

## 长贮过程中发动机 HTPB 推进剂老化机理分析\*

郭宇<sup>1,2,3</sup>, 申志彬<sup>1,2</sup>, 李海阳<sup>1,2</sup>, 张漩<sup>3</sup>, 李志杰<sup>3</sup>

(1. 国防科技大学 空天科学学院, 湖南长沙 410073; 2. 空天任务智能规划与仿真湖南省重点实验室, 湖南长沙 410073; 3. 中国航天科工集团公司六院四十一所, 内蒙古呼和浩特 010010)

**摘要:**为揭示固体推进剂在长期贮存过程中的老化机理,解剖了自然贮存19年贴壁浇注的端羟基聚丁二烯橡胶推进剂装药发动机,沿着药柱径向不同位置进行了取样,并采用扫描电镜、能量色散X射线光谱仪、红外吸收光谱、交联密度等多种手段对这些样品进行了测试分析。研究发现:贴壁浇注发动机药柱不同位置推进剂的老化程度不尽相同,越靠近非金属壳体位置,推进剂的老化程度越严重。进一步深入分析表明:除了丁羟胶中双键的氧化断链和端羟基的缩合等影响推进剂老化,铝粉氧化产生的铝离子会催化丁羟胶双键与氯气或水发生加成反应生成C=Cl双键和仲醇,而铝离子迁移和分布的不均匀会引起药柱老化的不均匀性。研究结果对推进剂配方设计和防老化措施的研究具有重要意义。

**关键词:**固体发动机;端羟基聚丁二烯橡胶;固体推进剂;长期贮存;老化机理

**中图分类号:**V435 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2023)01-095-07

## Investigation on the aging mechanism of HTPB propellant in SRM long-term storage

GUO Yu<sup>1,2,3</sup>, SHEN Zhibin<sup>1,2</sup>, LI Haiyang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xuan<sup>3</sup>, LI Zhijie<sup>3</sup>

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Hunan Key Laboratory of Intelligent Planning and Simulation for Aerospace Missions, Changsha 410073, China;

3. The 41st Institute of the Sixth Academy of CASIC, Huhhot 010010, China)

**Abstract:** In order to reveal the aging mechanism of solid propellant grain during the long-term storage, a HTPB (hydroxyl-terminated polybutadiene) propellant rocket motor which was moulded by casting and stored naturally for 19 years was dissected. Samples were taken along the radial position of the propellant grains, and were tested and analyzed by means of SEM (scanning electron microscope), EDX (energy dispersive X-ray spectrometer), infrared absorption spectroscopy and cross-linking density. Results show that the aging degree of propellant is not the same at different positions of grain. The closer the position is to the non-metallic case, the more serious the aging degree of propellant is. Further analysis shows that, in addition to the effects of C=C double bond oxidation chain breaking and condensation of —OH on propellant aging, Al<sup>3+</sup> ions produced by the oxidation of Al powder catalyzes the addition reaction of HTPB's C=C double bond with Cl<sub>2</sub> or water to form C=Cl double bond and secondary alcohol, and the uneven migration and distribution of aluminum ions will cause the uneven aging of grain. The research results are of great significance to the improvement of propellant aging performance and the research of anti-aging measures.

**Keywords:** solid rocket motor; hydroxyl-terminated polybutadiene; solid propellant; long-term storage; aging mechanics

丁羟推进剂是端羟基聚丁二烯橡胶(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)为基体的一种高固体填料复合材料,以其优良的力学性能、较高的能量水平和低廉的成本,已经成为固体火箭发动机(以下简称发动机)的主流装药<sup>[1]</sup>。在发动机贮存、运输和使用过程中,药柱要经受各种外界环境载荷以及材料本身内在因素的影响,会使推进剂产生化学和物理变化,如黏合剂老化

中发生的后固化、氧化交联和高聚物的断链,以及某些化学组分和元素(如增塑剂、催化剂等小分子)在浓度和相对溶解度不同界面两侧发生组分迁移等。这些因素单独或共同作用将降低推进剂的力学性能,使其发生不可逆的性能劣化,甚至破坏药柱结构<sup>[2-6]</sup>。

张兴高等<sup>[7-8]</sup>研究了热加速条件下推进剂的老化性能,发现在热加速老化过程中 HTPB 推进

\* 收稿日期:2020-12-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11872372)

作者简介:郭宇(1975—),男,内蒙古呼和浩特人,博士研究生,E-mail:inner\_mongolian@163.com;

