

三元乙丙橡胶绝热层混炼胶贮存老化性能研究

陈雯 陈馨 吴磊 王明超 强福智

(湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003)

文 摘 绝热层混炼胶老化性能决定了绝热层使用前的贮存时间,为了掌握绝热层混炼胶贮存时间对绝热层后续使用性能的影响,以控制绝热层混炼胶贮存时间,采用热氧老化试验研究绝热层混炼胶老化不同时间后性能的变化。结果表明,随着老化时间延长,硫化剂(DCP)在高温条件下发生分解、三元乙丙橡胶(EPDM)分子链发生断裂,绝热层力学性能、硫化性能、粘接性能及凝胶分数逐渐降低,其他理化性能无明显变化。由此说明为有效提高绝热层高温贮存有效期,延长使用寿命,应严格关注贮存温度同时远离光照及紫外线照射。

关键词 EPDM绝热层,老化,贮存时间

中图分类号:V435

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.02.018

Research on Storage Aging Performance of Rubber Compound of EPDM Insulation Layer

CHEN Wen CHEN Xin WU Lei WANG Mingchao QIANG Fuzhi

(Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003)

Abstract The aging property of the rubber compound of insulation layer determined the storage time before the use of the insulation layer. In order to grasp the influence of the storage time of the rubber compound of insulation layer on the subsequent performance of the insulation layer, the storage time of the rubber compound of insulation layer was controlled. The thermal oxygen aging test was used to study the change of properties of the rubber compound of insulation layer after different aging time. The results show that, with the extension of the aging time, the DCP decomposes and the molecular chain of EPDM breaks at high temperature, the mechanical properties, vulcanization properties, adhesive properties and gel content of the rubber compound of insulation layer decreases, while other physicochemical properties do not change significantly. Therefore, in order to effectively improve the storage period of the insulation layer at high temperature and extend the service life, the strict attention should be paid to storage temperature and keeping away from light and ultraviolet radiation.

Key words EPDM insulation, Aging, Storage time

0 引言

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃的共聚物,具有低不饱和度、非极性的分子结构。EPDM绝热层是以EPDM橡胶为基体,添加耐烧蚀材料并与其他助剂混炼后硫化而成的一种炭化型抗烧蚀材料,具有密度低、延伸率高及抗烧蚀性能好等优点,广泛应用于固体火箭发动机^[1]。EPDM绝热层在生产使用过程中,在混炼完成后通常会贮存一段时间再行使用,在加工、运输、长期贮存和使用过程中,受湿热、光照、臭氧、疲劳等各种因素的影响,绝热层混炼胶的

化学特性和物理特性会逐渐变化,出现老化现象,危及固体火箭发动机的正常工作^[2-3]。

曹艳霞等^[4]采用流变扩展系统,研究了EPDM高温氧化与动态粘弹响应之间的关系。结果表明,流变响应特征的改变与受热导致EPDM氧化进而引起结构的改变密切相关。GAMLIN等^[5]研究了EPDM中乙烯/丙烯比对EPDM热降解性能的影响。结果表明,乙烯/丙烯比的大小影响降解的起始温度和峰值温度,乙烯含量以及EPDM的微观结构均影响降解反应的活化能,且EPDM的降解反应不是简单的级

收稿日期:2022-12-12

第一作者简介:陈雯,1976年出生,工程师,主要从事热防护材料技术研究工作。E-mail:1020691871@qq.com

数反应,而是无规降解。

国内外开展了大量EPDM橡胶体系在热氧老化作用下性能的变化及发生机理研究,但研究主要集中在橡胶体系内硫化体系或防老体系单一因素对老化性能的影响,而对于EPDM绝热层混炼胶中在硫化体系或防老体系共同作用下对混炼胶性能变化的影响研究较少,无法合理预测EPDM绝热层混炼胶贮存环境、贮存时间对绝热层后续使用性能的影响。热氧老化试验^[6-13]是将橡胶材料置于其使用温度或高于其使用温度的环境中,在高温、氧气的共同作用下发生氧化反应,通过检测其老化过程中各项性能的变化来评价橡胶材料的耐老化性能。

