

丁羟包覆层老化宏微观特性相关性及 贮存寿命预估

李科¹, 郑坚^{*1}, 支建庄¹, 杜永强¹, 陈俊²

(1. 陆军工程大学 火炮工程系, 石家庄 050003; 2. 77611 部队, 拉萨 850000)

摘 要: 为了研究固体火箭发动机中丁羟包覆层的宏微观特性相关性并准确预估其材料的贮存寿命, 开展了 50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 温度下的加速老化试验, 建立了交联密度和最大延伸率的相关性函数关系, 并用对数模型、幂函数模型和指数模型研究了交联密度随贮存时间的变化规律。以交联密度为老化性能表征量, 选用修正 Arrhenius 法预估了试样的常温贮存寿命。结果表明, $\alpha=0.3$ 时的幂函数模型能够较好地描述丁羟包覆层交联密度的变化规律, 修正 Arrhenius 法求得的表现活化能与温度之间具有线性关系。分别以最大延伸率下降 50% 时的线性函数和二次多项式对应的交联密度值作为失效判据, 预估丁羟包覆层的在常温 298.15 K 下的贮存寿命为 17.38 年和 16.14 年, 结果与用最大延伸率预估的寿命具有很好的一致性, 且能够满足包覆层的老化性能要求。

关键词: 丁羟包覆层; 加速老化试验; 交联密度; 最大延伸率; 相关性; 修正 Arrhenius 方法; 寿命预估

中图分类号: V255.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3861(2019)05-1327-08

Correlation between macroscopic microscopic aging properties and lifetime prediction of hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

LI Ke¹, ZHENG Jian^{*1}, ZHI Jianzhuang¹, DU Yongqiang¹, CHEN Jun²

(1. Department of Artillery Engineering, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China;

2. 77611 Forces, Lhasa 850000, China)

Abstract: To study the correlation between the macroscopic and microscopic properties of the hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor in solid rocket motor, as well as accurately predict the storage life of the material, accelerated aging tests at 50℃, 60℃, 70℃ and 80℃ were carried out. The correlation functions about crosslink density and maximum elongation were built, and logarithmic model, power function model and exponential model were used to study how the crosslink density varied with storage time. The crosslink density was selected to describe the aging properties, and the modified Arrhenius method was chosen to predict the storage life of hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor under room temperature. The results show that the power function model with $\alpha=0.3$ can describe the variation law of crosslink density well. The apparent activation energy of the aging reaction obtained by modified Arrhenius method has a linear relationship with temperature. Taking the crosslink densities as the failure criterion, which are calculated by linear equation and quadratic polynomial respectively when the maximum elongation decrease of 50%, the estimated storage lifetime of the hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor at 298.15 K are 17.38 years and 16.14 years, identical to that when solved with the maximum elongation. Besides, the predicted lifetime can meet the aging performance requirements of the inhibitor.

Keywords: hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor; accelerated aging test; crosslink density; maximum elongation; correlation; modified Arrhenius method; lifetime prediction

收稿日期: 2018-04-08; 录用日期: 2018-06-05; 网络出版时间: 2018-06-25 14:23

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180622.001>

基金项目: 军内重点科研(ZS2015070132A12002)

通讯作者: 郑坚, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料的力学性能 E-mail: 763722187@qq.com

引用格式: 李科, 郑坚, 支建庄, 等. 丁羟包覆层老化宏微观特性相关性及其贮存寿命预估[J]. 复合材料学报, 2019, 36(5): 1327-1334.

LI Ke, ZHENG Jian, ZHI Jianzhuang, et al. Correlation between macroscopic microscopic aging properties and lifetime prediction of hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(5): 1327-1334 (in Chinese).

丁羟包覆层是在丁羟(端羟基聚丁二烯)橡胶基体中加入了耐烧蚀、耐磨损填料等功能填充剂的高分子复合材料^[1]。作为固体火箭发动机的推进剂与绝热层间的缓冲部分,丁羟包覆层必须保持良好的力学性能,才能有效缓解贮存和运输过程中的外界冲击^[2-3]。在贮存过程中,包覆层的材料会因辐射、应力及热氧等环境的作用而失效,从而导致火箭发动机的结构完整性遭到破坏,包覆层的性能是评估固体火箭发动机结构完整性的重要指标之一。研究包覆层的老化特性并准确预估其贮存寿命,可以避免装备提前退役的浪费和过度使用发生事故,具有重要的军事和工程意义^[4-5]。

