

· 研究论文 ·

# 高围压下软端羟基聚丁二烯聚氨酯拉伸断裂机制与力学性能

郑佳乐 张江涛\* 周 鹏 费亦桐 张 梅 翟鹏程

(武汉理工大学物理与力学学院 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室 武汉 430070)

**摘要:** 端羟基聚丁二烯(Hydroxyl-terminated Polybutadiene, HTPB)聚氨酯是主要的固体推进剂胶黏剂材料之一,在工作状态下会承受高的内压作用,但目前缺乏对 HTPB 聚氨酯在高围压作用下的微细观结构和力学性能的研究。本工作首先采用高围压拉伸力学性能实验装置,测试软 HTPB 聚氨酯材料在不同围压(0~6.0 MPa)和初始拉伸应变率(0.0075~0.3750/s)条件下的力学性能,结合不同微细观结构表征方法,分析围压和应变率对 HTPB 聚氨酯拉伸破坏行为和力学性能的耦合影响机制。结果表明所制备 HTPB 聚氨酯材料的拉伸力学性能参数随应变率的增加而增加,围压会降低其拉伸力学性能的应变率敏感性。施加围压会增强 HTPB 聚氨酯内的微相分离,抑制塑性变形的发展,从而提高其模量、屈服强度及低应变率(0.0075/s)条件下的拉伸强度和断裂延伸率。而在高应变率条件(0.0750/s 和 0.3750/s)下,材料内部高的应力水平使得局部应力集中区域塑性变形快速发展,导致其拉伸强度和断裂延伸率随围压的增加而降低。最后基于时-压等效原理和实验结果,得到了所制备 HTPB 聚氨酯材料的弹性模量和屈服应力计算模型,计算表明所建立的模型能准确计算不同围压和应变率条件下所制备 HTPB 聚氨酯的弹性模量和屈服应力。

**关键词:** 端羟基聚丁二烯聚氨酯; 围压; 应变率; 断裂机制; 本构模型

## Tensile Fracture Mechanism and Mechanical Property of Soft Hydroxyl-terminated Polybutadiene Polyurethane under High Confining Pressure

ZHENG Jia-le, ZHANG Jiang-tao\*, ZHOU Peng, FEI Yi-tong, ZHANG Mei, ZHAI Peng-cheng

(Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, School of Physics and Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

**Abstract:** Hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane (HTPB-PU) is one of the binders widely used in solid propellants at present. Although it has to withstand the high internal pressure during the ignition phase, there is still a lack of research on the microstructure and mechanical properties of HTPB-PU under high confining pressure. In this work, the tensile mechanical properties of a soft HTPB-PU under different confining pressures (0–6.0 MPa) and initial tensile strain rates (0.0075–0.3750/s) were tested by using a self-made tensile experiment system equipped with high confining pressure device. Combined with different microstructure characterization methods, the coupling effects of confining pressure and strain rate on the tensile failure behavior and mechanical properties of HTPB-PU were analyzed. The results showed that the tensile mechanical parameters of HTPB-PU increased with increasing strain rate, while the confining pressure reduced the strain rate sensitivity of the tensile property of the fabricated HTPB-PU. Applying confining pressure can enhance microphase separation, and suppress the plastic deformation

2026-02-10 收稿, 2026-03-10 录用

基金项目: 国家自然科学基金项目(基金号 52374202, 11202154), 航天化学动力技术重点实验室开放课题(项目号 STACPL220201B04), 武汉理工大学大学生创新创业训练计划项目(项目号 S202510497231)

\* 通信联系人: 张江涛, E-mail: zhjiangtao@whut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.068

in HTPB-PU, thus improving its elastic modulus, yield strength, and tensile strength and elongation at low strain rate (0.0075/s). At high strain rates (0.0750/s and 0.3750/s), the tensile strength and elongation decrease with increasing confining pressure due to the rapid development of plastic deformation in the local stress concentration region owing to the high stress level within HTPB-PU. Finally, the models of elastic modulus and yield stress of the fabricated HTPB-PU were established based on the time-pressure superposition principle and experimental data. The calculation showed that the established model could accurately predict the elastic modulus and yield stress of HTPB-PU under different confining pressures and strain rates.

**Keywords:** Hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane; Confining pressure; Strain rate; Fracture mechanism; Constitutive model

引用: 郑佳乐, 张江涛, 周鹏, 费亦桐, 张梅, 翟鹏程. 高围压下软端羟基聚丁二烯聚氨酯拉伸断裂机制与力学性能. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.068

Citation: Zheng, J. L.; Zhang, J. T.; Zhou, P.; Fei, Y. T.; Zhang, M.; Zhai, P. C. Tensile fracture mechanism and mechanical property of soft hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane under high confining pressure. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.068

HTPB 聚氨酯是由液体聚丁二烯中的羟基(—OH)与异氰酸酯中的异氰酸根(—NCO)经过逐步加成聚合形成的含有氨基甲酸酯基(—NHCOO)的聚合物<sup>[1]</sup>。由于其成熟的合成工艺、低黏度、耐低温、优异的力学性能和相容性,是目前最主要的固体推进剂胶黏剂之一<sup>[2-4]</sup>。HTPB 聚氨酯内部—NHCOO 基团具有强极性,并且它们之间极易形成氢键,这使得—NHCOO 基团容易聚集成为硬相区,从而形成微相分离结构<sup>[2,5]</sup>。HTPB 软链段赋予了聚氨酯材料良好的弹性大变形能力,分散的硬段及硬相区可以起到物理交联及增强作用,因此其力学性能与其内部微相分离结构密切相关。为研究和改善 HTPB 胶黏剂物理、化学和力学性能,研究者从不同的角度对 HTPB 材料进行了广泛的研究。这些研究既涉及 HTPB 的反应动力学<sup>[4,6,7]</sup>和相分离表征<sup>[5,8]</sup>,也涉及原材料特性<sup>[4,9,10]</sup>与组分比<sup>[6,9,10]</sup>、HTPB 分子链改性<sup>[2,7,11]</sup>、共聚改性<sup>[9,12]</sup>、合成压力<sup>[13]</sup>、合成温度<sup>[14]</sup>、环境老化<sup>[15,16]</sup>和加载应变率<sup>[17,18]</sup>等。而在固体火箭发动机工作过程中,其燃烧室内压强会在几百毫秒内迅速上升至 10 MPa 左右<sup>[19]</sup>,并要在该压力下持续稳定运行,在此过程中 HTPB 胶黏剂会承受远高于其模量的工作压力,这可能会改变其内部氢键状态和微相分离结构,影响其破坏行为和力学性能。因此研究高围压状态下 HTPB 聚氨酯的微细观结构、破坏行为及力学性能,对 HTPB 胶黏剂的配方设计和 HTPB 固体推进剂的性能评估具有重要价值。

