丁羟聚氨酯作为 HTPB 推进剂的粘结体系,近年来已有大量关于其热氧老化问题的研究。丁羟聚氨酯的热氧老化主要与自由基链式自催化反应有关,温度、氧浓度、自身结构及添加物等也都会影响热氧老化的速率。在关注丁羟聚氨酯热氧老化问题的同时,对老化防护问题的研究也很有必要,将从物理防护与化学防护 2 方面对丁羟聚氨酯的热氧老化防护方法进行介绍。

2 热氧老化的防护研究

热氧老化的防护方法可分为 2 大类:1) 物理防护法,如加入石蜡、晶形蜡等,通过生成保护膜来隔绝或减少制品与氧气的接触;2) 化学防护法,即

通过防老剂的化学反应来延缓丁羟聚氨酯热氧老化的进行^[22]。

2.1 表面处理物理防护

物理防护是指利用在丁羟聚氨酯表面涂覆功能性涂层的方法,阻止热、氧等与丁羟聚氨酯的直接接触,从而实现抗热氧老化的目的^[23]。在早期的研究中,常以表面涂覆防护蜡的方式进行防老化。邢冬华等^[24]利用防护蜡在高温时与橡胶相容而在低温下易析出的特性,在橡胶制品表面生成蜡保护膜,并通过试验证明了蜡保护膜的热氧防护功能。李玲丽^[25]进行了 EN65、EN60、H8 等几种防护蜡在天然橡胶 (natural rubber, NR) 中的防护性能研究。结果表明:几种防护蜡在用量达到 2 份时防护效果较好;防护蜡 H8 的用量为 1.5 份且与防老剂 4010NA、RD 并用时, NR 可获得优异的抗热氧老化性能。对于日常使用的丁羟聚氨酯制品,在表面涂覆防护蜡等具有特定性能的涂层可以起到一定的防护效果,但是当丁羟聚氨酯作为 HTPB 推进剂的粘结体系时,该方法有一定的局限性;因此,目前防老剂的化学防护仍是主要的 HTPB 推进剂粘结体系热氧老化防护方法^[26]。

2.2 防老剂化学防护

2.2.1 防老剂的防护作用机理研究

化学防老剂按防护机理大致可分为 3 大类^[27-28]:

1) 碳自由基捕捉型防老剂,但是该类防老剂可使用种类较少。

2) 过氧自由基捕捉型防老剂,也称主防老剂,通过解离得到活泼氢自由基,与自由基链锁反应的链增长阶段产生的过氧自由基等发生反应,生成氢过氧化物与醇等副产物,从而抑制链增长过程以达到减缓老化的目的。胺类与酚类防老剂是 2 类典型的主防老剂,特点是含有 O-H 或 N-H 官能团。

就聚丁二烯类而言,胺类防老剂的作用效果最好^[6]。如图 2 所示,以对苯二胺类防老剂为例,解释过氧自由基捕捉型防老剂的作用机理^[22]。

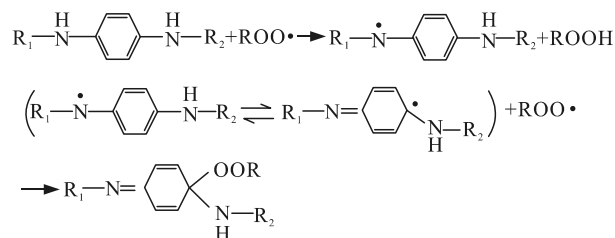


图 2 对苯二胺类防老剂作用机理

与 HTPB-TDI 相比,防老剂可通过 N-H 键解

离得到非常活跃的氢自由基，并优先传递给 HTPB-TDI 中的活性自由基，通过与 HTPB-TDI 中的 R 等发生竞争反应，在降低 HTPB-TDI 中活性自由基浓度的同时也减缓了自由基链锁反应的进行，从而起到降低 HTPB-TDI 热氧老化速率的作用^[28]。