申志彬(通信作者),男,河南鹤壁人,副教授,博士,硕士生导师,E-mail:zb\_shen@yeah.net

剂老化主要来自固化体系的氧化交联。李旭昌等<sup>[9]</sup>和王鑫等<sup>[10]</sup>测试了老化过程中 HTPB 推进剂的宏观力学性能和微观化学结构变化,并通过两者的对比分析,认为推进剂老化过程中受氧化断链和交联 2 种微观化学反应控制。任宁莉等<sup>[11]</sup>利用光致正电子湮灭分析方法 (photon induced positron annihilation, PIPA) 对 HTPB 推进剂加速老化过程中的微观变化进行了研究,从分子链断裂和氧化交联反应等角度建立了 PIPA 分析结果与推进剂宏观力学性能之间的关系。周东谟<sup>[12]</sup>研究了 HTPB 推进剂在定应变高温贮存条件下力学性能、凝胶含量、填料或基体界面黏结性能等变化规律。魏小琴等<sup>[13]</sup>利用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了 HTPB 推进剂的 80 °C 老化机理,认为该推进剂老化初期主要涉及固化体系的氧化交联,后期则是固化体系的降解断链。王昕远等<sup>[14]</sup>、刘家铭等<sup>[15]</sup>和刘新国等<sup>[16]</sup>从红外光谱等角度研究了 HTPB 推进剂 70 °C 条件下的老化机理,认为推进剂加速试样中存在的主要老化机理是消耗—OH 与 C—O 的后固化反应以及会导致  $\text{NH}^{+4}$  含量降低的氧化交联反应。以上研究主要以各种表征方法对不同加速老化周期的 HTPB 推进剂试件进行对比分析,揭示了 HTPB 推进剂中氧化交联和降解断链的老化机理,并建立了微观表征参数与宏观力学性能的相关关系。

上述诸多研究成果对于理解和表达药柱老化有重要指导意义。由于研究对象采用的是标准试件,老化依靠提高贮存温度来加速实现,推进剂试样加速老化试验与药柱自然贮存中的老化条件不完全一致:

1) 推进剂试样与药柱中推进剂的边界条件不一致,不能反映材料自身老化产物、相邻材料等对其老化的影响。

2) 推进剂是多组分材料,老化反应比较复杂,不同老化温度时副反应类型及比重不相同,加速老化机理的一致性难以严格保证。

因此,以自然贮存发动机的推进剂为对象进行测试和分析是研究药柱老化机理最可信的方法。为此,本文从自然贮存发动机药柱上典型部位获取多组推进剂试样,进行多种理化测试,分析推进剂在发动机长期贮存中各种表征参数的变化,以及各组之间差异的原因,揭示该过程的老化机理。

## 1 推进剂样品及来源

为了便于比对分析,推进剂老化机理研究的

样本母体尽量相同。研究所使用的 HTPB 样品配方相同,原材料来源和生产工艺一致,配方主要成分见表 1。

表 1 丁羟推进剂配方组成

Tab.1 Recipe of HTPB propellant

组分	HTPB + 固化剂	AP	Al	助剂
质量分数	7.9	69.5	18.5	4.1

推进剂样品的来源有 2 种,分 3 类:

1) 自然贮存 19 年、肉厚 500 mm 发动机进行解剖,药柱从星孔到壳体方向在多个典型位置获取推进剂样品。

2) 与 1) 中推进剂同配方,生产期在 1 月内的推进剂方坯。

3) 2) 中推进剂标准试样 60°加速老化 1 月后的样品。

各试样及其相关信息见图 1 和表 2。



图 1 发动机药柱取样试样

Fig.1 Samples of grain of solid rocket motor

表 2 药柱老化机理分析中的新、老样品

Tab.2 New and old propellant sample in aging mechanical analysis

对象	样品来源或取样位置
1 号	新产品推进剂(1 月内)
2 号	60 °C 加速 30 d 推进剂(与 1 号同母体)
3 号	药柱星孔表面处推进剂
4 号	星孔表面向药柱内肉厚 40 mm 处推进剂
5 号	星孔表面向药柱内 200 mm 肉厚处推进剂
6 号	星孔表面向药柱内 250 mm 肉厚处推进剂
7 号	星孔表面向药柱内 300 mm 肉厚处推进剂
8 号	药柱最外侧,靠近衬层位置处推进剂