为了掌握绝热层混炼胶贮存时间对绝热层后续使用性能的影响,本文开展EPDM绝热层混炼胶贮存老化试验研究,分析热氧老化时间对EPDM绝热层各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶(EPDM):第三单体为乙叉降冰片烯(ENB),乙烯含量53.0%~59.0%,碘值为每百克ENB中有19~25 g,进口;过氧化二异丙苯(DCP):工业级,纯度≥98%,国营太仓塑料助剂厂;气相法白炭黑:A380,pH值3.5~5.5,宜昌汇富硅材料股份有限公司,其他促进剂、增塑剂和功能填料若干,均为市售产品。

1.2 仪器设备

SK-160B型双辊筒炼胶机,无锡明达橡塑机械有限公司;INSTRON 4502型材料试验机,英斯特朗公司;UTM7103Z05型多工位电子万能材料试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;DU288型电热油浴恒温箱,M-3000AU型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司;MV₂-2000电脑型门尼黏度测试仪,鑫园电子化工设备有限公司。

1.3 试样制备

将EPDM、气相法白炭黑、过氧化二异丙苯(DCP)、其他绝热层原材料在SK-160B型双辊筒炼胶机上混炼均匀、薄通6遍后出片,得到试验所用的混炼胶。将上述准备的混炼胶分成7份,将其中的6份放入70℃油浴烘箱中,每隔15 d,取出一份,重新在开炼机上薄通6遍后出片,薄通厚度为0.2~0.5 mm,出片厚度为2.0~2.3 mm,根据试样要求将出片后的绝热层混炼胶在平板硫化机上进行硫化制样,硫化温度为160℃,硫化时间根据硫化温度下的正硫化时间确定,压强10 MPa。测试混炼胶或硫化后绝热层相关性能(硫化曲线、力学性能、密度、热导率以及界面粘接性能)。

1.4 性能表征

硫化曲线:按照GB/T 16584—1996测定绝热层常用硫化温度下的硫化曲线,包括焦烧时间(t_{10})、正硫化时间(t_{90})、最低转矩(M_L)、最高转矩(M_H)等。

力学性能:采用电子万能材料试验机测试不同温度和不同拉伸速度条件下的绝热层力学性能。

密度:采用真密度分析仪测试三元乙丙绝热层的密度。

热物理性能:按照GB/T 22588—2008测试三元乙丙绝热层的热物理性能。

界面粘接性能:按照GB 11211—1989测试三元乙丙绝热层的界面粘接性能。

2 结果与讨论

2.1 贮存时间对绝热层混炼胶力学性能的影响

将在70℃油浴烘箱中老化不同时间后的绝热层混炼胶取出,放至室温后,在混炼机上薄通6遍后出片,采用平板硫化机制备硫化胶,测试硫化胶的力学性能,测试结果见表1和图1。

表1 贮存时间对绝热层混炼胶力学性能的影响

Tab. 1 The influence of storage time on the mechanical properties of the rubber compound of insulation layer

贮存时间/d	σ_c /MPa	ψ /%
LH 0	7.62	685.5
LH 15	7.78	618.4
LH 30	6.46	593.5
LH45	7.81	638.8
LH 60	6.53	637.1
LH 75	5.62	670.2
LH 90	3.42	462.0