目前,国内外常用 Arrhenius 方程和高温加速老化试验相结合的方法来研究材料的老化性能,建立材料特性随时间变化的模型,并外推其使用寿命^[6]。Celina 等^[7-9]利用高温老化试验数据求解 Arrhenius 方程,预估了某类推进剂的老化寿命。但是 Arrhenius 法将活化能看作不变量,没有考虑温度的影响,会使预估结果产生误差^[10]。为了降低误差,杜永强^[11-12]等用分段的老化模型来预估产品的老化寿命,陈海建^[13]用修正 Arrhenius 方程对丁羟推进剂进行了寿命预估,都取得了较好的效果。以上文献在研究材料的老化性能时,都是以强度、延伸率等宏观性能来表征材料的老化程度^[14],而以试样的微观性能参数来求解老化模型的研究还未见公开报道。

高分子材料的宏观力学性能与微观交联网络结构之间存在密切的关联,Zhang^[15]在试验中发现石墨烯修饰的丁羟黏合剂拉伸强度随交联密度的增大而增大。张兴高^[9]计算了丁羟推进剂的宏观性能之间的灰色关联度,指出影响丁羟推进剂老化宏观力学性能的主要微观参数为交联密度。核磁共振(NMR)法测交联密度具有方便、快捷及无损等优点^[16],若能用交联密度表征材料的老化程度,则能够很好地克服各老化阶段性能测试过程繁琐、耗时长和浪费试件等问题,可以为丁羟包覆层的寿命预估提供重要的理论指导。

本文对不同贮存温度下的丁羟包覆层进行高温加速老化试验、准静态拉伸试验和核磁共振试验,建立了交联密度与最大延伸率之间的相关性。用交联密度数据求解老化模型,预估丁羟包覆层的常温贮存寿命,并与最大延伸率预估的贮存寿命进行对比,验证以交联密度进行贮寿预估的准确性。

1 试验材料及方法

试验材料为西安国营 845 厂提供的同一批次的丁羟包覆层试样,按照标准 QJ 916—85^[17]中的 1 型哑铃件的形状和尺寸制成厚度为 2 mm 的标准件。

1.1 丁羟包覆层的加速老化试验

加速老化试验参考标准 GB/T 3512—2001^[18]中的相关方法,老化时间为 50 天。将标准试件分别自然悬挂于温度设定为 50℃ (323.15 K)、60℃ (333.15 K)、70℃ (343.15 K)和 80℃ (353.15 K)的 4 个上海沪粤明科学仪器有限公司生产的 DU288 型电热油浴恒温箱中,保持温度波动范围在±1℃以内,在恒温箱中放入干燥剂,维持湿度在 30%以下,并用温湿度计时刻监控湿度。取样间隔为 5 天,每次从各个温度的恒温箱中取出 10 个试件,其中 5 个试件用于最大延伸率测试,另 5 个试件用于交联密度测试。取样时尽量减小打开恒温箱的时间,避免箱内温度波动较大而影响性能测试效果。

1.2 丁羟包覆层的最大延伸率测试

每个老化阶段,从恒温箱中取出定量的试件,置于密闭的干燥器内自然冷却 24 h 后,再在 20℃ ±2℃ 温度下的实验室内,于美国 INSTRON 公司的 5982 型材料试验机上进行最大延伸率测试,测试的标准件和设备如图 1 所示。

测试过程参考标准 QJ 916—1985^[17],将试件垂直对称夹持于材料试验机的上下夹具上,设置设备的拉伸速率为 100 mm/min,拉伸试件直至断裂,并记录试验数据。每个温度下各个取样时间点测试 5 个试件,剔除异常数据后对有效数据取平均值,

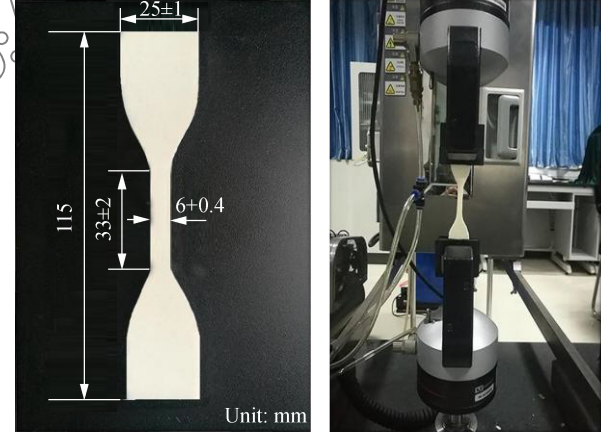


图 1 丁羟包覆层的拉伸测试标准件和设备
Fig. 1 Standard specimen and equipment of tensile test for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