早在五十多年前,就有研究人员开始研究

聚合物材料在高压环境下的微观结构和力学性能特征。如 Jing 等<sup>[20]</sup>基于荧光探针法研究了压力和温度对聚异戊二烯和聚异丁烯中 Meso-双[1-(2-芘基)乙基]醚(Meso-bis[1-(2-pyrenyl) ethyl] ether, MESO-B2PEE)分子弛豫过程的影响,发现压力与温度都通过改变分子间自由体积等效调控探针迁移率,揭示了压力对分子链构象转变的作用; Rittel 和 Brill<sup>[21]</sup>在测试聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)的准静态和动态压缩力学性能时,在圆柱试样外套上套环约束其横向变形,从而实现对试样施加围压。实验发现高围压会延迟材料内部的损伤发展,使材料从脆性破坏变为塑性破坏; Zhang 等<sup>[22]</sup>采用相同的技术研究了 2 种聚天冬氨酸酯(polyaspartic esters, PAE)聚脲在高围压下的压缩力学性能与温度(233~293 K)和应变率(0.001~15000/s)的相关性; Spitzig 和 Richmond<sup>[23]</sup>在标准实验机上使用 Harwood 静水压力装置对试样施加 0~1104 MPa 的围压,研究了高密度聚乙烯和聚碳酸酯的拉伸和压缩力学性能,分析了围压对其破坏特征和拉-压力学性能不对称性的影响,发现材料的模量和流动应力与静水压力呈线性关系; Naumann 和 Stommel<sup>[24]</sup>也搭建相似的装置研究了静水压力对聚碳酸酯、聚丙烯和 PMMA 3 种材料拉伸蠕变行为的影响,发现它们的蠕变模量随静水压力的增加而增加,并且认为其影响机制与分子间自由体积的改变有关; Ferry 和 Stratton<sup>[25]</sup>基于 Williams-Landel-Ferry 自由体积理论,将松弛时间和黏度的

温度依赖性扩展至压力依赖性,揭示了高压下自由体积压缩主导的黏弹性响应,并且通过实验对比证实高压下有机硅橡胶的黏度数据与模型预测吻合,建立了对应的广义自由体积本构模型。但是由于高围压下材料力学性能实验测试的复杂性和高的技术难度,目前还缺乏相关标准实验设备,关于高分子材料在高围压下的力学性能研究发展缓慢,研究报道少,有关高围压对柔性聚氨酯材料破坏行为和力学性能的影响还缺乏研究。

近年来,为开发大推力和适用于极端环境的固体火箭发动机,关于固体推进剂在高围压下的力学性能研究受到越来越多的关注。这些工作大多表明高围压对固体推进剂初始模量的影响不大,但可以延迟其内部微结构损伤的发展,提高其强度和断裂延伸率<sup>[26-29]</sup>。Xu等<sup>[26,29]</sup>和Li等<sup>[28]</sup>还基于时-压等效原理(time-pressure superposition principle, TPSP)建立了固体推进剂围压相关的力学本构模型。但这些工作关注的是复合固体推进剂在高围压下的宏细观力学行为,对高围压下软HTPB聚氨酯黏剂的微细观结构演化和本征力学性能等缺乏研究。而对软HTPB聚氨酯材料,高围压还可能影响其内部的氢键状态及微相分离状态,使其力学行为对围压更为敏感。

为研究软HTPB聚氨酯在不同围压和拉伸应变率条件下的破坏特征和力学性能,分析围压和拉伸应变率对其断裂行为和力学性能的耦合影响机制,建立其与围压和应变率相关的初始模量和屈服应力预测模型,将完成如下三方面研究工作:一是搭建适用于软材料在高围压环境下拉伸力学性能测试的实验装置,实验研究HTPB聚氨酯材料在不同围压和拉伸应变率下的力学性能;二是根据实验结果,结合傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、示差扫描热分析(differential scanning calorimetry, DSC)和扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)等方法,分析围压和拉伸应变率对HTPB聚氨酯破坏行为和力学性能的耦合影响机制;三是基于TPSP建立与围压和应变率相关的HTPB聚氨酯弹性模量和屈服应力的预测模型。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料和HTPB聚氨酯拉伸试样制备

所使用的原材料包括端羟基聚丁二烯(HTPB,

CAS RN: 69102-90-5, 羟基(-OH)质量浓度: 0.71~0.80 mmol/g, 数均分子量 $2.7 \times 10^4 \sim 3.3 \times 10^4$ , 大庆亿鑫化工股份有限公司), 增塑剂己二酸二辛脂(Diethyl adipate, DOA, CAS RN: 123-79-5, 山东蓝帆化工有限公司), 固化剂异佛尔酮二异氰酸酯(Isophorone diisocyanate, IPDI, CAS RN: 4098-71-9, 异氰酸酯基(-NCO)质量浓度: 8.33 mmol/g, 山东蓝帆化工有限公司)。

为制备软的HTPB聚氨酯拉伸试样,首先按 $m(\text{HTPB}):m(\text{IPDI}):m(\text{DOA}) = 87.5:9.0:3.5$ 的质量比称取各组材料,其 $R$ 值(NCO:OH摩尔比)约为1.17。将各材料在110 °C条件下抽真空干燥2 h后,将HTPB和DOA在真空搅拌机(ZKJ-3, 沧州森众试验仪器有限公司)中搅拌30 min(真空度约1066.6 Pa, 转速270 r/min),随后加入固化剂IPDI,并以相同的条件将混合物再搅拌30 min;然后将混合料倒入聚四氟乙烯模具中一起放入真空箱静置30 min消除气泡;最后将样品放入烘箱中固化,先在60 °C下固化12 h,然后在40 °C下固化24 h。固化完成后将样品脱模并取出,室温下放置一周后进行表征和测试。

拉伸试样尺寸按国际标准ISO/DIS37—1990《硫化和热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》设计,为2型标准哑铃状拉伸试样,其尺寸如图1所示,标距段的尺寸为:长度20 mm、宽度4 mm、厚度5 mm。为减小拉伸过程中夹持端的滑移影响测量结果,在试样夹持端黏贴1 mm厚硬质硅胶片增加其刚度。