## 2 形貌、元素测试与分析

### 2.1 形貌、元素分布测量方法和试验数据

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)具有图像清晰、直观的特点,是材料表面研究中最常用的表征方法之一。推进剂 SEM 测试前样品需要进行喷金处理,以增强样品表面导电性,避免测试过程中样品表面放电。测试时用导电胶带将样品牢固地粘贴在铝片上,即对其表面形貌进行观察,图 2 为典型样品的 SEM 观察图片。

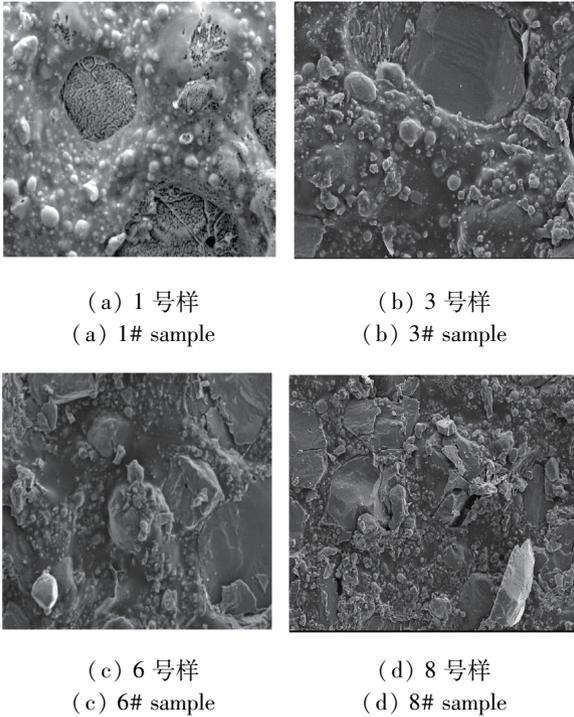


图 2 不同样品的 80 倍 SEM 图片

Fig.2 80 times SEM picture of different propellant sample

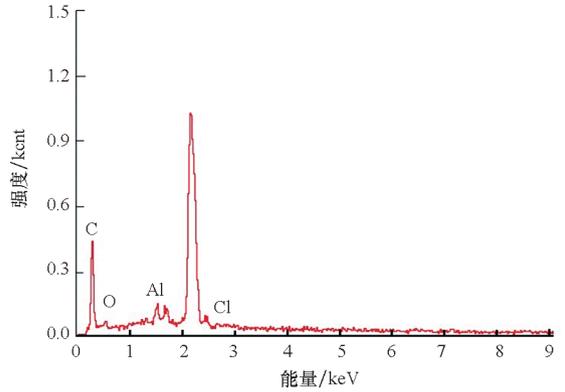
通过形貌及周边区域的元素组成分析,研究老化过程中材料的微细观结构变化。通过元素分析研究材料各区域的元素增长或减小情况,借以推断材料的老化机理,特别是小分子的迁移程度与反应程度,具体采用能量色散 X 射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)进行定量分析。由于 EDX 定量测试结果受多种因素的影响,为了反映 HTPB 推进剂老化过程中以及不同老化样品的微弱差异,除尽量保证样本原始母体的一致性外,还要确保测试条件尽量一致,本文 EDX 测试中采用同操作人员同时制备,并在尽可能短的时间内由同一检测人员完成测试。

图 3 为不同样品的 EDX 测试结果(纵坐标强度为测试收到的 X 射线标准单位信号计数(千个数),记为 kilo counts, 简称为 kent)。将橡胶体系不同区域的各种元素谱线分解成各个单独的成分

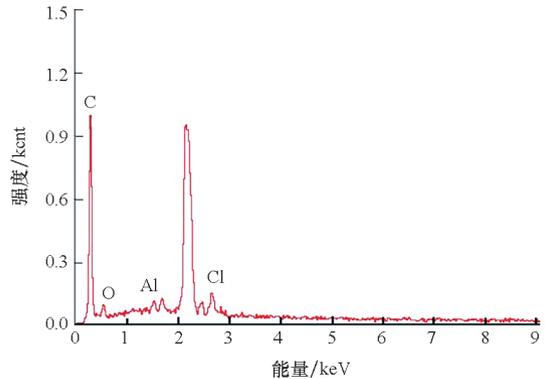
并分别测定其强度,进而得出各元素的质量分数,并且绘制二维元素分布图,表 3 为典型样品的元素测定结果。