用以求解老化模型。

1.3 丁羟包覆层的交联密度测试

本文采用核磁共振(NMR)法测试丁羟包覆层的交联密度,测试设备上海纽迈(NIU MAG)公司的VTMR20-010V-T核磁共振变温分析系统,如图2所示。



图2 丁羟包覆层的核磁测试样品和设备
Fig. 2 Specimen and equipment of NMR test for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

取老化标准件的中间部分,切成长8 mm、宽2 mm、厚2 mm的长条状试样置于与设备配套的试管中,在 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件下测试试样的交联密度。测试前,先用配套的标准油样校准设备,利用FID脉冲序列对标准油样进行采样,以配置设备参数;测试时,设置主频SF为28 MHz,用CPMG脉冲序列对老化试样进行核磁信号采样,选用手动方法测试丁羟包覆层的交联密度。每个试样测试10次,剔除异常数据后取平均值作为材料的交联密度。

1.4 试验结果及分析

丁羟包覆层老化过程的性能变化受诸多因素的影响,其微观网络结构受到热、氧等环境因素的作用,会发生不可逆的化学反应,主要包括高分子链的氧化交联和降解断链^[14, 19]。宏观力学性能参数中,拉伸强度和最大延伸率都可作为表征丁羟包覆层老化性能变化的指标。但丁羟包覆层的拉伸强度随时间先增大后减小,而最大延伸率单调递减,相比之下更适合用于描述包覆层的老化程度。材料的宏观力学性能变化是其微观网络结构改变的表现反映,在微观结构中,通常用交联密度来描述高分子的网络结构状态^[20],因此材料的老化程度也可以用交联密度来表征。丁羟包覆层的最大延伸率和交联密度随时间的变化曲线如图3所示。

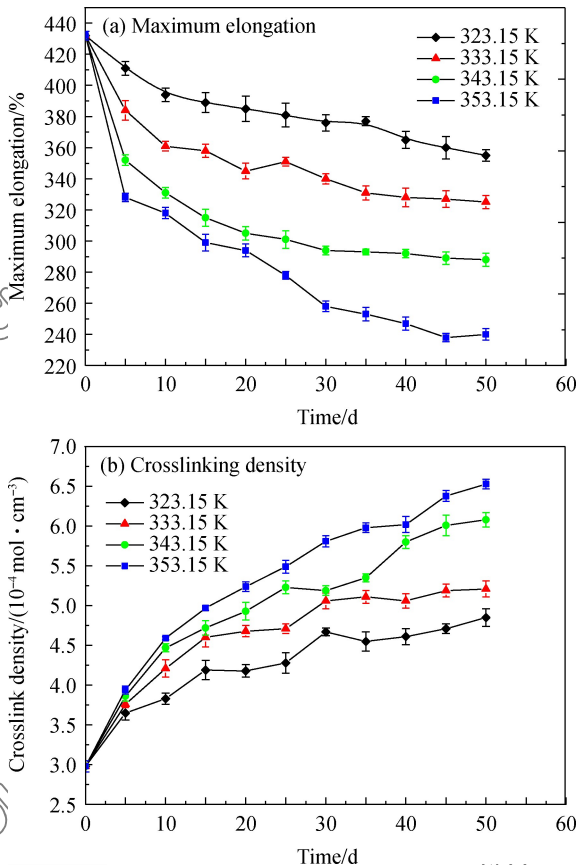


图3 丁羟包覆层的老化特性随时间变化曲线
Fig. 3 Variation curves of aging properties with time for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

可知,老化试样在4个老化温度下的最大延伸率随时间的减小趋势相同,交联密度增加的走势相似,说明这4种情况下的包覆层遵循相同的老化机制。此外,温度的增高明显提高了老化反应速率,这是由于高温条件加速了丁羟包覆层的老化进程。从曲线的整体变化趋势来看,最大延伸率明显下降,交联密度明显增加,主要是由于分子链的氧化交联和降解断链共同作用的结果。氧化交联反应使高分子链相互缠节,分子量增加,微观网络结构更加致密,交联密度增加;降解断链的作用效果与氧化交联相反,该反应使分子量降低,交联密度下降,丁羟包覆层的氧化交联和降解断链的反应机制如图4所示^[9]。

老化第一阶段(0~20天),主要为氧化交联作用使最大延伸率迅速下降,交联密度迅速增加;老化第二阶段(20~50天),主要老化反应为氧化交联和降解断链,且氧化反应略强于降解断链的作用,表现为最大延伸率缓慢降低和交联密度缓慢增加。