3) 氢过氧化物分解型防老剂，也称辅防老剂，通过将氢过氧化物分解为非自由基的产物，从而抑制热氧老化链增长过程以达到热氧防护的目的。此类防老剂包括硫醇基苯并咪唑及其锌盐、亚磷酸脂等。该类防老剂在实际应用中很少单独使用，一般与主防老剂配合使用。

在此以苯并咪唑类防老剂为例解释氢过氧化物分解型防老剂的作用机理如图 3 所示。

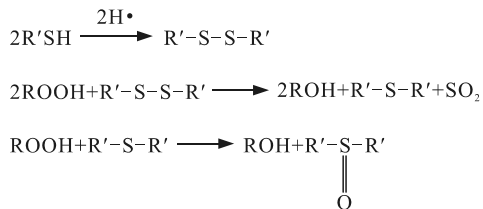


图 3 苯并咪唑类防老剂的作用机理

贺南昌^[6]表示，HTPB 推进剂的老化主要是受到热和氧的影响，氧化来源主要来自氧化剂分解放出的活性氧，活性氧攻击丁羟聚氨酯粘结体系的薄弱结构导致降解断链与氧化交联。通过加入防老剂能较大程度的消除氧化剂对老化的影响，并且就聚丁二烯类而言胺类防老剂效果最好。徐祥铭等^[29]通过加速老化实验证明，适当的防老剂对 HTPB 推进剂粘结体系的降解老化和交联老化都有明显的防止或减缓作用。在贮存老化过程中 HTPB 推进剂凝胶网络结构发生了变化，并且随着老化反应时间的延长，含防老剂 H 的推进剂凝胶发生氧化反应的相对变化率要小一些，对几种防老剂的作用效果进行对比，发现在防老剂 H， α -萘胺和二苯胺中防老剂 H 对 HTPB 推进剂的防护能力最强^[30-32]。

2.2.2 防老剂的协同效应

防老剂并用时所发挥的防护效果有时要大于单一防老剂效果的加和，这就是防老剂的协同效应。协同效应包括分子间与分子内 2 种^[33]：分子间协同效应指不同防老剂并用时所产生的协同效应，分子内协同效应指同一种防老剂拥有 2 种以上稳定机理，并用时发挥的协同效应。

贺南昌^[6]发现，就 HTPB 推进剂而言，胺类防老剂作用效果要好于酚类防老剂，防老剂 H 比 α -萘胺与二苯胺都有更好的防护能力，且几种防老剂

并用一般都有加和效应，复合防老剂能够更有效地抑制粘合剂老化。Chevalier 等^[34]研究了不同防老剂共同作用与单一防老剂作用对 HTPB 推进剂粘结体系老化性能的影响，并对不同组合防老剂的防护能力做了排序。李扬等^[35]利用热重分析-差示热分析法以防老剂 1010、防老剂 1076 等 5 种防老剂为基础，分别研究了二元、三元及四元防老剂对 HTPB 推进剂粘结体系的作用效果，结果表明：多元防老剂的抗热氧老化以及提高力学性能的能力大都优于一元防老剂，尤其是由受阻酚类与亚磷酸酯类所制备的新型二元防老剂改善更为明显。

综上所述：热氧防护方法主要分为表面处理物理防护与化学防老剂防护 2 大类。对于 HTPB 推进剂粘结体系热氧老化的防护，化学防老剂防护方法使用更多效果更好，具有较好的应用前景。防老剂的防护机理主要是通过捕捉过氧自由基与分解过氧化物等方法来抑制热氧老化。防老剂的并用有时还会产生协同效应；因此，防老剂并用也是提升防老剂防护效果的一个有效途径。

3 老化及防护研究方法

3.1 实验方法

丁羟聚氨酯的老化实验可分为自然老化实验与人工加速老化实验^[36]。

自然老化实验是对材料真实老化状态最好的复现，但是存在试验周期长、环境条件固定，无法对多种因素进行分离研究等问题。在 HTPB 推进剂老化研究方面，美国已有“全面老化和监测计划”“长期寿命分析计划”和“寿命预估技术计划”等，这些计划的实现都需要很长周期以及大量经费保障。

