

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.01.006

# 固体推进剂储存老化力学性能双因素方差分析\*

张 哲<sup>①</sup> 辛 苗<sup>②</sup> 张正金<sup>①</sup> 詹 平<sup>①</sup> 马思瑜<sup>①</sup> 吴亚伟<sup>①</sup>

①上海航天动力技术研究所(浙江湖州,313000)

②空军装备部驻上海地区第一军事代表室(上海,201100)

[摘 要] 采用单轴拉伸实验方法研究了固体推进剂力学性能的变化,并对结果进行双因素方差分析。测试结果表明:随老化时间延长,推进剂的抗拉强度和伸长率呈下降趋势;温度越高,下降趋势越明显;70℃下,抗拉强度和伸长率下降幅度明显大于 50、60℃时。双因素方差分析显示,老化时间、老化温度对抗拉强度、伸长率、断裂能均存在显著影响。与老化温度相比,老化时间对固体推进剂力学性能产生的影响更显著。

[关键词] 加速老化试验;力学性能;单轴拉伸;双因素方差分析

[分类号] V512;TQ560

## Double-Factor Variance Analysis on Mechanical Behaviors of a Solid Propellant during Aging

ZHANG Zhe<sup>①</sup>, XIN Miao<sup>②</sup>, ZHANG Zhengjin<sup>①</sup>, ZHAN Ping<sup>①</sup>, MA Siyu<sup>①</sup>, WU Yawei<sup>①</sup>

① Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute (Zhejiang Huzhou, 313000)

② The First Military Representative Office of Equipment Department of China Air Force in Shanghai (Shanghai, 201100)

[ABSTRACT] Changes of mechanical properties of a solid propellant was studied by uniaxial tensile test, and the results were analyzed double-factor variance method. Results show that the tensile strength and maximum elongation of the propellant decrease with prolonging of the aging time. The higher the temperature, the more significant the downward trend. Decline of tensile strength and maximum elongation at 70℃ is significantly greater than those at 50℃ or 60℃. Results of double factor variance analysis show that aging time and aging temperature both have a significant impact on tensile strength, maximum elongation and fracture energy. Compared with aging temperature, aging time has a more significant influence on mechanical behaviors.

[KEYWORDS] accelerated aging experiments; mechanical properties; uniaxial tensile; double-factor variance analysis

### 引言

作为固体发动机的重要组成部分,推进剂对固体发动机的性能有着重要的影响。固体推进剂在长期储存过程中易受到水、温度等外界因素作用,发生老化反应,继而影响发动机性能<sup>[1-4]</sup>。近年来,国内外学者对推进剂老化性能进行了大量研究。赵文才等<sup>[5]</sup>采用单/准双轴拉伸实验研究了低温动态加载下老化端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂的力学性能,结果表明:其初始弹性模量 $E$ 和最大抗拉强度 $\sigma_m$ 随温度的降低和应变率的升高而逐渐增加,并均

与应变率有较好的线性对数关系。董可海等<sup>[6]</sup>研究了定应变下硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂的储存老化性能,结果表明:硬度和准静态力学性能参数(最大抗拉强度 $\sigma_m$ 和最大伸长率 $\varepsilon_m$ )均呈现三阶段老化特征; $\sigma_m$ 和 $\varepsilon_m$ 在老化初期小幅增大,老化中期前者小幅振荡,后者逐渐增大,老化后期两者均急剧减小。French等<sup>[7]</sup>研究了端羧基液体聚丁二烯(CTPB)推进剂老化过程中性能的变化规律,结果表明:在70℃老化过程中,推进剂交联密度与拉伸强度呈先降低、后上升的趋势。

影响固体推进剂老化力学性能两种主要因素为老化时间和老化温度,适合用方差分析法进行分

\* 收稿日期:2021-08-09  
基金项目:上海航天先进技术联合研究基金(USCAST2019-32)  
第一作者:张哲(1993-),男,硕士,工程师,研究方向为复合固体推进剂。E-mail: zzfzfarfromok@163.com

析。方差分析法的基本思想是根据所设的数据结构将总偏差平方和分解为各个不同水平效应的偏差平方和和随机误差所引起的偏差平方和,然后利用正态分布假设,计算出统计量  $F$ ,  $F$  与其临界值  $F_c$  进行对比,选择接受假设或拒绝假设,以此来判断该因素是否会对结果产生显著影响<sup>[8-11]</sup>。