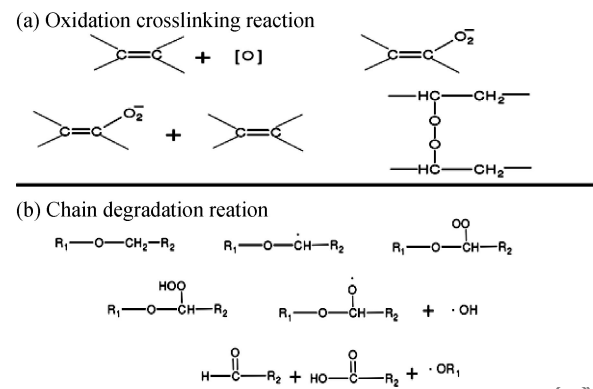


图 4 丁羟包覆层的老化机制

Fig. 4 Aging mechanism of hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

交联密度是描述丁羟包覆层微观网络结构的变量，其微观网络结构的变化必定会在宏观力学性能上有所体现。交联密度的增加主要是由于老化试样的氧化交联反应使分子链中碳碳双键断裂并形成单键，高分子链自身及分子链之间相互缠节，网络结构变得更加致密，在宏观上表现为交联密度的增加使聚合物变得脆而硬，延伸率下降。

2 丁羟包覆层的宏观力学特性与微观网络结构的相关性

目前，相关文献对材料性能的研究大都单纯地关注宏观力学效应或者微观化学结构变化过程^[21]，很少有报道将材料的宏微观性能联系起来，并将其应用于老化寿命的预估。

从图 3 可以看出，最大延伸率 ϵ_m 和交联密度 ν_e 分别可以看作是老化时间 t 的函数 $\epsilon_m = f(t)$ 和 $\nu_e = h(t)$ ，且两个函数都随时间单调变化，即函数的自变量和因变量存在着唯一的对应关系。若已知某老化状态下的最大延伸率 ϵ_m ，则可通过反函数 $t = f^{-1}(\epsilon_m)$ 求出对应的老化时间，再将 $t = f^{-1}(\epsilon_m)$ 代入函数 $\nu_e = h(t)$ 中，就可以求出宏观力学性能 ϵ_m 和微观交联网络结构参数 ν_e 之间的对应关系。

为了获取老化过程中丁羟包覆层的交联密度与最大延伸率的相关性函数，以 ϵ_m 为自变量，以 ν_e 为因变量，作宏微观关联性曲线，如图 5 所示。可以看出，丁羟包覆层的交联密度与最大延伸率有着很强的关联性，交联密度随最大延伸率的增大而明显变小。分别用线性最小二乘法和二次多项式回归分析的方法对测试数据拟合，结果如

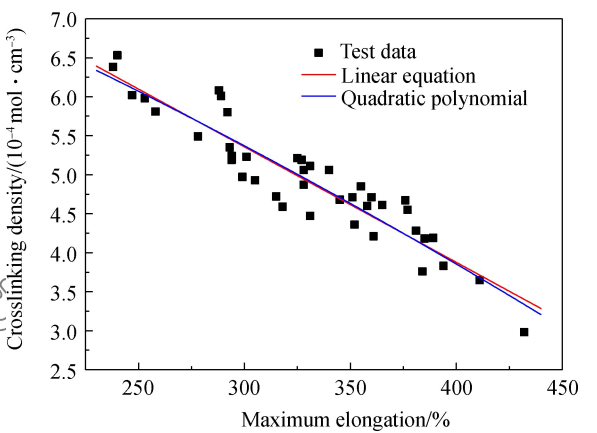


图 5 丁羟包覆层的交联密度与最大延伸率关系

Fig. 5 Correlation between crosslink density and maximum elongation for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

表 1 所示。

表 1 丁羟包覆层的交联密度与最大延伸率的相关性回归结果

Table 1 Regression results of correlation between crosslink density and maximum elongation for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

Type	Regression functions	
Linear equation	$\nu_{e1} = -0.01481\epsilon_m + 9.8$	-0.9310
Quadratic polynomial	$\nu_{e2} = -7.646 \times 10^{-6}\epsilon_m^2 + 0.009801\epsilon_m + 8.998$	-0.9313

Notes: ν_{e1} , ν_{e2} — Crosslink density; ϵ_m — Maximum elongation; r — Coefficient of association.