另一种自然加速老化实验是目前 HTPB 推进剂进行老化机理研究及寿命预估最常用的方法。该方法研究周期短、经费需求小并且可以模拟出研究所需老化环境。Mowery 等^[37]在 80 °C 高温加速老化试验基础上，利用核磁共振波谱法(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)对丁羟聚氨酯材料进行了热老化实验研究，测定了不同时间热老化样品与弛豫时间作为核磁共振测量温度的函数。每次测量的响应由松弛时间与老化时间进行最佳拟合线性函数计算。结果表明，固体样品对热老化的敏感性明显低于溶胀样品。许兵朝等^[38]通过 80 °C 条件下的加速老化实验也得出结论，少量防老剂的加入可抑制 HTPB 推进剂粘结体系的老化，从而起到延寿的作用。

3.2 实验室仪器分析法

3.2.1 红外光谱分析技术

红外光谱(infrared spectroscopy, IR)分析指利用红外光谱对物质分子进行分析的过程。将含有不同波长的红外光射线照射到物质分子上,某些特定波长光会被吸收形成分子的红外光谱。Nagle 等^[17,21]分别在高温加速老化实验基础上,通过 IR 分析发现氧化老化主要出现在硬链段 HTPB 部分且添加木质素的丁羟聚氨酯的热稳定性更高。李旭昌等^[39]也通过对未老化、老化 3 周及老化 7 周的丁羟聚氨酯弹性体红外光谱图进行分析,认为老化初期存在后固化反应,老化中期存在着降解断链与氧化交联的竞争,但在老化后期主要以氧化交联为主。

3.2.2 热重分析技术

热重分析技术(thermogravimetric analysis, TGA)是指在程序控制温度下测量物质质量与温度关系的一种技术。利用热重分析技术,可得到在不同温度下的丁羟聚氨酯材料由于反应所导致的质量变化。Zhang Y 等^[11,40]利用 TGA 分析了热老化过程中丁羟聚氨酯的热降解曲线随扩链剂浓度的变化规律以及老化产物与温度的关系。热重分析表明,降解过程可分为 2 步失重,在 200~350 °C 范围内,热老化分解反应首先发生在硬链段二异氰酸酯部分,丁羟聚氨酯在空气中的加速老化使其抗拉强度随时间降低。同时,对不同温度下的丁羟聚氨酯老化产物进行对比发现,随着温度的改变产物也有一定的变化。

3.2.3 差热分析技术

差热分析技术(differential scanning calorimetry, DSC)是一种重要的热分析手段,广泛用于测定材料在发生化学反应时的特征温度和吸收放出的热量。Wang Y 等^[20-21]利用 DSC 结合高温加速老化实验证明了 THP 与木质素等添加物可以提高丁羟聚氨酯弹性体的热氧稳定性。Fuente 等^[41]通过差示扫描量热法分析了以丁羟聚氨酯弹性体为聚合物基质的高能复合材料的热老化行为,通过对 DSC 测定的玻璃化转变温度参数与力学性能参数如杨氏模量变化对比验证了 2 种方法的相关性。结果表明,通过 DSC 可以用少量样品和简单的方法来评估复合固体推进剂的实际状态。

3.2.4 核磁共振波谱分析技术

核磁共振波谱法(NMR)是用于研究原子核对

射辐射吸收的技术,可对各种有机和无机物的成分、结构进行定性分析,有时亦可进行定量分析。Harris 等^[42]通过用 O¹⁷ 标记丁羟聚氨酯 HTPB-IPDI 观察其氧化老化,NMR 实验图谱表明,降解产物的分布对温度依赖性较小,但存在化学和动态的不均匀性。在热氧老化过程中产生的三氟乙酸酐(trifluoroacetic anhydride, TFAA)和羟基官能团之间实现了衍生化作用,从而导致在聚合物丁羟聚氨酯上形成了三氟酯基,Skutnik 等^[43]在 TFAA 与丁羟聚氨酯弹性体的老化反应基础上,通过三氟酯基的 NMR 来推测 OH 的浓度变化,以此来对丁羟聚氨酯的氧老化进程进行监测。证明该方法可作为一种新颖的状态监测方法,用于检测一些难以分析的化学变化。