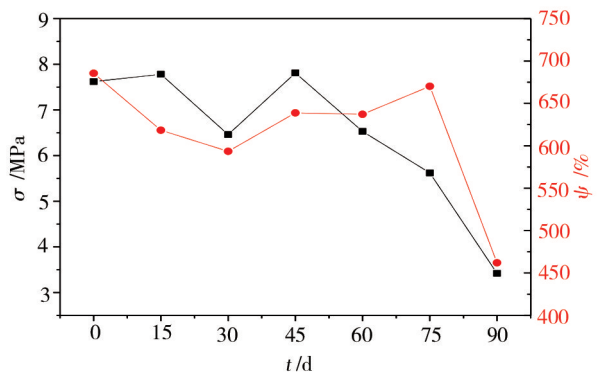


图1 力学性能随老化时间的变化图

Fig. 1 The change chart of mechanical properties with aging time

由表1和图1可知,LH15 d~LH60 d时绝热层混炼胶的抗拉强度和断裂伸长率较未高温老化时(LH0 d)没有明显差异,LH75 d时绝热层混炼胶的抗

拉强度开始降低,断裂伸长率无明显变化,但当绝热层混炼胶 LH90 d时抗拉强度和断裂伸长率均明显下降,分别下降为初始值的44.9%和67.4%。

数据表明绝热层混炼胶在70℃老化过程中,在老化过程前60d时混炼胶分子结构未发生明显变化,而从75d开始,绝热层混炼胶开始发生变化,导致绝热层力学性能显著下降。分析认为出现这一现象的原因:一方面是绝热层在经过高温老化过程中,绝热层混炼胶中部分分子链在热氧老化的作用下逐渐发生断裂,导致绝热层可发生反应进行交联的活性点减少,进而在硫化过程中没有足够的活性点与硫化剂发生反应;另一方面是绝热层混炼胶中的过氧化物硫化剂在高温作用下极少部分发生了分解,使得可发生反应的裂解自由基数量减少,导致在硫化过程中未能形成一定数量的化学交联网络^[12],进而在宏观上表现出绝热层力学性能下降的现象。

2.2 贮存时间对绝热层混炼胶硫化性能的影响

为研究绝热层生胶贮存时间对绝热层硫化性能的影响,将在70℃油浴烘箱中老化不同时间后的绝热层混炼胶取出,放至室温后,在混炼机上薄通6遍后出片,采用无转子硫化仪测试绝热层混炼胶老化前后的硫化曲线,测试条件温度为160℃,时间为90min,测试结果见表2和图2。

表2 贮存时间对绝热层混炼胶硫化性能的影响

贮存时间/d	M_H /N·m	M_L /N·m	M_H-M_L /N·m	T_5 /min	T_{50} /min	T_{90} /min
LH 0	1.44	0.16	1.28	1.08	7.22	25.21
LH15	0.90	0.10	0.80	1.21	7.48	25.29
LH30	0.83	0.09	0.74	1.25	8.40	27.36
LH45	0.73	0.09	0.64	1.28	9.03	28.52
LH60	0.66	0.10	0.56	1.23	8.14	27.13
LH75	0.61	0.10	0.51	1.27	8.58	29.14
LH90	0.51	0.11	0.40	1.22	8.41	31.19

表1中数据表明,在硫化温度160℃硫化时间90min条件下,随着老化时间的增加,绝热层的最大扭矩 M_H 逐渐降低。

老化15d后绝热层的最小扭矩 M_L 相比于未老化时迅速降低,但随着老化时间的增加,最小扭矩未发生明显变化,其原因可能是在受热条件下,绝热层中增塑剂等小分子物质加速运动进入到橡胶大分子量中,增大了橡胶大分子链间的距离,减小了分子间作用力,使分子链间更容易产生相对滑移,绝热层混炼胶流动性变好, M_L 下降^[3]。

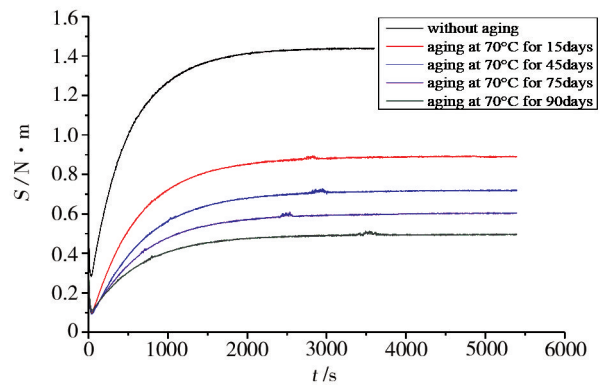


图2 硫化性能随老化时间的变化图

Fig. 2 The change chart of vulcanization properties with aging time

随着老化时间的增加,绝热层的扭矩差 M_H-M_L 逐渐降低,表明绝热层交联密度降低。

2.3 贮存时间对绝热层混炼胶粘接性能的影响

将在70℃油浴烘箱中老化不同时间后的绝热层混炼胶取出,放至室温后,在混炼机上薄通6遍后出片,制作绝热层生/绝热层生、绝热层生/铝和绝热层生/绝热层熟界面粘接试件,通过万能材料拉伸仪测试各界面粘接强度,结果见表3。