可以看出，丁羟包覆层交联密度与最大延伸率之间关系的线性表达式和二次多项式的相关系数都比较高，其中二次多项式的相关系数略高于线性方程的相关系数。

3 丁羟包覆层的老化模型与寿命预估

3.1 Arrhenius 方程的修正^[22]

在预测材料寿命时，目前主要采用监测试验、过载试验和加速老化试验三种方法^[2]。其中加速老化试验具有较快速、经济的优点，应用最广泛，国内外常用 Arrhenius 方程与高温加速老化试验相结合来预估材料的寿命，该方法认为材料的老化反应速率 k 服从 Arrhenius 方程^[23]：

$k = Ae^{-E_a/RT}$ (1)

式中： k 为老化反应速率； A 为指前因子； E_a 为反应表观活化能； T 为绝对温度； R 为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。通常将指前因子和表观活化

能看作与温度无关的常数, 但是该假设仅适用于小温度范围内的试验, 当外推温度范围较大时, 会带来较大的误差^[13]。尤其是表观活化能 E_a 处于公式的指数项上, 其值的大小将对预估结果的准确性产生重要影响。为保证预估的贮存寿命更加准确, 有必要对传统的 Arrhenius 公式进行适当的修正。

将式(1)对 T 微分得

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{2}$$

由式(2)变换可得到表观活化能 E_a 的表达式为

$$E_a = RT^2 \frac{d\ln k}{dT} = -R \frac{d\ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{3}$$

由式(3)可以看出, 表观活化能 E_a 实际上是与温度变量相关的函数。在较为宽泛的温度范围内, 可以在传统的 Arrhenius 方程中加入常数 m , 将其修正成为含有 A 、 E 、 m 三个参量的公式^[24]:

$$k = AT^m e^{-E/RT} \tag{4}$$

式中: E 为表观活化能中与温度无关的常数部分; m 为常数。

对式(4)的两端同时取对数得

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

从式(5)也可以看出, 传统 Arrhenius 法将 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 看作线性关系是不准确的, 且外推的温度范围越大产生的误差就越大。将式(5)对 T 微分得

$$d\ln k = m d\ln T - \frac{E}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

将式(6)代入式(3)中, 可以得到修正 Arrhenius 法的表观活化能的表达式:

$$E_b = -R \frac{m d\ln T - \frac{E}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = E + mRT \tag{7}$$

式中, E_b 为修正后的表观活化能。从式(7)可知, 表观活化能 E_b 与温度 T 之间存在着线性关系。

3.2 模型求解与寿命预估

参考标准 QJ 2328A—2005^[25], 常选用对数模型、幂函数模型和指数模型三种数学模型来描述材料老化特性随时间变化的规律, 本文以交联密度的值来表征丁羟包覆层的老化程度, 试样在不同老化阶段的交联密度可以表示为

对数模型: $\nu_e = \nu_{e0} + k \lg t$ (8)

幂函数模型: $\nu_e = \nu_{e0} + kt^\alpha$ (9)

指数模型: $\nu_e = \nu_{e0} \exp(-kt)$ (10)

式中: ν_e 为某一时刻的交联密度; ν_{e0} 为交联密度的初始值; k 为老化速率常数; t 为老化时间; α 为 $0 \sim 1$ 之间的常数。当 $\alpha = 1$ 时, 幂函数模型表示的是线性模型。当 α 取不同值时, 幂函数模型对交联密度数据, 利用最小二乘法进行回归分析的相关系数对比结果如表 2 所示。可以看出, 幂函数模型的参数 $\alpha = 0.3$ 时的回归分析相关系数 r 整体高于 α 取其他值时的相关系数。可得出结论, 当 $\alpha = 0.3$ 时, 幂函数模型的回归效果最佳。

表 2 丁羟包覆层幂函数模型的相关系数对比结果
Table 2 Comparison results of the power function model for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

α	Coefficient of association r			
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K
0.1	0.9027	0.9208	0.8800	0.8802
0.2	0.9495	0.9622	0.9345	0.9365
0.3	0.9777	0.9841	0.9707	0.9742
0.4	0.9761	0.9762	0.9770	0.9655
0.5	0.9727	0.9610	0.9864	0.9641
0.6	0.9560	0.9338	0.9605	0.9593
0.7	0.9459	0.9295	0.9565	0.9543
0.8	0.9426	0.9017	0.9486	0.9502
0.9	0.9388	0.9013	0.9291	0.9337
1.0	0.9250	0.8964	0.9089	0.9116

Note: α —Parameter of power function model.