以叠氮推进剂为研究对象,采用单轴拉伸测试推进剂高温加速老化过程中力学性能的变化趋势,并通过双因素方差分析对结果进行检验,分析了老化温度与老化时间对固体推进剂力学性能的影响显著性。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

所选固体推进剂配方中固体质量分数为 76%。原料:BAMO-THF 共聚醚,羟值 18.90,数均分子量 5 200,营口天元化工研究院;高氯酸铵(AP),大连高佳化工有限公司;铝粉, $d_{50}$  为  $(29 \pm 3) \mu\text{m}$ ,辽宁鞍钢实业微细铝粉有限公司;双(2,2-二硝基丙醇)缩甲醛/缩乙醛(A3),上海航天动力技术研究所。

### 1.2 推进剂制备及加速老化实验

将原料预混后,在 VKM-5 型立式捏合机中真空捏合 150 min,浇注成方坯,切除沸腾层并切片密封于铝箔袋中。将试样分别置于 50、60、70 °C 油浴烘箱中进行加速老化实验<sup>[12]</sup>。

### 1.3 性能测试

力学性能测试:样品制备及测试方法以 GJB 770B—2005 中 413.1 为依据<sup>[13]</sup>。首先,将试样制成哑铃形;然后,采用 WDW-5J 电子万能材料试验机(上海华龙测试仪器厂)对试样纵轴方向施加静态单向拉伸载荷,以测其所能承受的最大抗拉强度  $\sigma_m$ 、断裂强度  $W_a$  及相应的伸长率  $\varepsilon_m$ 。测试速度为 2 mm/min。

硬度测试:样品制备以 QJ 1113—1987《复合固体推进剂性能测试用试样》为依据<sup>[14]</sup>。以 QJ 1360—1988《复合固体推进剂硬度测试方法》为依据<sup>[15]</sup>,采用 LX-A 型橡胶硬度计测试硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固体推进剂的力学性能变化

通过图 1 可以观察到:随着老化时间的延长,推进剂的最大抗拉强度呈现下降趋势;在下降一定程

度后,呈平台波动;3 种不同老化温度的样品在老化 168 d 后,最大抗拉强度变化较小。这是因为在老化进行一段时间后,导致最大抗拉强度发生变化的老化反应逐渐趋于反应终点,故最大抗拉强度下降幅度会减小。

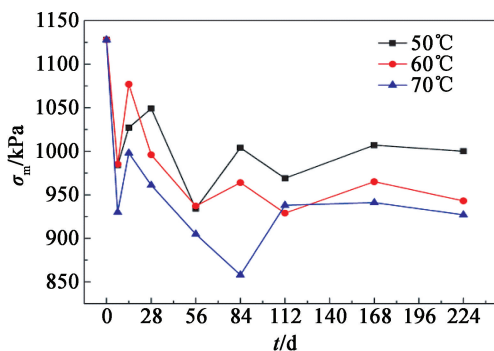


图 1 3 种老化温度下最大拉伸强度随时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of  $\sigma_m$  with aging time at three different aging temperatures

此外,70 °C 老化的样品的  $\sigma_m$  在老化 84 d 之前持续下降,却在老化 112 d 后有所上升。该情况可能由两种原因导致:1) 在力学实验时会产生实验误差,如切割过程导致的试件差异等因素;2) 推进剂制备过程中,药浆并不是完全均匀,在切割成方坯后,各个方坯之间会存在一定差异。

从图 2、图 3 拉伸曲线中可以看出,拉伸过程呈现标准的三段式,老化温度越高,最大抗拉强度下降幅度越明显。

图 4 中:50 °C 时,  $y = -0.2036x + 57.8175$ ,  $R = 0.4230$ ; 60 °C 时,  $y = -0.2331x + 56.0867$ ,  $R = 0.8721$ ; 70 °C 时,  $y = -0.9232x + 55.7767$ ,  $R = 0.9232$ 。图 5 中:50 °C 时,  $y = -0.2163x + 66.5122$ ,  $R = 0.3783$ ; 60 °C 时,  $y = -0.2063x + 65.0036$ ,  $R = 0.6211$ ; 70 °C 时,  $y = -0.3900x + 64.8451$ ,  $R = 0.8301$ 。可以看出:在 50、60 °C 老化