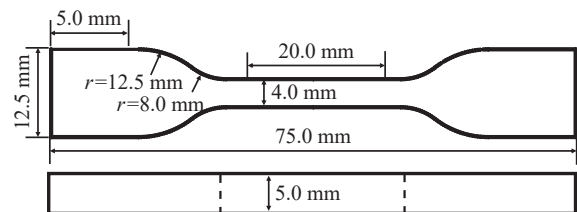


图1 拉伸试样尺寸示意图

Figure 1 Schematic of tensile specimen

### 1.2 拉伸试验方法与方案

为了测试高环境压力下HTPB聚氨酯的拉伸力学性能,搭建了如图2(a)所示的拉伸实验装置。该装置主要分为加载装置和环境压力装置。加载装置由5718HB4401型步进电机(深圳市合汇达设备有限公司)、丝杆、导轨、滑块、力传感器(HZC-B01-5 kg型, 蚌埠承映传感器有限公司)和

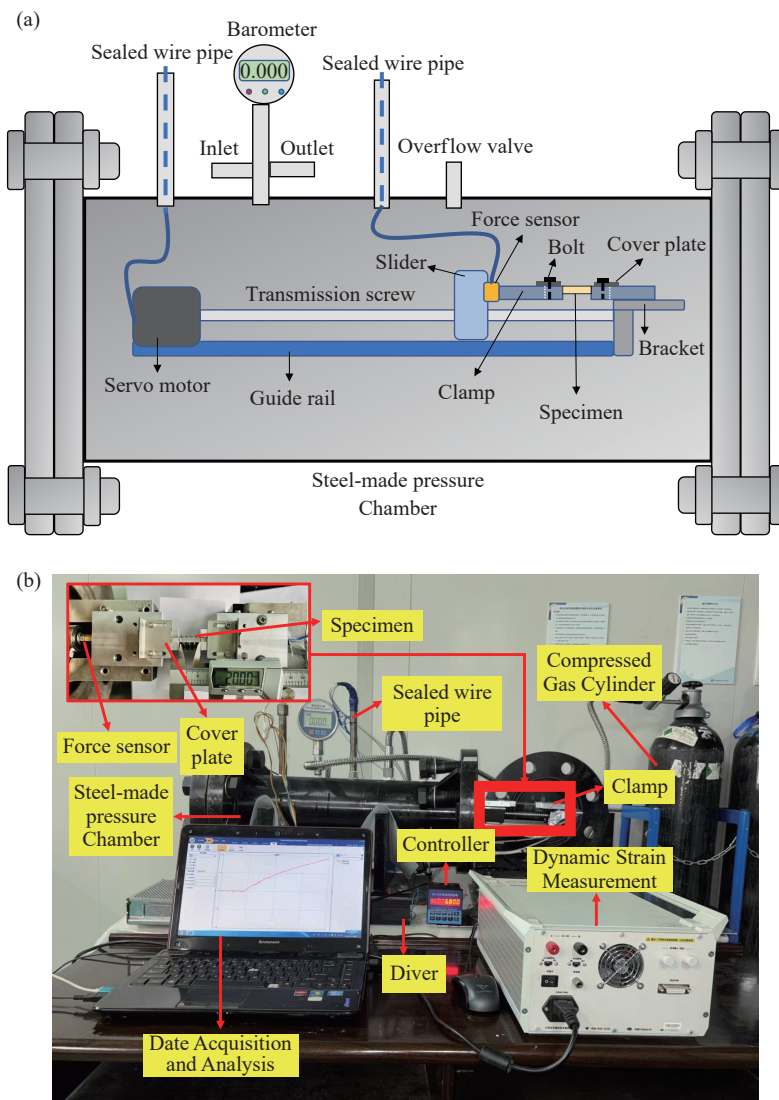


图2 高围压拉伸实验装置:(a)装置设计图;(b)实验装置图

Figure 2 Confining pressure tensile experiment system: (a) schematic diagram; (b) acture experiment system

试样夹具等组成。一夹具固定于导轨底座,另一夹具通过力传感器连接于滑块,滑块可在电机驱动下沿导轨自由滑动。将试样固定在夹具后,通过步进电机驱动滑块对试样施加位移载荷。环境压力装置由高压罐体、压缩气瓶、阀门和管道等组成。实验时整个加载装置密封于高压罐体内,通过压缩气瓶向高压罐体输入高压氮气,对试样施加围压。步进电机的控制线、电源线和力传感器导线由密封导线管引出,分别连接步进电机控制器、电源和力传感器的数据采集系统。步进电机的最快加载速率为12 mm/s。力传感器信号由DH5921动态信号测试分析采集仪(江苏东华分析仪器有限公司)自动记录。图2(b)为搭建的高环境压力下拉伸实验装置。

在拉伸测试时,将试样安装在夹具后,用盖板压住试样夹持段,用螺栓紧固盖板对试样夹持段提供横向预紧力。试样安装完成后,先启动步进电机施加约0.2 N预拉力将试样拉直。然后将加载装置整体推入高压罐内,用法兰密封后通入高压氮气,待高压罐内压强达到预设围压值后保持2 min,再启动电机进行加载测试。

为了测试围压和拉伸速率对HTPB拉伸力学性能的影响,在室温(25 °C)条件下测试了0 MPa(大气压条件)、1.5、3.0、6.0 MPa共4种围压条件下HTPB聚氨酯的拉伸力学性能,每种围压条件下测试了0.15、1.50和7.50 mm/s共3种拉伸速率,其初始应变率分别为0.0075、0.0750和0.3750/s,共12种加载工况。实验得到试样的拉力 $F$ 随时间

$t$ 的变化曲线后,根据 $\sigma = F/A_0$ 和 $\varepsilon = \Delta l/l_0$ 计算得到工程应力 $\sigma$ 和工程应变 $\varepsilon$ 。其中 $A_0$ 为试样初始横截面积, $l_0$ 为试样标距段的初始长度, $\Delta l = t \cdot v$ 为试样拉伸变形量, $v$ (mm/s)为设定的拉伸速度, $t$ (s)为加载时间。

### 1.3 微细观结构表征

FTIR表征采用美国Thermo Nicolet公司生产iS20型傅里叶变换红外光谱仪,所用测试模式为ATR,波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描32次,分辨率 $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

DSC测试采用德国耐驰公司生产的STA449C综合热分析仪。首先将样品冷却至 $-100.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持5 min,然后以 $10.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $80.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,记录热流温度曲线,测试在氮气气氛下进行。为了分析围压对HTPB聚氨酯微相结构的影响,测试前将另一组样品在 $10.0 \text{ MPa}$ 围压下保持10 min后,立即冷却至 $-100.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,然后采用上述流程在常压下进行DSC测试。