再结合不同老化阶段的交联密度测试数据, 借助最小二乘法对对数模型和指数模型进行回归求解, 并与幂函数模型($\alpha = 0.3$)的回归结果进行对比, 如表 3 所示。可知, 在描述丁羟包覆层的交联密度随老化时间的变化规律时, 3 种数学模型中 $\alpha = 0.3$ 时幂函数模型的相关性最好。因此, 本文选用 $\alpha = 0.3$ 的幂函数作为老化模型。利用表 3 中幂函数模型的回归参数求解式(5), 得到修正 Arrhenius 方程的参数如表 4 所示。

将表 4 中的参数求解结果 $\ln A = 213.5$ 、 $m = -30.21$ 和 $E = 1.062 \times 10^5$ 代入式(7)中, 即可得到不同温度下表观活化能的表达式如下:

$$E_b = 1.602 \times 10^5 - 30.21 \times 8.314T \tag{11}$$

可以利用式(11)获取丁羟包覆层在不同老化温度下的表观活化能。

结合表 4 中的数据和式(5), 计算丁羟包覆层在标准实验室温度为 298.15 K 下的老化反应速率为 $k_0 = 0.2305 \times 10^{-4} \text{ mol}(\text{cm}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。在求解的过程中因为数据散布等一些因素的影响难免会造成预

表 3 丁羟包覆层三种数学模型的回归结果对比

Table 3 Regression results of the three mathematical models for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

Model	<i>T</i> /K	$\nu_{e0}/(10^{-4}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})$	$k/(10^{-4}\text{mol}(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1})$	<i>r</i>
Logarithmic model	323.15	3.882	0.3598	0.8677
	333.15	4.154	0.4619	0.8887
	343.15	4.405	0.5842	0.8406
	353.15	4.617	0.6768	0.8397
Power function model ($\alpha = 0.3$)	323.15	2.837	0.5875	0.9760
	333.15	2.843	0.7417	0.9828
	343.15	2.654	0.9772	0.9684
	353.15	2.577	1.1370	0.9716
Exponential model	323.15	3.517	-7.119×10^{-3}	0.9090
	333.15	3.754	-7.818×10^{-3}	0.8734
	343.15	3.775	-1.044×10^{-2}	0.9353
	353.15	3.810	-1.131×10^{-2}	0.9317

Notes: *T*—Temperature; ν_{e0} —Initial crosslink density; *k*—Aging reaction rate.

表 4 丁羟包覆层修正 Arrhenius 方程的参数求解结果

Table 4 Solving results of parameters for modified Arrhenius equation for hydroxyl-terminated polybutadiene inhibitor

Parameters	$\ln A$	<i>m</i>	<i>E</i>	<i>r</i>
Value	213.5	−30.21	1.062×10^5	0.9971

Note: $\ln A$, *m*, *E*—Constant parameters of modified Arrhenius equation.

估误差, 所以计算时要考虑随机误差的影响^[29]。选取显著性水平 $\beta = 0.2$ ^[25], 求得速率常数的上、下限值分别为 $k_{\max} = 0.2618\times10^{-4}\text{mol}(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $k_{\min} = 0.1992\times10^{-4}\text{mol}(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。

在预估橡胶类材料的寿命时, 通常将最大延伸率下降 50% 作为材料的失效准则^[22]。根据第 2 节交联密度与最大延伸率的相关性讨论的结果, 最大延伸率下降 50%, 即 $\epsilon_m = 216\%$ 时, 线性方程求解对应交联密度 $\nu_{e1} = 6.60\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, 二次多项式计算结果 $\nu_{e2} = 6.52\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, 分别以交联密度这两个值作为试样老化失效的判据, 进行贮存寿命预估。基于安全性考虑, 计算贮存寿命时需要使用老化反应速率的上限值 $k_{\max}$ 。计算过程中, 取老化前试样的交联密度 $\nu_{e0} = 2.98\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 为初始交联密度。

将 $k_{\max}$ 、 ν_{e0} 和 ν_{e1} 代入式(9), 计算得到常温为 298.15 K 下丁羟包覆层的贮存寿命为 6 345 天, 即 17.38 年; 把 $k_{\max}$ 、 ν_{e0} 和 ν_{e2} 代入式(9), 得到试样的常温预估寿命为 5 890 天, 即 16.14 年。从预估结果可以看出, 以 ν_{e1} 和 ν_{e2} 两个交联密度值为失效判据求取的贮存寿命均处于 15~20 年之间, 能够满足固体火箭发动机的结构完整性评估对包覆层老化