表3 贮存时间对绝热层混炼胶粘接性能的影响

贮存时间/d	生/铝	生/生	生/熟
LH 0	4.57	5.12	3.58
LH15	4.73	4.42	3.69
LH30	4.86	4.74	3.88
LH45	4.28	4.55	3.27
LH75	3.73	3.71	3.45
LH90	2.95	2.97	2.95

由表3可以看出,老化时间为90d时,绝热层各界面粘接强度较初始值明显降低。而老化时间为75、90d时,绝热层混炼胶的绝热层生/铝界面和绝热层生/绝热层生界面粘接强度明显低于LH0~LH45d混炼胶的粘接强度,说明在70℃条件下老化75、90d时,绝热层混炼胶的状态发生了变化,绝热层交联密度的降低,导致绝热层本体强度下降,从而导致绝热层界面粘接性能的下降。

2.4 贮存时间对绝热层混炼胶其他理化性能的影响

将在70℃油浴烘箱中老化不同时间后的绝热层混炼胶取出,放至室温后,在混炼机上薄通6遍后出片,对比了老化不同时间后绝热层其他理化性能,测试结果见表4。可以看出,随着老化时间增加,绝热层的密度、导热系数、热导率、玻璃化温度没有明显变化,说明这些性能不受到混炼胶贮存时间的影

表4 贮存时间对绝热层混炼胶其他理化性能的影响

Tab. 4 The effect of storage time on other physicochemical properties of the rubber compound of insulation layer

贮存时间/d	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$\alpha/mm^2 \cdot s^{-1}$	$c_p/J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	$T_g/^\circ C$	凝胶分数/%	$\eta/ML_{1+4}^{100^\circ C}$
LH 0	1.042	0.230	0.121	1.830	45.12	96.4	50.9
LH15	1.043	0.228	0.120	1.837	46.24	97.0	47.4
LH30	1.042	0.223	0.118	1.813	46.49	96.7	49.6
LH45	1.042	0.225	0.120	1.808	45.97	96.0	50.4
LH60	1.042	0.231	0.119	1.868	44.66	94.1	51.2
LH75	1.041	0.224	0.120	1.798	44.02	90.6	52.9
LH90	1.042	0.230	0.124	1.796	45.44	86.9	56.1

响,这是因为这些宏观性能主要受到橡胶基材特性和各功能助剂的用量的影响,在70 °C环境下,橡胶基材和各功能助剂含量没有明显变化,因此,这些性能没有表现出明显的变化。

随着老化时间增加,从第75 d开始绝热层的凝胶分数^[14-20]逐渐下降,表明绝热层中形成的弹性体交联网络减少,这一结果与硫化特性中扭矩差值降低相符。

随着老化时间增加,门尼黏度在前60 d时无明显变化,从第75 d开始逐渐上升,当老化至90 d时绝热层混炼胶的门尼黏度较初始值上升10.2%。门尼黏度反应的是橡胶加工性能的好坏和分子量高低及分布范围宽窄。门尼黏度增大表明随着老化时间增加,绝热层黏度增大,可塑性越低,混炼胶不易混炼均匀及挤出加工。

2.5 贮存时间对绝热层混炼胶逸出物的影响

将在70 °C油浴烘箱中老化不同时间后的绝热层混炼胶取出,放至室温后,在混炼机上薄通6遍后出片进行硫化,硫化温度为160 °C硫化时间90 min,将硫化好的绝热层胶片裁剪成适宜大小后,放入80 °C烘箱中,每隔一段时间进行称重,测试所得的绝热层热失重率结果如图3所示。