为分析围压和拉伸应变率对HTPB拉伸断裂机制的影响,将试样的拉伸断面进行喷金处理后,采用德国耐驰公司生产的ZeissSigma-300型扫描电子显微镜对拉伸断面进行SEM表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR和DSC表征结果分析

实验所用原材料HTPB、IPDI和制备的HTPB聚氨酯的FTIR谱如图3所示。在HTPB聚氨酯中未出现 $\text{-NCO}$ 基团在 $2260 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,说明IPDI完全反应。谱图中出现了明显的 $\text{-NHCOO}$ 基团的特征吸收峰,包括 $3363 \text{ cm}^{-1}$ 附

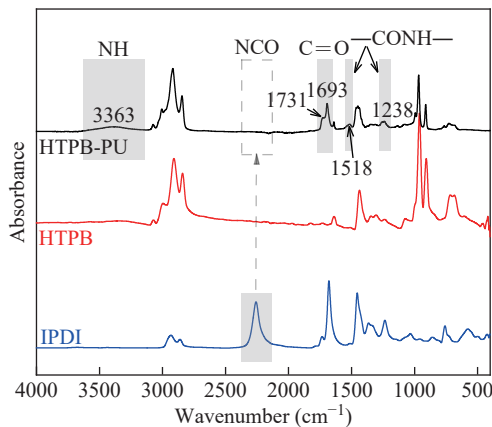


图3 原材料及HTPB聚氨酯FTIR光谱图

Figure 3 FTIR spectra of the raw materials and HTPB-PU

近 $\text{N-H}$ 键伸缩振动峰, $1780 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 范围 $\text{C=O}$ 键伸缩振动峰,还有 $1518$ 和 $1238 \text{ cm}^{-1}$ 附近峰值为酰胺基团( $\text{-CONH-}$ )中 $\text{N-H}$ 键弯曲振动和 $\text{C-N}$ 键伸缩振动的混合峰<sup>[30]</sup>,这说明成功合成了HTPB聚氨酯。

HTPB聚氨酯中 $\text{C=O}$ 基团与 $\text{-NH}$ 基团形成氢键后, $\text{C=O}$ 键吸收峰位置会发生红移。自由的、无序氢键化的以及有序氢键化 $\text{C=O}$ 键伸缩振动峰位置一般分别出现在 $1690 \sim 1710$ 、 $1710 \sim 1720$ 和 $1730 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 范围内<sup>[8]</sup>。从图3可以看出, $\text{C=O}$ 键吸收峰由2个单峰构成,说明HTPB聚氨酯中存在微相分离的现象<sup>[10,30]</sup>。在 $1693 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现尖锐的氢键化 $\text{C=O}$ 键伸缩振动峰,而在 $1731 \text{ cm}^{-1}$ 附近自由 $\text{C=O}$ 键的伸缩振动峰相对微弱得多,表明在合成的HTPB聚氨酯中,绝大部分 $\text{C=O}$ 基团都形成了有序氢键,说明其内部主要形成了结构规整的硬段微相区<sup>[9,30]</sup>。

图4为HTPB聚氨酯试样的DSC曲线图。初始试样和高压预处理后试样的玻璃化温度分别为 $-86.13$ 和 $-85.51 \text{ }^\circ\text{C}$ ,高压处理后试样的玻璃化温度略微上升 $0.62 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这可能是由于高围压压缩了HTPB聚氨酯内自由体积<sup>[25,31]</sup>,从而促进硬段间形成更多的氢键,增强了对软链段热运动的约束。但是由于氢键的快速动态重组特性,在DSC测试热流曲线前的热平衡过程使得高围压产生的氢键大多已解离,故高围压预处理对DSC曲线的影响非常微弱。该结果与Park和Kim<sup>[13]</sup>的实验结果相似,他们测试了不同压力下反应所得PTMG/MDI聚氨酯的玻璃化温度,发现随压力的增加,其玻璃化温度升高,这可能是由于高压制约了反应过

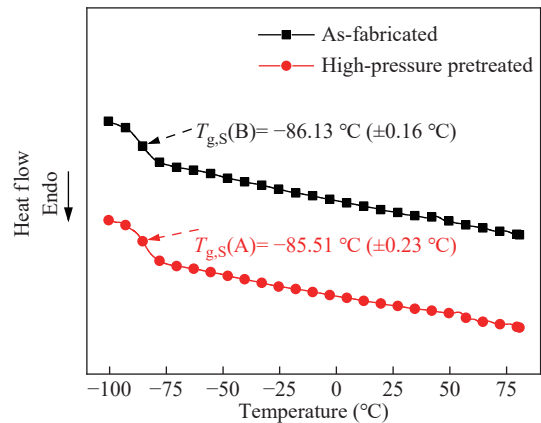


图4 HTPB聚氨酯DSC曲线

Figure 4 DSC curves of the HTPB-PU

程中的微相分离,减少了物理交联,使得更多的硬段分散在软相中所引起的。而崔慧娜<sup>[32]</sup>的分子动力学计算也表明高围压能压缩HTPB/MDI聚氨酯内的自由体积。

## 2.2 拉伸力学性能

图5为HTPB聚氨酯在不同围压条件下的工程应力-应变曲线,可以看出HTPB聚氨酯拉伸力学性能具有明显的应变率和围压相关性。在相同应变条件下,其应力随着围压和应变率的增加而增加。不同围压和应变率条件下的工程应力-应变曲线均呈现双线性特征。第一阶段为线弹性变形阶段,微观上为卷曲/弯曲分子链的拉伸伸展过程,其宏观刚度由分子链内化学键的拉伸刚度与键角的弯曲刚度决定;第二阶段为塑性变形阶段,该阶段由于分子链间的滑移、解缠和氢键的破坏等产生塑性变形,降低其刚度<sup>[17,33]</sup>。

实验表明在应变率为0.0075/s时,所测试HTPB聚氨酯的拉伸强度 $\sigma_T$ 和断裂伸长率 $\lambda_T$ 随围压的增大而增大。在0、1.5、3.0、6.0 MPa 4种围压条件下, $\sigma_T$ 分别为0.366、0.407、0.479和0.525 MPa,