性能的要求^[27]。两种预估值与以最大延伸率为表征量的寿命预估值 15.62 年相比, 相对误差分别为 11.27% 和 3.33%, 说明基于交联密度的寿命预估和基于最大延伸率的寿命预估结果具有较好的一致性。从安全性方面考虑, 失效判据选取 ν_{e2} 时的预估值比选取 ν_{e1} 时的预估值小 1.24 年, 更符合安全规定。此外, 从预测结果可以看出, 失效判据的 ν_{e1} 和 ν_{e2} 之间仅相差 $0.08\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, 最终结果的差异为 1.24 年, 表明失效判据的选取对材料寿命预估有重要的影响。

4 结 论

(1) 丁羟包覆层的宏观力学性能参数最大延伸率与微观性能参数交联密度之间存在着较好的相关性, 并根据不同老化阶段的宏微观性能测试数据建立了交联密度与最大延伸率的线性关系函数 $\nu_{e1} = -0.01481\epsilon_m + 9.8$ 和二次多项式函数关系 $\nu_{e2} = -7.646\times10^{-6}\epsilon_m^2 - 0.009801\epsilon_m + 8.998$ 。

(2) 使用修正 Arrhenius 方程和加速老化试验相结合的方法来预估固体火箭发动机中丁羟包覆层的贮存寿命, 将 $\alpha = 0.3$ 时的幂函数用于描述交联密度随时间的变化规律, 求得老化模型参数 $\ln A = 213.5$ 、 $m = -30.21$ 和 $E = 1.062\times10^5$ 。

(3) 修正后的 Arrhenius 方法中的老化表观活化能 E_b 是与温度 *T* 线性相关的函数, 利用关系式 $E_b = 1.602\times10^5 - 30.21\times8.314T$ 可以计算不同温度下的老化反应表观活化能。

(4) 分别以最大延伸率下降 50% 时对应的交联密度 ν_{e1} 和 ν_{e2} 作为老化失效的判据, 预估丁羟包覆层在 298.15 K 下的贮存寿命分别为 17.38 年和

16. 14年,能够满足固体火箭发动机结构完整性评估对包覆层老化性能的要求;基于交联密度的预估寿命和基于最大延伸率的寿命预估结果具有较好的一致性;失效判据的 ν_{e1} 和 ν_{e2} 之间的微小差异导致了预估寿命相差1.24年,说明在进行寿命预估时失效判据的选取对结果有重要影响。

参考文献:

- [1] 李科,郑坚,彭威,等. 丁羟包覆层的黏超弹本构模型[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3508-3516.
LI K, ZHENG J, PENG W, et al. The visco-hyperelastic constitutive model of HTPB inhibitor [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3508-3516 (in Chinese).
- [2] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994.
HOU L F. Composite solid propellant[M]. Beijing: China Aeronautic Publishing House, 1994 (in Chinese).
- [3] 贾登. 三元乙丙橡胶黏结界面变温力学特性及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
JIA D. Research of the temperature-dependent mechanical property of adhesive interface between EPDM films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016 (in Chinese).
- [4] 曹付齐,刘志成,李小换. 某固体火箭发动机装药加速老化试验与贮存寿命预测[J]. 航空兵器, 2014(4): 58-61.
CAO F Q, LIU Z C, LI X H. Research on accelerated aging test and storage life prediction of solid rocket motor charge [J]. Aero Weaponry, 2014(4): 58-61 (in Chinese).
- [5] 陈汝训. 固体火箭发动机设计与研究[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1991, 460-480.
CHEN R X. Design and research of solid rocket engine[M]. Beijing: China Aeronautic Publishing House, 1991, 460-480 (in Chinese).
- [6] 杜永强,郑坚,彭威,等. HTPB推进剂贮存老化建模及寿命预估研究综述[J]. 化工进展, 2016, 35(s2): 219-224.
DU Y Q, ZHENG J, PENG W, et al. Review of research of aging modeling and life prediction for HTPB propellant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(s2): 219-224 (in Chinese).
- [7] CELINA M, GILLEN K T, ASSINK R A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3): 395-404.
- [8] HUANG W, DUANE L. An alternative degradation reliability modeling approach using maximum likelihood estimation [J]. IEEE Transactions on Reliability, 2005, 54(2): 310-317.
- [9] 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.
- 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).
- [10] 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 D Y, HE B, HE S W, et al. Discussion on limitation of the Arrhenius methodology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(2): 132-135 (in Chinese).
- [11] 杜永强,郑坚,彭威,等. 基于分段老化模型的HTPB推进剂贮存寿命[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 936-940.
DU Y Q, ZHENG J, PENG W, et al. Storage life of HTPB propellant based on segmented aging model[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(10): 936-940 (in Chinese).
- [12] 周洁,姚军,宋燕. 基于分段非线性Arrhenius的贮存寿命评估方法[J]. 北京航空航天大学学报, 2015, 41(4): 744-750.
ZHOU J, YAO J, SONG Y. Storage life evaluation method based on segmented nonlinear Arrhenius model[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2015, 41(4): 744-750 (in Chinese).
- [13] 陈海建,滕克难,李波,等. 基于修正Arrhenius方法的SRM药柱储存寿命预估[J]. 弹箭与制导学报, 2011, 31(4): 232-239.
CHEN H J, TENG K N, LI B, et al. A research of solid rocket motor grain storage life forecast based on modified Arrhenius method[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2011, 31(4): 232-239 (in Chinese).
- [14] 钱艺华,肖红照,赵耀洪,等. 模拟变压器工作环境下的丁腈橡胶老化研究及寿命预测[J]. 变压器, 2017, 54(11): 19-25.
QIAN Y H, XIAO H Z, ZHAO Y H, et al. Lifetime prediction and research on aging of NBR under operating environment of transformer[J]. Transformer, 2017, 54(11): 19-25 (in Chinese).
- [15] ZHANG X, ZHENG J, FANG H M, et al. Surface modified graphene oxide cross-linking hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane: Effects on structure and properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 103: 208-218.
- [16] 赵菲,毕薇娜,张萍,等. 用核磁共振法研究促进剂对硫磺硫化天然橡胶结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(1): 50-53.
ZHAO F, BI W N, ZHANG P, et al. Influence of accelerators on structured natural rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2008, 31(1): 50-53 (in Chinese).
- [17] 中华人民共和国航天工业部. 固体发动机燃烧室内绝热、衬层材料拉伸试验方法: QJ 916—1985[S]. 北京: 北京航标印务中心, 1986.
Ministry of Aerospace Industry of the People's Republic of