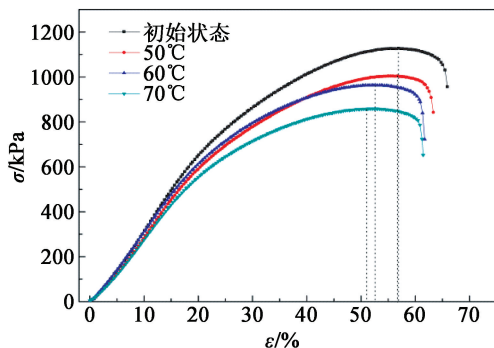


图 2 不同老化温度下老化 84 d 后的拉伸曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of the propellant aged for 84 days at different aging temperatures

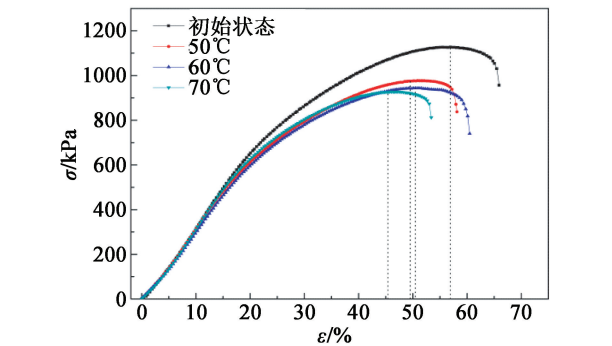


图3 不同老化温度下老化 224 d 后的拉伸曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of the propellant aged for 224 days at different aging temperatures

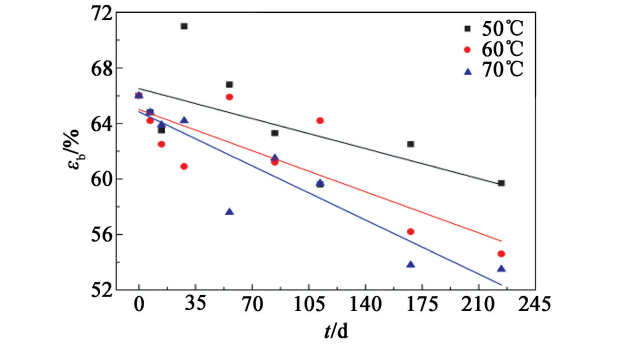


图5 断裂伸长率-时间拟合直线

Fig. 5  $\varepsilon_b$ - $t$  fitting lines

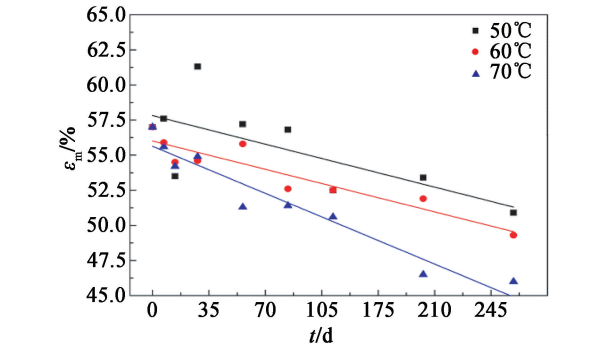


图4 最大伸长率-时间拟合直线

Fig. 4  $\varepsilon_m$ - $t$  fitting lines

条件下,试样的最大伸长率 $\varepsilon_m$ 和断裂伸长率 $\varepsilon_b$ 与老化时间的线性关系较差;70 °C老化条件下,试样的最大伸长率 $\varepsilon_m$ 和断裂伸长率 $\varepsilon_b$ 与老化时间线性关系较好。70 °C老化时,最大伸长率拟合曲线斜率的绝对值大于50、60 °C时,表明70 °C老化时,最大伸长率下降程度比50、60 °C时更明显。

表1为不同温度下加速老化实验中固体推进剂硬度 $H$ 、初始模量 $E$ 、密度 $\rho$ 的变化规律。从表1看

出,推进剂初始模量在3.16~3.92之间波动,变化幅度有限,并且随时间变化无明显规律。初始模量会反映推进剂黏结剂基体的性能,说明在老化过程中黏结剂体系比较稳定。试样的硬度、密度均小幅波动,无明显变化规律。