$\lambda_T$ 分别为2.575、2.660、2.759和2.885。这是由于随着围压的增加,HTPB内自由体积减少<sup>[25,31,32]</sup>,氢键增多,且被破坏的氢键更容易发生重组形成新的氢键。这些因素会增加链段运动阻力,延缓塑性变形,从而提高其强度和延伸率。而在应变率为0.0750/s和0.3750/s时, $\sigma_T$ 和 $\lambda_T$ 随着围压的增大而降低。如在应变率为0.3750/s时,4种围压条件下 $\sigma_T$ 分别为0.881、0.837、0.861和0.787 MPa, $\lambda_T$ 分别为4.713、4.431、4.437和4.098。这是由于在高围压和高应变率条件下材料内部应力水平高,使得应力集中区域损伤快速发展,导致材料更早发生了破坏。

为量化分析围压和应变率对HTPB聚氨酯力学性能的影响,采用双切线法<sup>[34]</sup>(如图5a所示)确定了HTPB聚氨酯在不同载荷条件下的弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ 。首先取0~10%应变范围内的应力-应变曲线进行线性拟合( $\sigma=E\varepsilon$ )得到弹性模量 $E$ 。然后取断裂前10%应变范围( $\varepsilon_T-0.1 < \varepsilon < \varepsilon_T$ , $\varepsilon_T$ 为断裂应变)的应力-应变曲线进行线性拟合,其与弹性段拟合直线的交点(图5a中点M)所对应的

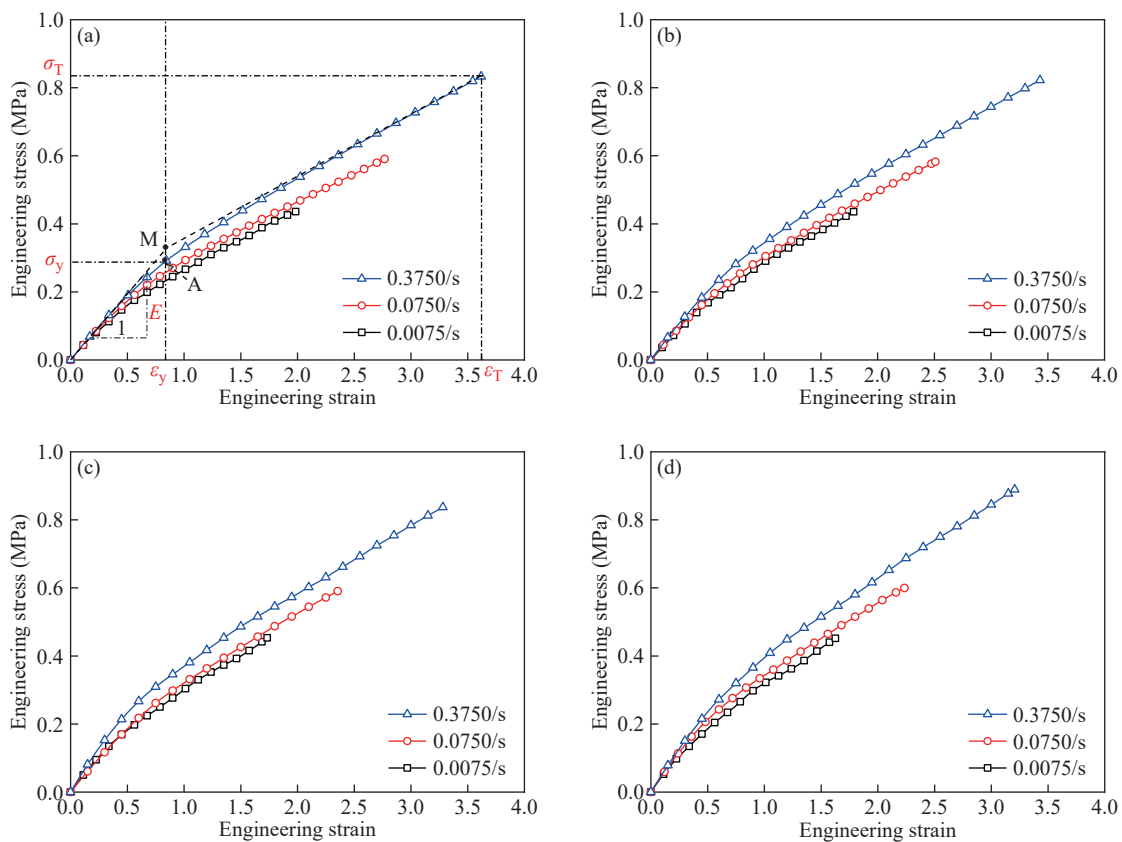


图5 HTPB聚氨酯在不同测试条件下的应力-应变曲线:(a) 0 MPa;(b) 1.5 MPa;(c) 3.0 MPa;(d) 6.0 MPa

Figure 5 The engineering stress-strain curves of the tensile tests for the HTPB-PU under various confining pressure conditions and strain rates: (a) 0 MPa; (b) 1.5 MPa; (c) 3.0 MPa; (d) 6.0 MPa

应变取为材料的屈服应变 $\varepsilon_y$ , 而应力-应变曲线上与屈服应变对应的应力(图5a中点A应力)取为材料的屈服应力 $\sigma_y$ 。

图6为所测试的HTPB聚氨酯弹性模量和屈服应力随围压和应变率的变化趋势图。在同一应变率条件下, 其弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ 均随围压的增加而增加。这反应了高围压下自由体积的减少、氢键增加及其快速重组特性对材料的强化作用。在相同围压条件下, HTPB聚氨酯的弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ 均随应变率的增加而增加, 且在高围压条件下增加趋势变缓。如在常压下当应变率从0.0075/s增加至0.3750/s时, 弹性模量从0.348 MPa升至0.447 MPa, 绝对增量和相对增量分别为0.099 MPa和28.4%; 而在6.0 MPa围压时, 弹性模量从0.461 MPa升至0.518 MPa, 绝对增量和相对增量分别为0.057 MPa和12.4%。这是由于所测试软HTPB聚氨酯的高熵特性, 其刚度主要由不同构象间的势垒决定, 由于键角的弯曲势能随应变速率增加而升高, 使得材料性能具有应变率相关性<sup>[17]</sup>。而施加随围压能促进分子链构象的转变<sup>[20]</sup>, 从而降低了软HTPB聚氨酯力学性能的率相关性。本实验测试也表明, 围压对HTPB聚氨酯拉伸力学性能的影响会逐渐趋向饱和。Traissac等<sup>[19]</sup>在研究HTPB固体推进剂在不同围压下的拉伸力学性能时也发现了相同的现象。