- China. Tensile test of insulation and inhibitor materials of solid engine combustion chamber: QJ 916—1985 [S]. Beijing: Beijing Navigation Mark Printing Center, 1986 (in Chinese).
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验: GB/T 3512—2001 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic: Accelerated ageing and heat resistance tests: Air-oven method: GB/T 3512—2001 [S]. Beijing: China Standards Press, 2002 (in Chinese).
- [19] 丁世俊, 王英英. HTPB 贮存老化性能[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 50-55.
- DING S J, WANG Y Y. Storage aging performance for HTPB[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(4): 50-55 (in Chinese).
- [20] 毕薇娜. 天然橡胶交联密度和动态性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2008.
- BI W N. Study on the crosslink-density and dynamic properties of NR compound and vulcanizates[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2008 (in Chinese).
- [21] 张焱. 密封用硅橡胶老化过程宏微观特性相关性[J]. 固体火箭技术, 2014, 40(4): 484-487.
- ZHANG Y. Analysis on pertinence between macroscopical and microcosmic performance of silicone rubber[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 40(4): 484-487 (in Chinese).
- [22] 张昊, 罗怀德, 杜娟. 线性活化能法预估推进剂贮存寿命研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 56-58.
- ZHANG H, LUO H D, DU J. Linear activation energy method for predicting service life of propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 56-58 (in Chinese).
- [23] 张检, 王海刚. 氯丁橡胶的老化和寿命预测研究[J]. 橡塑技术与装备(塑料), 2017, 43(16): 24-26.
- ZHANG J, WANG H G. Study on aging and life prediction of chloroprene rubber[J]. China Rubber/Plastic Technology and Equipment (Plastics), 2017, 43(16): 24-26 (in Chinese).
- [24] 刘国杰, 黑恩成. Arrhenius 活化能理论的修正[J]. 大学化学, 2013, 28(2): 77-80.
- LIU G J, HEI E C. The modification of Arrhenius activation energy theory[J]. University Chemistry, 2013, 28(2): 77-80 (in Chinese).
- [25] 国防科学技术工业委员会. 复合固体推进剂高温加速老化试验方法: QJ 2328A—2005 [S]. 北京: 北京航标印务中心, 2006.
- China Commission of Science Technology and Industry for National Defense. Test method for temperature accelerated aging of composite solid propellant: QJ 2328A—2005 [S]. Beijing: Beijing Navigation Mark Printing Center, 2006 (in Chinese).
- [26] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- SHENG Z, XIE S Q, PAN C Y. Probability theory and mathematical statistics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001 (in Chinese).
- [27] 邱哲明. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1995.
- QIU Z M. Solid rocket engine materials and technology[M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 1995 (in Chinese).