可挥发逸出物是挥发的气体分子受分子热运动和绝热层表面气体浓度差影响由绝热层内部扩散到绝热

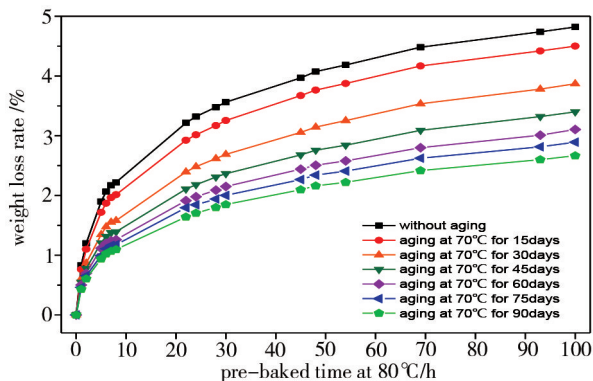


图3 绝热层热失重率

Fig. 3 Heat-weight loss rate of the EPDM insulation

层表面再扩散到外界的过程^[21]。小分子逸出物主要是硫化过程中产生的小分子物质和小分子原材料,这些小分子会缓慢释放。由逸出模型和胡克定律可知,小分子逸出过程的扩散系数随着温度升高而增大,在高温环境中,小分子物质会迅速从绝热层中逸出,而绝热层在该温度下不会发生反应,因此在该温度下的绝热层热失重率即为绝热层中逸出的小分子量占绝热层初始质量的百分比。由图3可以看出,随着老化时间的增加,同一时间内逸出的小分子量逐渐降低,说明在高温热氧老化贮存期间,绝热层中小分子逐渐逸出,降低了硫化后绝热层中逸出物的含量。

2.6 机理分析

过氧化物硫化EPDM绝热层采用过氧化物交联时,主要交联过程如图4所示:第一步是有机过氧化物中的过氧键受热发生均裂反应生成烷氧自由基,这是整个交联反应过程中最慢的,也是决定整个反应速度的步骤;第二步是烷氧自由基从EPDM链上夺取H原子,生成稳定的过氧化物分解产物和EPDM自由基;第三步是EPDM自由基之间以及自由基与EPDM之间相互偶合,最终结合形成碳-碳交联键^[22]。

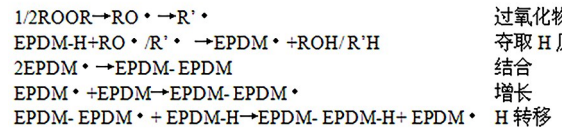


图4 EPDM过氧化物硫化机理

Fig. 4 The mechanism of peroxide vulcanization of the EPDM insulation

EPDM在热氧老化过程中,主要反应历程如图5所示:热氧老化从EPDM上丙烯单元的叔氢开始,首先生成氢过氧化物(ROOH),再分解生成烷氧自由基(RO·),烷氧自由基发生β-断裂生成酮,生成的酮进一步与烷氧自由基反应,经历羰基和烷氧自由基加成后消去烷基自由基的反应,生成酯类产物,同时大