### 2.2 形貌和元素分布测量结果分析

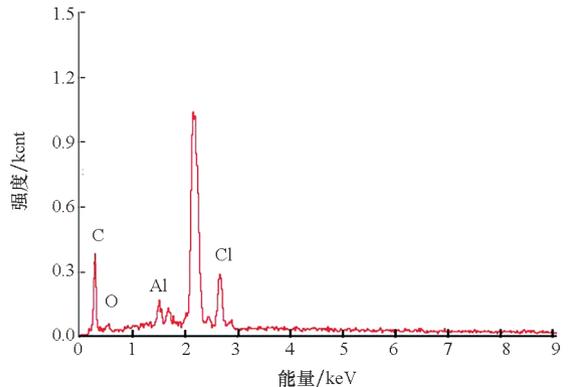
1 号样品,由图 2(a)扫描电镜图可发现,该样品中橡胶基体相和填充相界面结合良好,无明显的微裂缝和缺陷。对基体相区域进行元素分析,由 EDX 能谱图(见图 3(a))和元素质量分数(见表 3)可知:去掉金元素峰(这是镀金时留在被测试表面的,无法清除),该区域主要元素为碳(C)元



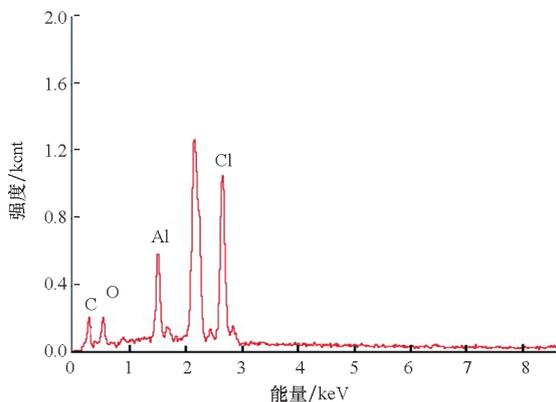
(a) 1 号样  
(a) 1# sample



(b) 3 号样  
(b) 3# sample



(c) 6 号样  
(c) 6# sample



(d) 8 号样  
(d) 8# sample

图 3 不同样品的 EDX 图片

Fig. 3 EDX picture of different propellant sample

表 3 不同样本元素测定结果

Tab. 3 Element measuring result of different samples %

试件编号	C	O	Al	Cl
1	87.56	8.52	0.95	2.97
3	82.33	7.37	3.34	6.96
6	73.70	6.15	7.22	12.97
8	58.21	12.78	12.26	16.76

素,铝(Al)、氯(Cl)、氧(O)元素质量分数极小。这说明在未老化样品中,铝粉没有发生反应、高氯酸铵(ammonium perchlorate, AP)也没有发生分解,其产物铝离子、氯气与氯离子基本上没有迁移,也没有对基体橡胶相产生影响。

3号样品,由图2(b)扫描电镜图可发现,该样品基体相和填充相界面结合存在明显的微裂缝。由EDX能谱图(见图3(b))可发现,在该部分中,虽然C元素依然占大部分(79.33%),但是Al元素和Cl元素开始增多,Cl甚至达到10%左右。这说明高氯酸铵的分解产物氯气已经在该区域有所渗透。而Al元素的存在必定是铝离子的迁移造成的,铝粉一定发生了氧化反应,被氧化成了铝离子。与此同时,铝离子的迁移能力远低于氯气,也低于氯离子,所以Al元素迁移慢于Cl,在该区域的Al元素质量分数明显低于Cl。

6号样品,由图2(a)~(c)的SEM图可看出:与1号和3号样品相比,6号样品界面微裂缝更多,微裂纹的尺度更大。这种微裂缝的产生反映贮存过程削弱了高氯酸铵与橡胶基体界面的结合力,致使界面容易破坏,制样时容易出现裂纹,比靠近药柱星孔位置老化程度严重。同时,由

EDX图(见图3(c))与元素数据(见表3)可知,该样品中Al元素和Cl元素的质量分数比药柱星孔表面(3号样品)明显增加,这说明这两种元素浓度与老化程度有关,元素质量分数越大,老化程度越深。

8号样品,SEM图(见图2(d))中可以清晰地看到较大界面微裂缝,这说明基体橡胶老化严重,各组分的相界面部分已经剥离。另外,在EDX能谱图(见图3(d))中可发现,O元素、Al元素与Cl元素的质量分数均高于未老化的1号样品、药柱星孔表面的3号样品和药柱内部的6号样品元素质量分数,这说明氧化反应程度、各元素迁移量均大于上述3种样品,进一步证实了这些离子的浓度与老化程度密切相关。

总而言之,发动机药柱径向表现出明显的老化与迁移梯度,即越靠近壳体侧,氧质量分数越大、氧化越明显、铝离子、氯离子的浓度越高,原因如下:

1)由于壳体、绝热层等阻挡作用,越靠近壳体侧,水分子与其他气体分子(高氯酸铵分解产物)的逃逸速度越小,特别是在衬层或药柱界面处,迁移速度降低到药柱星孔处的50%左右,造成该处各种小分子和离子在此富集。

2)越靠近壳体侧,氧气越聚集导致基体橡胶氧化交联,交联引起橡胶体系的密度涨落,一方面交联部位自由体积降低,另一方面没有交联的地方自由体积将增大,这一变化使得铝离子、氯离子、气体分子的迁移与扩散变得更大,导致沿着药柱径向老化程度逐步增加,推进剂或衬层界面处橡胶基体老化最严重。

### 3 交联密度测试和分析

#### 3.1 测试方法和结果

交联密度就是交联聚合物里面交联键的多少,一般用网链分子量的大小来表示。交联密度越大,也就是单位体积内的交联键越多,交联程度更大。通过样品的密度变化及交联程度变化数据判断交联网络老化程度及老化机理。

鉴于水可以充当高氯酸铵的刻蚀剂,并且与丁羟橡胶有较好的亲和性,交联密度测试中选取水作为溶胀剂。当推进剂浸泡在水中时,水首先将高氯酸铵、铝盐等水溶性物质刻蚀掉,然后丁羟橡胶聚合物在水的作用下进行溶胀。由于交联点之间的分子链段仍然较长,具有一定的柔性,溶胀剂分子较容易渗透到高聚物内,引起三维网的伸展,使其体积膨胀,但交联点之间分子链的伸展却引起了其构象熵的降低,分子网进而产生弹性收缩力,

收缩分子网,阻止溶胀剂分子进入网内。当这 2 种相反的作用相互抵消时,体系就达到了溶胀平衡状态,聚合物的体积就不再变化。此时体系的吉布斯自由能为零。根据 Flory-Huggins 理论以及溶胀平衡方程式得出平衡溶胀方程可近似表示为:

$$\frac{\overline{M}_c}{\rho_2 V_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) = Q^{\frac{5}{3}}$$

式中:  $\overline{M}_c$ ——有效链的平均分子量;  $\rho_2$ ——丁羟橡胶的密度(单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $V_1$ ——溶剂即水的摩尔体积(单位为  $\text{cm}^3/\text{mol}$ );  $\chi_1$ ——水-丁羟橡胶的相互作用参数;  $Q$ ——溶胀度。

已知水的摩尔体积为  $18.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 水的密度为  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。通过平衡溶胀法测出各推进剂样品的交联密度( $\rho_2/\overline{M}_c$ ), 如表 4 所示。

表 4 不同样本交联密度测定结果

Tab. 4 Cross-linking density result of different samples

样品编号	溶胀度	$\overline{M}_c/$ (g/mol)	$(\rho_2/\overline{M}_c)/$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
1	0.56	84.08	0.011 656
2	0.67	113.37	0.008 644
3	0.69	119.07	0.008 231
4	0.70	121.96	0.008 036
5	0.70	121.96	0.008 036
6	0.73	131.29	0.007 464
7	0.81	155.54	0.006 301
8	0.87	175.22	0.005 593

### 3.2 推进剂交联密度结果分析

从表 4 可以看出,推进剂中的丁羟橡胶经过老化后有效链平均分子量逐渐增大,溶胀程度增加,而交联密度减小,且沿着药柱径向从内到外规律明显。这说明在推进剂老化过程中丁羟橡胶交联点之间的分子链在逐渐增长,但交联老化不占优势,更多的是双键的加成、双键的断链等。且越靠近壳体侧,氧化交联占比越不明显,而水分子与橡胶中不饱和双键加成反应越剧烈,产生的仲醇不仅降低了双键的质量分数,还提高了丁羟橡胶的极性和亲水性,使得橡胶溶胀度沿径向逐步提高。

## 4 化学结构变化表征和分析

### 4.1 化学结构表征测试方法及测试结果

利用红外光谱、拉曼光谱对样品的化学结构

变化进行表征分析,分析化学老化过程中的化学反应机理。红外光谱用于表征橡胶分子中的极性官能团如羟基的氧化程度与双键的变化<sup>[17]</sup>,拉曼光谱则主要表征苯环、双键的变化。