除上述几种方法外,在进行 HTPB 推进剂的老化研究时,对于机理的分析特别是涉及到产物的分析时电子能谱分析技术、凝胶渗透色谱分析技术、气相色谱分析技术也较为常用。在进行 HTPB 推进剂基体老化后的物理性能分析时,X 射线衍射能谱分析、动态热机械分析、扫描电镜分析等都是常用技术。

3.3 分子模拟方法

近年来,分子模拟作为一种有价值的理论工具,已经被用来预测不同材料在不同尺度上的动力学与量子力学性质。目前对于老化与防护的研究用到的分子模拟方法主要有分子动力学模拟、量子力学模拟及蒙特卡洛模拟等。

3.3.1 分子动力学模拟

分子动力学模拟(molecular dynamics, MD)主要是通过预测体系中相互作用粒子随时间的演化,来计算体系与时间、温度有关的性能^[44]。一般情况下,利用分子动力学模拟计算体系的内聚能密度(cohesive energy density, CED)、扩散系数(diffusion, D)、溶解度参数(δ)与结合能(energy, E)等,通过对相容性与界面吸附能的分析来研究丁羟聚氨酯的老化问题。

焦东明等^[45-46]研究了键合剂对推进剂中 HTPB 粘结剂与铝粉等固体填料之间的界面吸附能与力学性能,对比得出键合剂对材料的界面吸附能力大小顺序为:TAZ > TEA > MAPO·HAC > MAPO > HX-752,而且通过对氧化剂分解气体 O₂ 与 H₂O 在键合剂的膜层扩散模拟来分析键合剂对 HTPB 推进剂粘结体系老化的影响,最终得出:加入键合剂可

以增大界面吸附能与体系弹性系数, 并且改善 HTPB 推进剂贮存稳定性。李红霞等^[47-48]首先构建了 HTPB-IPDI 结构分子模型, 然后利用分子动力学模拟方法分析了增塑剂在丁羟聚氨酯体系中的相容性与扩散性, 并结合 HTPB 推进剂粘结试件加速老化实验结果, 得出增塑剂 DOS 与 HTPB-IPDI 相容性较好, 最后分析认为增塑剂以“跳跃”形式在丁羟聚氨酯体系高分子链段运动所产生的运动间隙发生迁移, 温度越高则增塑剂活性越强、活动空间越大, 因而迁移性越强。通过对比分子模拟与老化试验结果一致也可得出分子模拟相比于试验计算增塑剂迁移扩散更有优势。李强国等^[49]通过分子模拟计算发现, 相比于防老剂 D、防老剂 4020 与 NR 橡胶的相容性好、结合能大且迁移性弱, 表明防老剂在机体的稳定性越好越能更好的发挥防护作用。

3.3.2 量子力学模拟

量子力学模拟 (quantum mechanics, QM) 基于电子非定域化, 其核心求解多粒子体系的薛定谔方程, 从而确定与体系相关的能量和性质 (分子的结构与性质、反应的机理、过渡态和活化能垒等)^[50]。