$W_a$ 是试件被拉伸至断裂过程中外界对试件做的功,可由应力-应变曲线积分求出。 $W_a$ 与应力 $\sigma$ 、应变 $\varepsilon$ 均成正相关,可以反映样品的韧性与综合性能。 $W_a$ 越大,表明拉伸至断裂所需要做的功越多<sup>[16]</sup>。 $W_a$ 计算公式

$$W_a = \int F dl. \tag{1}$$

应力 $\sigma$ 与应变 $\varepsilon$ 分别为:

$$\sigma = \frac{F}{S}; \tag{2}$$

$$\varepsilon = \frac{l}{l_0}. \tag{3}$$

由式(1)~式(3)可得:

$$\int \sigma d\varepsilon = \frac{W_a}{Sl_0}. \tag{4}$$

式中: $F$ 为外界拉力; $S$ 为横截面积; $l$ 为拉伸距离; $l_0$

表1 不同温度下加速老化试验中固体推进剂的硬度 $H$ 、初始模量 $E$ 、密度 $\rho$

Tab. 1 Hardness ( $H$ ), initial modulus ( $E$ ) and density ( $\rho$ ) of solid propellant in accelerated aging experiments at different temperatures

老化时间/ d	50 °C加速老化			60 °C加速老化			70 °C加速老化		
	$H$	$E/\text{MPa}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$H$	$E/\text{MPa}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$H$	$E/\text{MPa}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
0	63	3.72	1.792	63	3.72	1.792	63	3.72	1.791
7	61	3.34	1.791	62	3.26	1.793	60	3.22	1.794
14	61	3.64	1.800	67	3.92	1.799	60	3.64	1.797
28	59	3.22	1.798	60	3.35	1.798	58	3.10	1.795
56	59	3.56	1.797	58	3.16	1.792	58	3.23	1.789
84	59	3.81	1.795	61	3.46	1.791	58	3.24	1.796
112	59	3.64	1.794	55	3.21	1.793	59	3.53	1.790
168	55	3.20	1.798	58	3.87	1.800	58	3.73	1.798
224	62	3.62	1.789	60	3.58	1.799	60	3.60	1.795

为试样的初始长度。

$l_0$ 、 $S$  已知, 对应力-应变曲线进行积分, 即求得不同温度下  $W_a$  与老化时间  $t$  的关系曲线, 如图 6 所示。

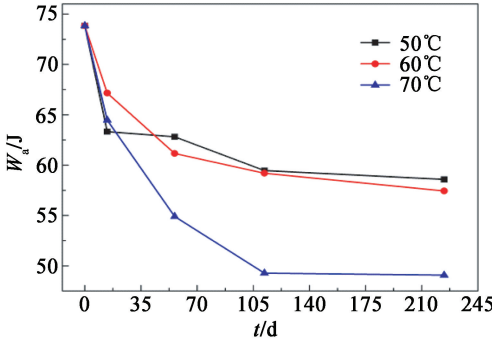


图 6  $W_a$ - $t$  关系曲线

Fig. 6 Relationship between  $W_a$  and  $t$

从图 6 中可以观察到: 随老化时间延长,  $W_a$  先逐渐减小, 减小到一定程度后, 呈现平台趋势; 其中, 在 70 °C 老化温度下,  $W_a$  随时间的增加下降程度明显大于 50 °C 和 60 °C 时。

## 2.2 推进剂力学性能的双因素方差分析

### 2.2.1 双因素方差分析原理

为分析老化时间、老化温度两种因素对固体推进剂加速老化过程中力学性能影响的显著性, 利用双因素方差分析法分析推进剂的  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $E$  和  $W_a$ 。

双因素方差分析适用于两因素水平变化、其他因素不变的情况。相比于直接分析法, 双因素方差分析可以研究两种因素对实验结果的影响。通过比较统计量  $F$  与其临界值  $F_c$ , 可判断某因素对实验结果影响是否具有显著性; 通过比较返回值  $P$ , 可判断不同因素对实验结果影响显著性的大小。研究因素中有  $A$ 、 $B$  两个可控因素, 且相互独立。假设  $A$  因素有  $r$  个水平, 可以记作  $A_1, A_2, \dots, A_r$ ; 因素  $B$  有  $s$  个水平, 记作  $B_1, B_2, \dots, B_s$ 。观测值  $X_{ij}$  共有  $r_s$  个, 各个水平组合下的实验均服从同一正态总体  $X_{ij}$ , 设  $X_{ij} \sim N(\mu_{ij}, \sigma^2)$  无交互作用, 双因素方差分析模型:

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \varepsilon_{ij}, i = 1, 2, \dots, r, j = 1, 2, \dots, s;$$

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i = 0, \sum_{j=1}^s \beta_j = 0;$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)。(5)$$

式中:  $\alpha_i$  及  $\beta_j$  表示水平  $\alpha_i$  及  $\beta_j$  对实验结果的效应;  $\varepsilon_{ij}$  为实验误差;  $\mu$  表示所有期望值的平均值。各个  $\varepsilon_{ij}$  相互独立,  $\mu$  和  $\sigma^2$  未知。

假设

$$H_{01}: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_r = 0;$$

$$H_{02}: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_r = 0;$$

$$\mu = \frac{1}{rs} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \mu_{ij}。(6)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^s \mu_{ij} - \mu = \mu_{i.} - \mu;。(7)$$

$$\beta_j = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^r \mu_{ij} - \mu = \mu_{.j} - \mu;。(8)$$

$$\varepsilon_{ij} = X_{ij} - \mu_{ij}。(9)$$

因素  $A$ 、因素  $B$ 、误差的离差平方和计算方法:

$$\begin{cases} \bar{X}_{i.} = \frac{1}{s} \sum_{j=1}^s X_{ij}; \\ \bar{X}_{.j} = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r X_{ij}; \\ \bar{X} = \frac{1}{rs} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s X_{ij}. \end{cases}。(10)$$

$$\begin{cases} R_{SS_T} = \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^s (X_{ij} - \bar{X})^2 = R_{SS_E} + R_{SS_A} + R_{SS_B}; \\ R_{SS_A} = s \sum_{i=1}^r (\bar{X}_{i.} - \bar{X})^2; \\ R_{SS_B} = r \sum_{j=1}^s (\bar{X}_{.j} - \bar{X})^2; \\ R_{SS_E} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s (X_{ij} - \bar{X}_{i.} - \bar{X}_{.j} + \bar{X})^2. \end{cases}。(11)$$

式中:  $R_{SS_T}$  为总离差平方和;  $R_{SS_A}$  为因素  $A$  的离差平方和;  $R_{SS_B}$  为因素  $B$  的离差平方和;  $R_{SS_E}$  为随机误差平方和。

因素  $A$ 、因素  $B$ 、误差的自由度分别为

$$\begin{cases} df_A = r - 1; \\ df_B = s - 1; \\ df_E = (r - 1)(s - 1). \end{cases}。(12)$$

因素  $A$ 、因素  $B$  的构造统计量  $F$

$$\begin{cases} F_A = \frac{R_{SS_A}}{df_A} \cdot \frac{df_E}{R_{SS_E}}; \\ F_B = \frac{R_{SS_B}}{df_B} \cdot \frac{df_E}{R_{SS_E}}. \end{cases}。(13)$$

取显著性水平为 0.05, 假设老化时间与老化温度之间无交互作用。若  $F_A > F_{0.05}[(r-1), (r-1) \times (s-1)]$ , 表明因素  $A$  对结果有显著性影响; 若  $F_A < F_{0.05}[(r-1), (r-1) \times (s-1)]$ , 则因素  $A$  对结果无显著性影响。同理, 若  $F_B > F_{0.05}[(s-1), (r-1) \times (s-1)]$ , 表明因素  $B$  对结果有显著性影响; 若  $F_B < F_{0.05}[(s-1), (r-1) \times (s-1)]$ , 则表明因素  $B$  对结果无显著性影响<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2 双因素方差分析结果

计算得到  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $E$ 、 $W_a$  4 种性能参数的方差分析结果, 见表 2。从表 2 中可以看出: 老化时间对应的  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $F > F_c$ ,  $E$  的  $F < F_c$ , 表明老化时间对  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  影响显著, 对  $E$  影响不显著; 老化温度