图 4 为不同样品的红外吸收光谱图,由图可看出:除吸收峰的强度涨落变化外,还产生了一些新的吸收峰,具体情况见图 5。

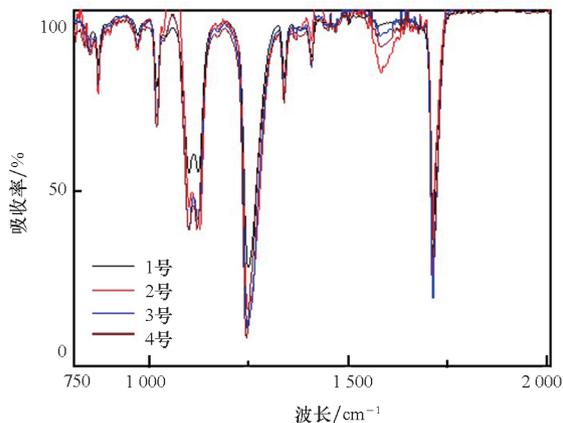
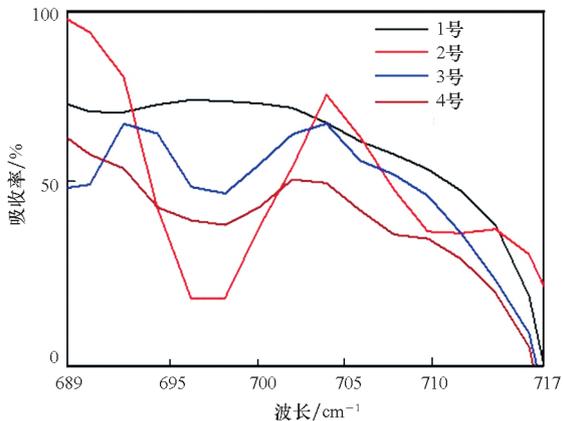


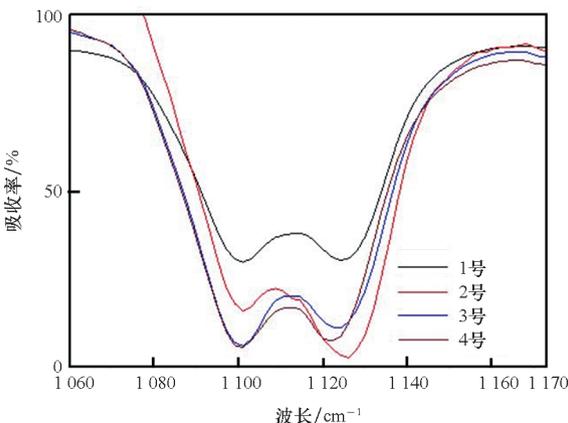
图 4 不同样品红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of different samples



(a)  $700 \text{ cm}^{-1}$  波峰附近红外吸收光谱

(a) Absorption spectrum near the peak of  $700 \text{ cm}^{-1}$



(b)  $1110 \text{ cm}^{-1}$  波峰附近红外吸收光谱

(b) Absorption spectrum near the peak of  $1110 \text{ cm}^{-1}$

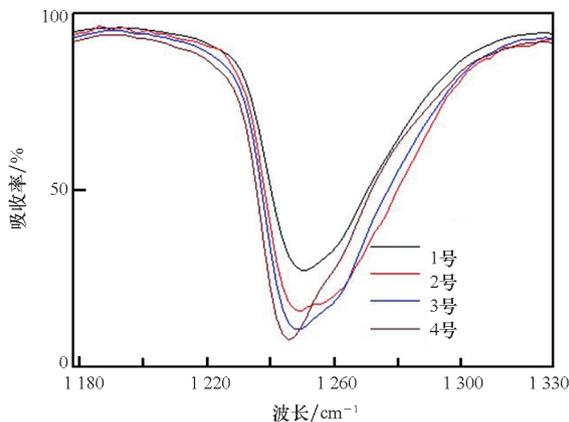
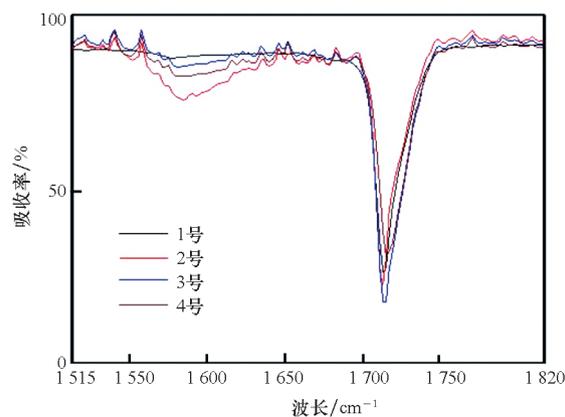
(c)  $1250\text{ cm}^{-1}$  波峰附近红外吸收光谱(c) Absorption spectrum near the peak of  $1250\text{ cm}^{-1}$ (d)  $1720\text{ cm}^{-1}$  波峰附近红外吸收光谱(d) Absorption spectrum near the peak of  $1720\text{ cm}^{-1}$ 