武文明等^[51]利用量子力学模拟方法计算了 HTPB-TDI 网络模型的键解离自由能, 结果表明与 CH₂ 基团相连的 C-O 键解离自由能最小, 推测在老化过程中此处更易发生断裂分解, HTPB-TDI 中的烯丙基伯羟基相连 C-H 键解离自由能要弱于其他 C-H 键与 N-H 键, 推测此处更易受到过氧自由基攻击发生脱氢反应。通过搜索老化过程的氧化反应过渡态来判断反应难易程度, 老化过程中存在几种氧化交联反应, 其活化能都小于 HTPB-TDI 链段降解断链所需能量, 说明氧化交联反应是 HTPB 推进剂发生老化的主要原因。罗开强^[52]根据橡胶热氧老化的自由基机理以及防老剂自由氢转移的防护机理, 采用 QM 模拟计算了 SBR 分子链中 C-H 键和防老剂 MC 中 N-H 键解离自由能, 防老剂的 N-H 键解离自由能小于 SBR 分子链的 C-H 键解离自由能, 可优先与体系中的氧气与过氧化物等发生反应发挥防护作用。

3.3.3 蒙特卡洛模拟

蒙特卡洛模拟 (monte carlo, MC) 是一种基于统计学原理和概率进行随机抽样的方法, 即对粒子产生的随机数进行模拟, 分析粒子的微观态和平衡粒子分布, 从而计算体系的宏观性能^[53], 该方法多用于多孔材料和气体分离膜等方面的吸附和分离研

究。郑玮^[22]分别选用 BR 与 NR 这 2 种常用橡胶, 在一系列几何优化与分子动力学平衡计算的基础上, 通过 MC 模拟计算了防老剂 4020、防老剂 A 等多种防老剂各自作用下的高分子橡胶聚合物模拟体系的 O₂ 渗透系数, 渗透系数越小说明体系的阻氧能力越强, 同时也就减小了氧化老化的概率。蒙特卡洛模拟结果可作为聚合物材料的抗氧化能力以及防老剂防护能力判断的一个依据。

综上所述: 丁羟聚氨酯的老化及防护研究方法主要分为老化实验、实验仪器分析及分子模拟 3 大类。目前关于老化试验及实验仪器分析的研究已较为成熟, 该研究也更接近真实情况, 但试验法花费高、耗时长, 随着计算机技术的发展, 分子模拟技术也被逐渐应用到推进剂的老化研究中, 将是今后推进剂老化及防护研究的一个重要途径。

4 结束语

目前国内外已对丁羟聚氨酯热氧老化机理及抗氧化措施进行了一系列的研究。研究发现丁羟聚氨酯的热氧老化除与温度及氧浓度有关外, 还受自身结构及添加物的影响; 化学防老剂防护方法相比于物理防护方法使用更多也更为有效, 是今后丁羟聚氨酯热氧老化防护问题进一步研究的重点。在老化与防护问题的研究上, 加速老化实验与实验仪器分析是最为常用且效果较好的研究方法; 然而, 实验法通常存在耗时长、花费高且对于一些微观机理难以深入研究等问题, 随着计算机技术的发展, 分子模拟技术可在一定程度上弥补这些问题并为实验提供微观解释和依据, 在 HTPB 推进剂粘结体系老化及防护的研究上具有较好前景。

参考文献:

- [1] 康静宜. 聚氨酯材料老化机理及老化结构性能关系的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [2] HELALY F M, DARWICH W M, ELGHAFFAR 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.
- [3] CELINA M C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(12): 2419-2429.
- [4] 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.
- [5] BOLLAND J L. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials I. The thermal oxidation of ethyl linoleate[J]. *Proceedings of The Royal Society A*,