### 2.3 拉伸断裂形貌与机制分析

图7为HTPB试样拉伸断面SEM图。在不同加载条件下HTPB试样均发生突然断裂, 在发生断裂前试样标距段变形均匀, 没有观察到颈缩等非

均匀变形。从图可以看出, 大气压条件(0 MPa)下的断裂面(图7a和图7c)能观察到塑性滑移变形所产生的次生微裂纹(红色箭头所示)和大量撕裂脊。而高围压条件下的断面(图7b和图7d)主要呈现撕裂脊, 断面相对平整, 未见到明显次生微裂纹, 这表明高围压抑制了HTPB内部塑性变形的发展。

从图7还可以看出在高应变率条件下试样断面(图7c和图7d)更加平整, 断面上的次生裂纹和撕裂脊减少。这是由于在低应变率条件下有充足的时间供分子链发生滑移和解缠等塑性变形, 使得材料在较低外力和较小整体变形条件下就发生拉伸破坏, 但产生了更大的局部塑性变形<sup>[17]</sup>。在此条件下增加围压有利于抑制塑性变形的发展, 提升其强度和延伸率。而在高应变率条件下, 聚氨酯分子链没有充足时间解缠和延伸, 分子链之间摩擦阻力增大, 从而提升其刚度和屈服强度。在此条件下增加围压, 会导致含局部缺陷的区域应力集中水平过高, 导致该区域塑性变形快速发展形成宏观裂纹, 使得试样在较小变形条件下发生断裂, 降低其拉伸强度和断裂延伸率。

### 2.4 围压和应变率相关的模量与屈服应力模型

根据TPSP, 压强移位因子 $a_p$ 可以表示为<sup>[25]</sup>

$$\lg a_p = \lg \left( \frac{t}{t_{\text{ref}}} \right) = \frac{C_3 (P - P_{\text{ref}})}{C_4 - (P - P_{\text{ref}})} \quad (1)$$

式中:  $t$ 和 $t_{\text{ref}}$ 分别表示在实验围压 $P$ 和参考围压 $P_{\text{ref}}$ 条件下, 获取大小相同的黏弹性参数所需的时间,  $C_3$ 和 $C_4$ 为模型参数。

当HTPB聚氨酯在恒定围压和应变率 $\dot{\varepsilon}$ 作用下拉伸变形时,  $a_p$ 为常量, 且 $t = t_{\text{ref}} a_p$ , 可得到实验

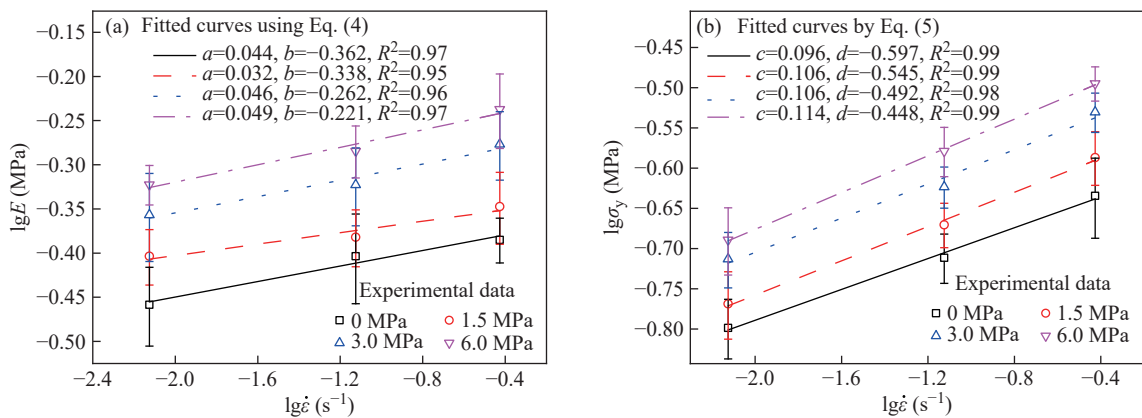


图6 不同围压下载端羟基聚丁二烯聚氨酯力学性能参数与应变率的双对数曲线:(a)弹性模量;(b)屈服应力

Figure 6 Double logarithmic curves of the mechanical parameters and strain rate at various confining pressure conditions: (a) Elastic modulus; (b) Yield stress

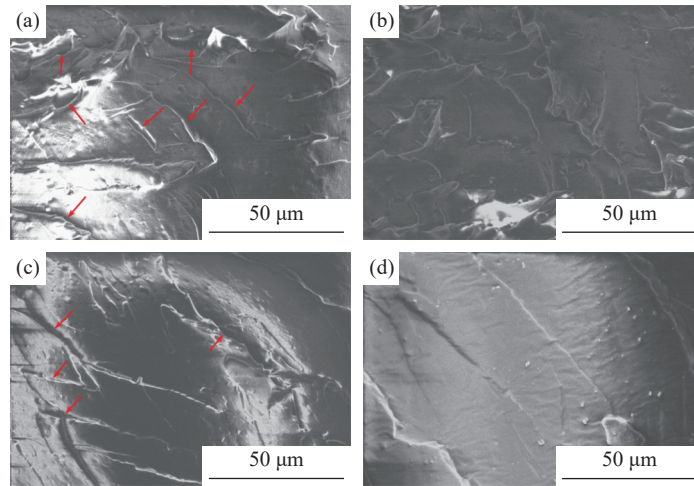


图7 不同条件下 HTPB 聚氨酯试样拉伸断面 SEM 图: (a) 0 MPa-0.0075/s; (b) 6.0 MPa-0.0075/s; (c) 0 MPa-0.3750/s; (d) 6.0 MPa-0.3750/s

Figure 7 SEM images of the fracture surfaces for the HTPB-PU specimens at various testing conditions: (a) 0 MPa-0.0075/s; (b) 6.0 MPa-0.0075/s; (c) 0 MPa-0.3750/s; (d) 6.0 MPa-0.3750/s

围压下应变率 $\dot{\varepsilon}$ 和参考围压下应变率 $\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}$ 之间的关系为

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon}{d(t_{\text{ref}} a_p)} = \frac{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}}{a_p} \quad (2)$$

结合式(1)和式(2), 整理可得应变率压强等效关系:

$$\lg a_p = \lg \left( \frac{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}}{\dot{\varepsilon}} \right) = \lg \dot{\varepsilon}_{\text{ref}} - \lg \dot{\varepsilon} = \frac{C_3 (P - P_{\text{ref}})}{C_4 - (P - P_{\text{ref}})} \quad (3)$$