图 5 红外吸收光谱放大图

Fig. 5 Enlarged view of infrared absorption spectrum

## 4.2 化学结构表征测试结果分析

图 5(a) 中在  $700\text{ cm}^{-1}$  波峰附近为 C—Cl 的振动吸收光谱。可以看出, 老化前该处并无吸收峰, 老化后的 C—Cl 吸收非常明显, 这说明高氯酸铵的分解产物氯气参与了丁羟胶的老化反应, 即: 氯气主要与丁羟胶的不饱和双键发生了加成反应, 形成了 C—Cl 键。而且与其他样品相比, 加速老化样品的 C—Cl 振动吸收最强, 这是由于加速老化的温度比发动机实际储存温度高出许多, 使得高氯酸铵的分解速度大, 瞬间氯气浓度高, 与不饱和双键发生加成反应反应的速率也相应增大, 因此质量分数较大。

图 5(b) 中可以看出, 水分子在铝离子的催化下与不饱和双键发生加成反应形成了仲醇, 仲醇的产生增大了 C—O 的振动吸收峰 ( $1110\text{ cm}^{-1}$ )。

图 5(c) 为 C—O—C 的振动吸收峰 ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ), 随着老化程度的增加这一吸收峰逐步增大, 这说明丁羟橡胶内的羟基 (—OH) 进

一步发生醚化反应, 使得 C—O—C 的质量分数进一步增大。

图 5(d) 能看出, 样品都在  $1720\text{ cm}^{-1}$  (羰基的吸收峰) 处有强的吸收, 这说明, 无论是未老化样品, 还是老化样品, 均存在一定的羰基基团, 而且这一含量在老化过程中变化不明显。

与此同时对样品的拉曼吸收光谱进行了测试, 图 6 为 1 号和 4 号样品拉曼光谱吸收对比图 ( $1650\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 双键的振动吸收峰)。这说明样品老化前后的双键质量分数发生了变化, 老化使得丁羟橡胶的双键质量分数进一步减少, 这得归结于双键的降解与加成反应。

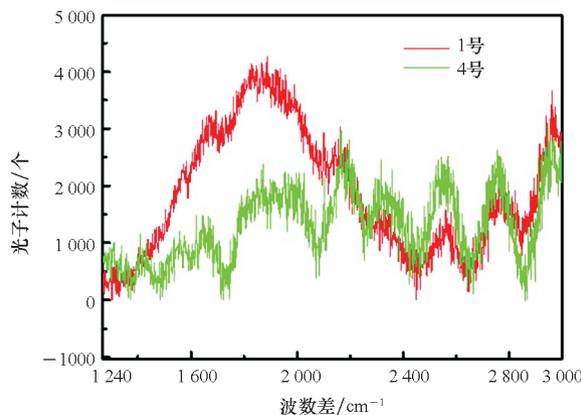


图 6 拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum picture

## 5 结论

经过对长期自然贮存发动机药柱不同位置丁羟推进剂的系统测试和深入分析, 得到如下结论:

1) 研究发现丁羟推进剂老化过程中铝离子和氯离子的迁移现象。丁羟推进剂中的过氯酸与铝粉氧化反应生成大量的铝离子, 氯元素则转化成氯离子, 这两类离子的迁移活动非常活跃, 在橡胶基体相中随处可见, 且两者的浓度沿着药柱径向由内到外逐步增加。

2) 测试发现贴壁浇注发动机丁羟推进剂药柱沿着径向老化程度加重的规律。这是由于在铝离子的催化下, 丁羟胶中的双键与游离状态的氯气、水分子发生湿热氧化反应, 使得 C—Cl 键与仲醇质量分数增大, 且由于铝离子、氧气及水分沿着药柱径向富集程度逐步加剧, 老化程度也逐步加重。

3) 丁羟推进剂交联成型时遗留大量双键, 这些双键在发动机贮存过程中发生进一步交联或者氧化, 双键的氧化则会使聚合物网络断链, 引起药柱力学性能下降。同时丁羟橡胶含有的大量端羟