分子链段之间发生交联^[2]。

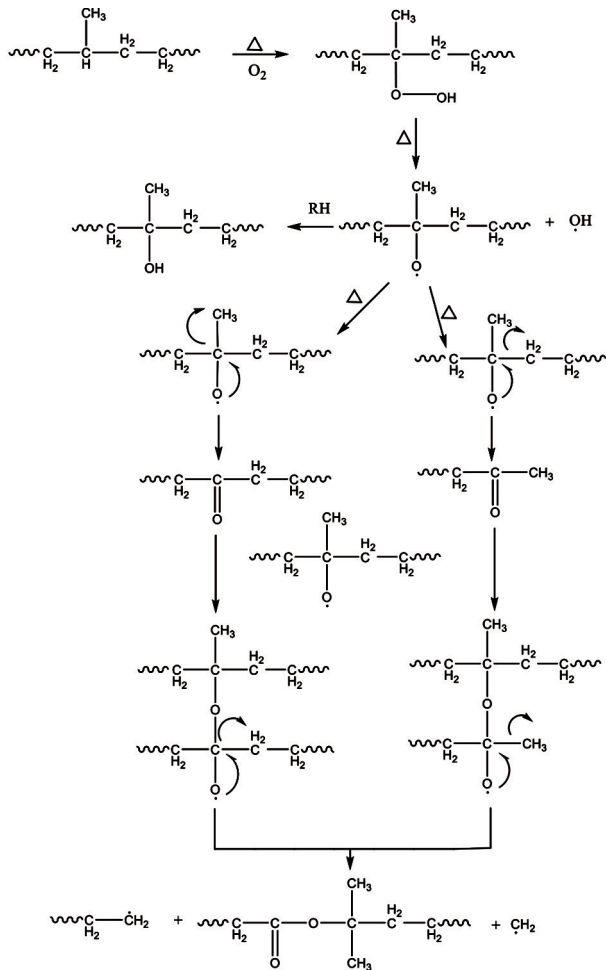


图5 EPDM热氧老化机理

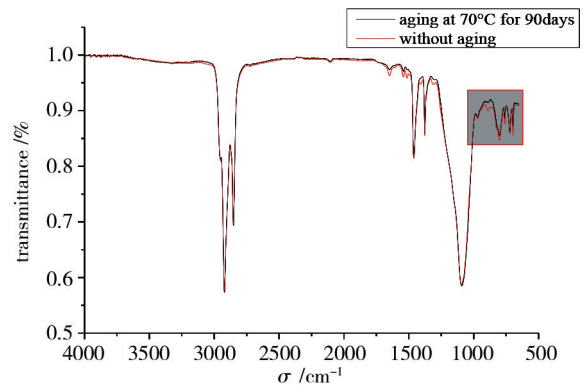
Fig. 5 The mechanism of EPDM insulation thermal oxygen aging

从图4和图5中可以看出,影响绝热层交联密度的两个主要因素:一是过氧化物交联剂受热反应生产烷氧自由基的数量降低;二是EPDM大分子链在热氧老化条件下发生断裂,断裂后生成大量小分子链段,无法与烷氧自由基反应形成大分子交联网络。

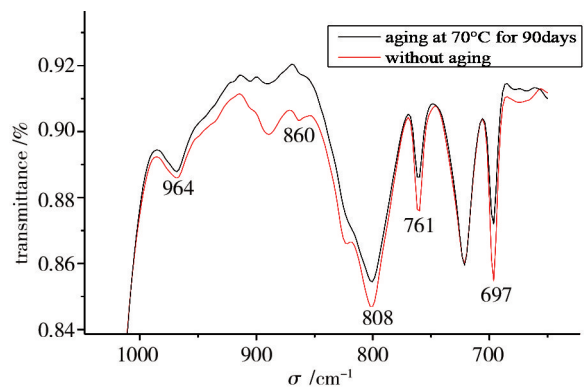
图6红外图谱中761、697 cm^{-1} 吸收峰为DCP中单取代苯环振动峰,860 cm^{-1} 为O—O键伸缩振动吸收峰^[22],1 029、1 074 cm^{-1} 等均为DCP吸收峰;老化90 d后,样品吸收峰含量均较老化时降低。

图6中964 cm^{-1} 吸收峰为EPDM中C=C键吸收峰,808 cm^{-1} 的—CH₂—的C—H振动峰,峰高主要与EPDM中的乙烯和ENB含量有关,老化后峰高均降低表明化学键浓度降低。

为有效判定随老化时间延长,绝热层力学、硫化、界面粘接性能及凝胶分数逐渐降低的原因,测定未进行老化三元乙丙绝热层及老化90 d并继续常温贮存1 a后绝热层中DCP含量。老化90 d并继续常