为了基于式(3)计算压强移位因子 $a_p$ , 将实验测试的弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ 与应变率的关系用双对数坐标表示<sup>[29]</sup>:

$$\lg E = a \lg \dot{\varepsilon} + b \quad (4)$$

$$\lg \sigma_y = c \lg \dot{\varepsilon} + d \quad (5)$$

式中 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $d$ 为拟合常数。

式(4)和式(5)结果如图6所示。设参考围压 $P_{\text{ref}} = 0$  MPa。根据 TPSP, 将其它围压下的实验数据水平移动至与参考围压下的数据重叠, 其水平移位距离即为该围压下 $\lg a_p$ 的值。得到弹性模量和屈服应力的移位因子如图8所示, 其中也给出了采用式(1)拟合的结果曲线。图6和图8中拟合结果与实验结果的对比表明, 所测试 HTPB 聚氨酯材料在高围压下的弹性模量和屈服应力也遵循时-压等效机制。

通过以上移位方法得到的参考压强下弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ 与应变率的关系曲线即为其主曲线。结果如图9所示, 它们与应变率 $\dot{\varepsilon}$ 的关系也

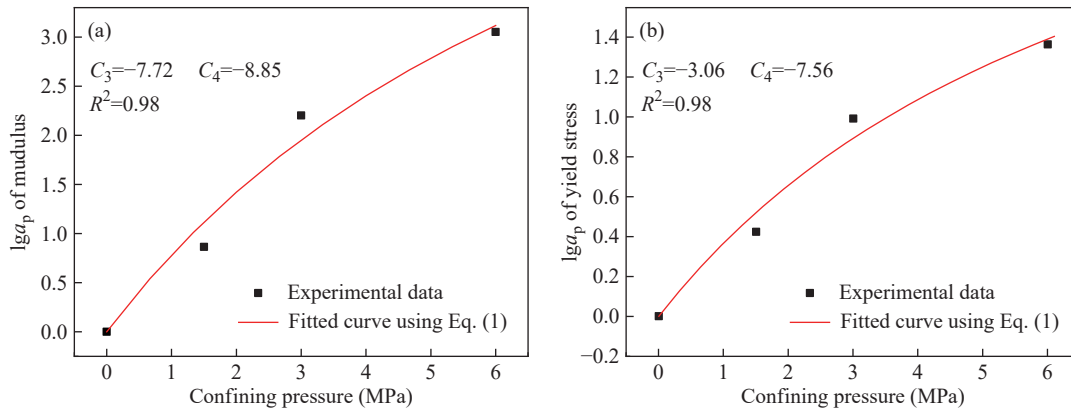


图8 移位因子 $a_p$ 及式(1)拟合曲线对比图: (a)弹性模量移位因子; (b)屈服应力移位因子

Figure 8 Time-pressure shift factor  $a_p$  and the fitted results using Eq. (1): (a) Shift factor of elastic modulus; (b) Shift factor of yield stress

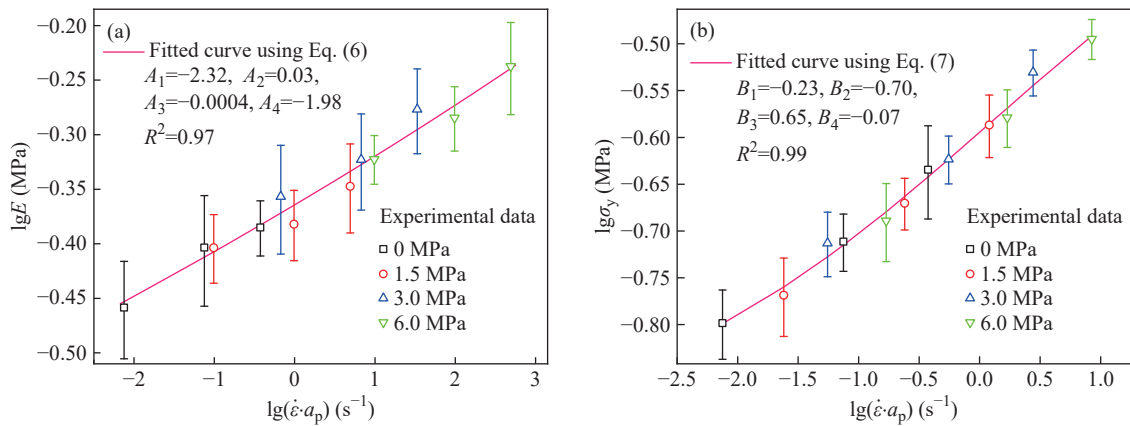


图9 力学性能参数主曲线及拟合曲线对比: (a)弹性模量; (b)屈服应力

Figure 9 Master curves of the mechanical parameters reduced to atmospheric pressure and the fitted results: (a) Elastic modulus; (b) Yield stress

满足如下函数<sup>[29]</sup>:

$$\lg E = A_1 + \frac{A_2}{1 + \exp(A_3 \lg(\dot{\epsilon} a_p) + A_4)} \quad (6)$$

$$\lg \sigma_y = B_1 + \frac{B_2}{1 + \exp(B_3 \lg(\dot{\epsilon} a_p) + B_4)} \quad (7)$$

式中 $A_i$  ( $i=1,2,3,4$ )和 $B_i$  ( $i=1,2,3,4$ )为模型参数。

采用式(6)和式(7)拟合 $E$ 和 $\sigma_y$ 主曲线,结果如图9所示,可以看出式(6)和式(7)可以很好地预测不同围压和应变率条件下所制备HTPB聚氨酯材料的弹性模量 $E$ 和屈服应力 $\sigma_y$ ,其决定系数(the coefficient of determination,  $R^2$ )最低为0.97。

### 3 结论

为研究围压对软HTPB聚氨酯拉伸力学性能和破坏机制的影响,本研究采用课题组搭建的高围压拉伸力学性能实验装置测试了HTPB聚氨酯材料在不同围压和拉伸应变率条件下的力学性能,结合FTIR、DSC和SEM等微细观结构表征方法,分析了围压和应变率对HTPB聚氨酯拉伸破坏行为和力学性能的耦合影响机制,基于TPSP建立了与围压和应变率相关的HTPB聚氨酯弹性模量和屈服应力预测模型。

结果表明,所制备HTPB聚氨酯材料的弹性模量、屈服应力、拉伸强度和断裂延伸率等均随应变率的增加而增加,围压能促进分子构象的转变,降低分子链构象间势垒,降低软HTPB聚氨酯拉伸力学性能的应变率相关性。

环境围压会压缩HTPB聚氨酯内自由体积,增强-NHCOO基团间的氢键作用,提升相分离水

平,从而增强链段相对运动阻力,抑制HTPB内部塑性变形的发展,提高其模量和屈服强度。对断裂强度和断裂伸长率,在低应变率条件(0.0075/s)时,由于材料内部应力水平低,增加围压有利于抑制塑性变形的发展,提升其拉伸强度和延伸率;而在高应变率条件(0.0750和0.3750/s)时,由于材料内部应力水平高,增加围压会导致含局部缺陷区域的应力集中水平过高,引起试样提前断裂,降低其断裂应力和断裂延伸率。