基基团,这些极性的羟基基团容易受到氧化而变性成为醛基、羧基,甚至产生新的交联结构,使橡胶的韧性降低,表现为体系中 C—O—C 键质量分数明显增加甚至导致基体或填料界面产生开裂,这与前期加速老化时研究结论<sup>[7-12]</sup>一致。

## 参考文献 (References)

- [1] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2015.  
TAN H M. The chemistry and technology of solid rocket propellant [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015. (in Chinese)
- [2] THRASHER D I, HILDRETH J H. Structural service life estimate of a reduced smoke rocket motor [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1982, 19(6): 564-570.
- [3] FRANCIS E, THOMPSON R. Bond stress transducer design for solid propellant rocket motor[R]. AIAA 80-1278, 1981.
- [4] SLAUGHTER J, MUNSON W, BONNER C. The use of reclaimed solid rocket propellant in commercial explosive[R]. AIAA 95-3014, 1995.
- [5] FRANCIS E, FORD E. Solid propellant flaw ballistic structural analysis[C]//Proceedings of 20th Joint Propulsion Conference, 1984: 1292.
- [6] FEIGLEY R, JIN F, LORENZO J, et al. Monitoring of chemical degradation in propellants using AOTF spectrometer[C]//Proceedings of SPIE 5268, Chemical and Biological Standoff Detection, 2004, 5268: 96-103.
- [7] 张兴高, 张炜, 朱慧, 等. 固体推进剂贮存老化研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 232-237.  
ZHANG X G, ZHANG W, ZHU H, et al. Review on the aging of solid propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(2): 232-237. (in Chinese)
- [8] 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.  
ZHANG X G. Study on the aging properties and storage life prediction of HTPB propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009. (in Chinese)
- [9] 李旭昌, 焦剑, 姚军燕, 等. 丁羟聚氨酯弹性体的老化规律研究[J]. 西安工业大学学报, 2010, 30(3): 258-262.  
LI X C, JIAO J, YAO J Y, et al. Study on aging law of HTPB polyurethane elastomer [J]. Journal of Xi'an Technological University, 2010, 30(3): 258-262. (in Chinese)
- [10] 王鑫, 赵汝岩, 卢洪义, 等. HTPB 推进剂装药蠕变行为及影响因素[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 399-406.  
WANG X, ZHAO R Y, LU H Y, et al. Creep behavior and influence factors of HTPB propellant grain [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellant, 2021, 44(3): 399-406. (in Chinese)
- [11] 任宁莉, 赵新强, 邓凯, 等. HTPB 固体推进剂老化性能检测新方法[J]. 推进技术, 2011, 32(5): 728-731.  
REN N L, ZHAO X Q, DENG K, et al. A new method for detecting the aging property of HTPB solid propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 2011, 32(5): 728-731. (in Chinese)
- [12] 周东谟. 定应变下 HTPB 推进剂老化机理及发动机寿命预估研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.  
ZHOU D M. Aging mechanism of HTPB propellant under constant strain and life prediction of solid rocket motors [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016. (in Chinese)
- [13] 魏小琴, 杨万均, 罗天元, 等. X 射线光电子能谱在 HTPB 推进剂老化机理研究中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 52-57.  
WEI X Q, YANG W J, LUO T Y, et al. Application of X-ray photoelectron spectroscopy in investigating aging mechanism of HTPB propellant [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 52-57. (in Chinese)
- [14] 王昕远, 张亚俊, 隋欣, 等. 基于红外光谱的 HTPB 推进剂老化机理 [J]. 固体火箭技术, 2019, 42(4): 471-475.  
WANG X Y, ZHANG Y J, SUI X, et al. Aging mechanism of HTPB propellant based on infrared spectrum [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(4): 471-475. (in Chinese)
- [15] 刘家铭, 许进升, 陈雄, 等. 热老化改性双基推进剂拉伸力学性能及强度主曲线 [J]. 含能材料, 2021, 29(9): 819-826.  
LIU J M, XU J S, CHEN X, et al. Tensile mechanical properties and strength master curve of thermal aged CMDB propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(9): 819-826. (in Chinese)
- [16] 刘新国, 刘佩进, 王哲君. 低温动态加载下老化 HTPB 推进剂微观损伤研究 [J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 72-77.  
LIU X G, LIU P J, WANG Z J. Microscopic damage of aged HTPB propellant at low temperatures under dynamic loading [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(1): 72-77. (in Chinese)
- [17] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.  
WENG S F, XU Y Z. Fourier transform infrared spectroscopy analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. (in Chinese)