(a) 红外图谱对比



(b) (a)中红色方框部分放大

图6 EPDM绝热层红外图谱

Fig. 6 The IR spectrum of EPDM insulation

表5 绝热层DCP含量

Tab. 5 The content of DCP in the EPDM insulation

项目	DCP/%
LH0 d	2.14
LH90 d+常温贮存1 a	0.98

温贮存1 a后绝热层中DCP含量较未进行老化三元乙丙绝热层降低1.16%,表明在高温热氧老化及常温贮存过程中部分DCP发生了分解,使得绝热层在高温硫化过程可发生反应的裂解自由基数量减少。

将LH75和LH90 d样品继续常温贮存1 a再加入3.5 phr的DCP,并测试其力学性能和硫化性能,结果见表6和表7。可以看出,LH75 d+3.5 phr DCP和LH90 d+3.5 phr DCP绝热层扭矩差较LH75和LH90

表6 加入DCP后绝热层力学性能

Tab. 6 The mechanical properties of EPDM insulation after adding DCP

项目	σ /MPa	ψ /%
LH 75d	5.62	670.2
LH75 d+3.5phr DCP(常温贮存1 a)	6.55	297.6
LH90d	3.42	462.0
LH90 d+3.5phr DCP(常温贮存1 a)	7.20	357.1

表7 加入DCP后绝热层硫化性能

Tab. 7 The vulcanization properties of EPDM insulation after adding DCP

项目	M_H /N·m	M_L /N·m	M_H-M_L /N·m
LH 75 d	0.61	0.10	0.51
LH 75 d+3.5 phr DCP(常温贮存 1 a)	1.54	0.09	1.45
LH90 d	0.51	0.11	0.40
LH 90 d+3.5 phr DCP(常温贮存 1 a)	1.43	0.11	1.32

d样品相比,明显提高,表明添加DCP后,绝热层可发生交联反应,形成化学交联及物理缠结。但添加3.5 phr DCP后绝热层的力学性能分别较LH75和LH90 d样品相比,其力学性能明显降低,说明高温热氧老化及常温贮存后绝热层中EPDM分子链在环境热的作用下发生断裂,生成了化学性质活泼的自由基,自由基与氧快速结合生成过氧自由基,再进一步反应使橡胶分子链断裂。热氧作用的最终结果使绝热层的大分子链断裂成无数小分子自由基^[2],无法与过氧化物硫化剂形成大分子交联网络,形成的化学交联及物理缠结均为小分子交联网络,进而表现为绝热层力学性能下降。

试验数据表明70℃条件下老化75 d后,绝热层性能开始下降,因此为有效提高绝热层高温贮存有效期,延长使用寿命,应严格关注贮存温度同时远离光照及紫外线照射,在高温贮存一段时间后,对绝热层性能检测合格后方可重新使用。

3 结论

(1)在70℃高温热氧老化条件下随着老化时间延长,绝热层力学性能、硫化性能、粘接性能及凝胶分数逐渐降低。

(2)在70℃高温热氧老化条件下老化后的绝热层中添加DCP后,绝热层力学性能仍下降,但交联密度上升。

(3)过氧化物硫化剂DCP在高温条件下发生分解以及EPDM分子链在环境热的作用下发生断裂的双重作用导致绝热层在高温老化后各项性能下降。

(4)为有效提高绝热层高温贮存有效期,延长使用寿命,应严格关注贮存温度同时远离光照及紫外线照射,在高温贮存一段时间后,对绝热层性能检测合格后方可重新使用。

参考文献

[1] 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: 401-402.

PANG A M. Solid rocket propellant theory and engineering [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2014: 401-402.

[2] 李志辉. 三元乙丙橡胶老化研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第2期

LI Z H. Study on the aging of ethylene-propylene-diene monomer[D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.

[3] 涂杰昀, 景元蓉, 刘紫妍, 等. 石蜡油对三元乙丙橡胶硫化特性和力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2021, 42(1): 44-51.

TU J Y, JING Y R, LIU Z Y, et al. Effect of paraffinic oil on curing characteristic and mechanical properties of EPDM [J]. Special Purpose Rubber Products, 2021, 42(1): 44-51.

[4] 曹艳霞, 郑强, 杜森. EPDM受热氧化与动态流变行为[J]. 高分子学报, 2005(3): 408-412.