- 1946, 186(1005): 218-236.
- [6] 贺南昌. 复合固体推进剂的化学老化[J]. 固体火箭技术, 1991(3): 71-77.
- [7] 张景春, 陈少杰, 景全斌. 丁羟胶片的老化研究[J]. 固体火箭技术, 1994(1): 63-67.
- [8] 杜仕国, 秦浩, 闫军, 等. HTPB 推进剂老化机理的分子模拟[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 291-294.
- [9] CELINA M C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(12): 2419-2429.
- [10] LU X, CHEN X, WANG Y S, et al. Molecular dynamics simulation of gas transport in amorphous polyisoprene[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(10): 2523-2530.
- [11] ZHANG Y, XIA Z, HUANG H, et al. Thermal degradation of polyurethane based on IPDI[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 84(1): 89-94.
- [12] CELINA M, TRUJILLO A B, GILLEN K T, et al. Chemiluminescence as a condition monitoring method for thermal aging and lifetime prediction of an HTPB elastomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2365-2374.
- [13] JUDGE M D. An Investigation of Composite Propellant Accelerated Ageing Mechanisms and Kinetics[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 28(3): 114-119.
- [14] COQUILLAT M, VERDU J, COLIN X, et al. Thermal oxidation of polybutadiene. Part I-Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(7): 1326-1333.
- [15] COQUILLAT M, VERDU J, COLIN X, et al. Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(7): 1334-1342.
- [16] COUTINHO F M B, DELPECH M C, ALVES T L, et al. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxy-terminated polybutadiene and different diisocyanates[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(1): 19-27.
- [17] NAGLE D J, CELINA M, RINTOUL L, et al. Infrared micro spectroscopic study of the thermo-oxidative degradation of hydroxy-terminated polybutadiene/isophorone diisocyanate polyurethane rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8): 1446-1454.
- [18] VILLAR L D, CICAGLIONI T, DINIZ M F, et al. Thermal aging of HTPB/IPDI-based polyurethane as a function of NCO/OH ratio[J]. *Materials Research*, 2011, 14(3): 372-375.
- [19] HERRERA M, MATUSCHEK G, KETTRUP A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI[J]. *Polymer Degradation & Stability* 2002, 78(2): 323-331.
- [20] WANG Y, ZENG X, LI H, et al. Synthesis and Thermo-Oxidative Aging Resistance of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Bound 2, 2-Thiolis (4-methyl-6-tert-butylphenol)[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51: 1006-1013.
- [21] SARKAR S, ADHIKARI B. Thermal stability of lignin-hydroxy-terminated polybutadiene copolyurethanes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73: 169-175.
- [22] 郑玮. 顺丁橡胶的热氧老化机理及天然橡胶/稀土防老剂体系的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [23] 董前年, 章于川, 张芬红, 等. 纳米氯化硅的表面处理及其在丁腈橡胶中应用[J]. *功能材料*, 2007, 38(A09): 3609-3613.
- [24] 邢冬华, 王晓庆. 新型防护蜡在胎侧配方中的耐天候老化试验研究[J]. *中国橡胶*, 2014, 30(20): 43-44.
- [25] 李玲丽, 郑刚. 天然橡胶耐臭氧性能研究[J]. *中国橡胶*, 2019, 35(6): 46-49.
- [26] ZHENG W, WANG S Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2001, 49(11): 5165-5170.
- [27] 化学工业部合成材料老化研究所. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 320-322.
- [28] FERRADINO, ANTHONY G. Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications[J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2003, 76(3): 694-718.
- [29] 徐祥铭, 郑滨生, 陈光明, 等. 防老剂对改进固体推进剂包复层老化性能的作用[J]. *推进技术*, 1984(1): 56-62.
- [30] 王春华, 贺南昌. 丁羟推进剂老化性能研究——几种防老剂对丁羟推进剂老化性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 1989(1): 99-110.
- [31] 王春华, 翁武军, 彭网大, 等. HTPB 热稳定性研究[J]. *推进技术*, 1998 (2): 92-95.
- [32] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. HTPB 推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性[J]. *推进技术*, 2000(2): 84-87.
- [33] 曹树东. 聚烯烃中主·辅抗氧剂的协同效应[J]. *塑料助剂*, 2002, 5(5):32-32.
- [34] CHEVALIER S, PERUT C, BILLON L, et al. Antioxidant Selection Methodology for Hydroxy-Terminated Polybutadiene[C]//Proc. of the 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1994.
- [35] 李杨, 王德充, 刘凤香, 等. 复合型防老剂在低顺式聚丁二烯橡胶中的应用[J]. *合成橡胶工业*, 1995(1): 32-33.