表 2 双因素方差分析结果  
Tab. 2 Analysis results of double-factor variance

影响 因素	老化时间			老化温度		
	$F$	$P$	$F_c$	$F$	$P$	$F_c$
$\sigma_m$	15.864 0	0.000 067	2.591 1	10.262 4	0.005 214	3.633 7
$\varepsilon_m$	8.345 2	0.000 183	2.591 1	9.817 7	0.001 652	3.633 7
$E$	1.765 1	0.189 355	2.591 1	0.912 4	0.281 594	3.633 7
$W_a$	27.236 5	0.000 256	3.837 9	5.678 6	0.029 174	4.459 0

对应  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $F > F_c$ ， $E$  的  $F < F_c$ ，表明老化温度对  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  影响显著；对  $E$  影响不显著。老化时间对应  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $P$  均小于老化温度对应  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $P$ ，说明老化时间对推进剂力学性能的影响更显著。

2.2.3 老化机理分析

推进剂固化网络由黏结剂、交联剂与含有异氰酸酯基的固化剂通过固化反应形成。同时，固化网络包裹着固体颗粒，并通过键和剂与固体颗粒表面形成键和作用。影响固体推进剂力学性能的因素主要有两方面：一是黏结剂与固化剂反应生成的固化网络本身的强度；二是固体填料与固化网络之间的界面作用<sup>[18]</sup>。

由前文数据可知，随着老化时间的延长， $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$  均呈下降趋势。通过双因素方差分析验证，老化时间对  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$  均有显著影响。这是因为，随老化时间的延长，黏结剂基体高分子链会逐渐断裂破坏。本文中，推进剂的主链由醚键（—C—O—C—）相连，组分中含二（2,2-二硝基丙醇）缩乙醛（A2），A2 分子含有叔碳原子，连接叔碳原子的氢比较活泼，易造成临近的醚键断裂；同时，A2 分解会释放氨气，导致样品裂纹增大。界面破坏也是力学性能下降的因素之一，随着时间的推移，氧化剂颗粒与黏结剂基体之间的界面作用会逐渐减弱。从  $W_a$ - $t$  曲线观察出，老化时间增加， $W_a$  随之降低，也表明样品的界面受到破坏。

在加速老化过程中，70 ℃老化时，固体推进剂力学性能下降程度大于 50 ℃和 60 ℃时。通过双因素方差分析验证，温度对  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$  均有显著影响。这是因为，在老化过程中，推进剂内部会发生反应，而温度升高会加速化学反应速率，使固体推进剂的老化速率显著加快。除了 A2 分解外，体系与环境中的水分会导致 AP 发生水解，在水解产物 HClO<sub>4</sub> 的作用下，聚氨酯发生降解反应，主要表现为主链醚键—C—O—C—发生酸解断链。醇胺类键合剂呈碱性，在碱性介质中，也易发生水解断链，这些反应均

会受温度影响。同时，高温会使反应生成的气体膨胀，导致微裂纹扩展，降低推进剂的力学性能。从拉伸曲线、断裂能  $W_a$  曲线中也可以看出，温度越高的情况下，拉伸试件越容易发生断裂。

3 结论

- 1) 随着老化时间的增长，固体推进剂的  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  均呈下降趋势，且温度越高，下降程度越明显。 $E$ 、 $H$ 、 $\rho$  未呈现出明显的变化规律。
- 2) 用双因素方差分析对实验数据进行检验，结果表明，老化时间与老化温度对  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  有显著影响，对  $E$  影响则不显著。
- 3) 老化时间对应  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $P$  小于老化温度对应  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $W_a$  的  $P$ ，表明老化时间对推进剂力学性能的影响更显著。

参 考 文 献

[1] 安静, 丁黎, 梁忆, 等. 温度和压力载荷作用下 NEPE 推进剂的老化性能[J]. 火炸药学报, 2019, 42(4): 375-379.  
AN J, DING L, LIANG Y, et al. Aging properties of NEPE properties under temperature and pressure loading action[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(4): 375-379.

[2] 肖旭, 彭松, 李军, 等. HTPE 推进剂的老化性能研究[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(3): 414-418.  
XIAO X, PENG S, LI J, et al. Ageing properties of HTPE propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(3): 414-418.

[3] KISHORE K L, PAI VERNEKER V R, GAYATHRI V. Aging studies on carboxy terminated polybutadiene (CT-PB) binder and propellant[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1983, 20(4): 371-375.

[4] GOTTLIEB L. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(1): 12-17.