CAO Yanxia, ZHENG Qiang DU Miao. Relationships between Thermo-oxidation and dynamic rheological behavior of EPDM[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(3): 408-412.

[5] Gamlin C, Dutta N, Roy N, et al. Influence of Ethylene-propylene Ratio on the Thermal Degradation Behavior of EPDM Elastomers [J]. Thermochimica Acta, 2001, 367: 185-193.

[6] JUNG K C, ROH I T, CHANG S H. Thermal behavior and performance evaluation of epoxy-based polymer concretes containing silicone rubber for use as runway repair materials[J]. Composite Structures, 2015, 119: 195-205.

[7] KRUCZALA K, VARGHESE B, BOKRIA J, et al. Thermal aging of heterophasic propylene-ethylene copolymers: Morphological aspects based on ESR, FTIR, and DSC[J]. Macromolecules, 2003, 36(6): 1899-1908.

[8] BYSTRITSKAYA E V, MONAKHOVA T V, IVANOV V B. TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2): 197-201.

[9] DANIEL M M, ROGER A A, DORA K D, et al. Solid-state ¹³C NMR investigation of the oxidative degradation of selectively labeled polypropylene by thermal aging and γ -irradiation [J]. Macromolecules, 2004, 38(12): 107-124.

[10] ZHOU Y, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Electrical tree initiation of silicone rubber after thermal aging [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 23(2): 748-756.

[11] XU J, ZHANG Y, FENG Y B, et al. Electromagnetic and mechanical properties of carbonyl iron powder-filled methyl vinyl silicone rubber during thermal aging[J]. Polymer Composites, 2017.

[12] 杨晓红, 许进升, 周省长, 等. 三元乙丙橡胶热氧老化后的力学性能[J]. 北京理工大学学报, 2017, 37(2): 126-130.

YANG Xiaohong, XU Jinsheng, ZHOU Changsheng, et al. Microcosmic structure and mechanics performance of EPDM rubber in hot-oxygen aging [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2017, 37(2): 126-130.

[13] 张兰波, 殷茜. 丁腈橡胶磁性复合材料的热氧老化性

能[J],世界橡胶工业,2017(7):1-6.

ZHANG Lanbo, YIN Qian. Thermal oxygen aging properties of magnetic NBR composites. [J]. World Rubber Industry, 2017, 44(7):1-6.

[14] 张冶焘,王明超,何永祝,等. EPDM绝热层用过氧化物和硫磺硫化体系可挥发逸出物研究[J]. 宇航材料工艺,2022, 52(5):74-81.

ZHANG Y T, WANG M C, HEY Z, et al. Study on volatiles emission about peroxides and sulphur curing systems for EPDM insulation[J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52(5): 74-81.

[15] 宋永莱,聂海英,马新刚. NEPE推进剂凝胶分数测定方法研究[J]. 固体火箭技术,2002,25(4):35-37.

SONG Y L, NIE H Y, MA X G. Determination of gel fraction of NEPE propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(4):35-37.

[16] LAYTON L H. Chemical structural aging studies on an

propellant[R]. AD-Ao10731, 1975.

[17] SEHRARL W W. Fourier transform infrared spectroscopy [R]. ADA-079996, 1979.

[18] LAYTON L H. Chemical aging studies on ANB-3066 and TP-HI011 propellants[R]. AD-181198, 1974.

[19] FRENCH D M. Crosslink density from sol-gel contents [J]. J, Macromol. Sci -chem1, 1977, 3:643-666.

[20] OLSON D B, GILL R J. Propellant aging research[R]. AD-A179814, 1987.

[21] JEAN-MARC L, ERIC B, CEDRIC B. Measurement of volatile diffusivity in polymer particles[J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39: 315-322.

[22] 王明超,马新刚,等. ENB-EPDM绝热层硫化机理研究进展[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4):490-494.

WANG Mingchao, MA Xingang, LING Ling. Progress in mechanism of crosslinking of ENB-EPDM rubber[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(4):490-494.