最后基于实验测试的不同围压条件下HTPB聚氨酯的弹性模量和屈服应力与应变率的关系,根据TPSP得到了弹性模量和屈服应力的压强移位因子 $a_p$ 和它们的主曲线方程。计算表明,所建立的模型能准确计算不同围压和应变率条件下所制备HTPB聚氨酯的弹性模量和屈服应力。

### 参考文献

- 1 Bayer, O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angew. Chem.*, **1947**, 59(9), 257-272.
- 2 Gao, Y.; Lv, J.; Liu, L. C.; Yu, Y. F. Effect of diacylhydrazine as chain extender on microphase separation and performance of energetic polyurethane elastomer. *E Polym.*, **2020**, 20(1), 469-481.
- 3 Zhang, W. S.; Zhang, T.; Liu, H. H.; Zheng, Y. W.; Zhong, Y. Y.; Wang, G. N.; Zhu, Q.; Liu, X. H.; Zhang, L. Y.; Li, H. B. Synthesis and characterization of a novel hydroxy telechelic polyfluoroether to enhance the properties of HTPB solid propellant binders. *Colloid. Surface. A*, **2022**, 648, 129199.
- 4 Meng, D. Q.; Sang, L. P.; Zhang, P. G.; Deng, J. R.; Guo, X. Properties of high *cis*-1, 4 content hydroxyl-terminated

- polybutadiene and its application in composite solid propellants. *Def. Technol.*, **2024**, 40, 199–209.
- 5 Cheng, B. X.; Gao, W. C.; Ren, X. M.; Ouyang, X. Y.; Zhao, Y.; Zhao, H.; Wu, W.; Huang, C. X.; Liu, Y.; Liu, X. Y.; Li, H. N.; Li, R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications. *Polym. Test.*, **2022**, 107, 107489.
- 6 陈清元, 陈中华, 程时远, 陈沛智. HTPB/TDI 的反应动力学研究. *高分子材料科学与工程*, **1996**, 12(3), 45–49.
- 7 And, B. L.; de la Fuente, J. L. Non-isothermal DSC and rheological curing of ferrocene-functionalized, hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane. *React. Funct. Polym.*, **2016**, 107, 60–68.
- 8 Niu, Z. H.; Wang, Y. M.; Wang, X.; Yin, D. X.; Shou, T.; Cao, P. F.; Zhao, X. Y.; Hu, S. K.; Zhang, L. Q. Investigating the effect of chain extender on the phase separation and mechanical properties of polybutadiene-based polyurethane. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(19), 2400259.
- 9 刘芸彤. 端羟基聚丁二烯基聚氨酯弹性体微观结构与动态力学性能研究. 北京化工大学硕士学位论文, **2020**.
- 10 徐宏, 任祥忠, 刘剑洪, 田德余. HTPB 型聚氨酯的力学性能及其微相分离结构. *工程塑料应用*, **2000**, 28(4), 26–28.
- 11 曹哲, 介素云, 李伯耿. 环氧丁羟型聚氨酯弹性体的制备与性能. *高分子学报*, **2017**, (8), 1350–1357.
- 12 薛曙昌, 张志平, 应圣康. 端羟基聚丁二烯型聚氨酯/聚苯乙烯(或聚甲基丙烯酸甲酯)互穿网络的形态和玻璃化转变. *高分子学报*, **1989**, (5), 620–623.
- 13 Park, K. C.; Kim, S. C. Bulk polymerization of polyurethane under high pressure. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39(3), 639–647.
- 14 Catherine, K. B.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2000**, 59(1), 93–100.
- 15 Evrard, T.; Bonnet, J.; Vandenbroucke, A.; Castelnau, O.; Richaud, E. Moisture and temperature ageing on htpb based propellants binder. *Macromol. Symp.*, **2025**, 414(3), 70051.
- 16 Villar, L. D.; Cicaglioni, T.; Diniz, M. F.; Takahashi, M. F. K.; Rezende, L. C. Thermal aging of HTPB/IPDI-based polyurethane as a function of NCO/OH ratio. *Mat. Res.*, **2011**, 14(3), 372–375.
- 17 郭豪, 贾非, 陈琰霏, 塔力哈特·吾拉孜别克, 尹宗琦, 孙东磊. 应变速率对硬质聚氨酯准静态拉伸行为的影响. *材料导报*, **2022**, 36(5), 216–219.
- 18 Jordan, J. L.; Montaigne, D.; Gould, P.; Neel, C.; Sunny, G.; Molek, C. High strain rate and shock properties of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) with varying amounts of plasticizer. *J. Dyn. Behav. Mater.*, **2016**, 2(1), 91–100.
- 19 Traissac, Y.; Ninous, J.; Nevriere, R.; Pouyet, J. Mechanical behavior of a solid composite propellant during motor ignition. *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, 68(1), 146–157.
- 20 Jing, D. P.; Bokobza, L.; Sergot, P.; Monnerie, L.; Collart, P.; de Schryver, F. C. Investigation of polymer dynamics through the pressure effect on intramolecular excimer formation of a small probe. *Polymer*, **1989**, 30(3), 443–446.
- 21 Rittel, D.; Brill, A. Dynamic flow and failure of confined polymethylmethacrylate. *J. Mech. Phys. Solids*, **2008**, 56(4), 1401–1416.
- 22 Zhang, X. Q.; Wang, J. J.; Guo, W. G.; Zou, R. L. A bilinear constitutive response for polyureas as a function of temperature, strain rate and pressure. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(35), 45256.
- 23 Spitzig, W. A.; Richmond, O. Effect of hydrostatic pressure on the deformation behavior of polyethylene and polycarbonate in tension and in compression. *Polym. Eng. Sci.*, **1979**, 19(16), 1129–1139.
- 24 Naumann, T.; Stommel, M. Influence of hydrostatic pressure and volumetric strain on the mechanical long term behavior of polymers. *J. Polym. Eng.*, **2012**, 32(6-7), 327–333.
- 25 Ferry, J. D.; Stratton, R. A. The free volume interpretation of the dependence of viscosities and viscoelastic relaxation times on concentration, pressure, and tensile strain. *Kolloid Z.*, **1960**, 171(2), 107–111.
- 26 Li, H.; Xu, J. S.; Chen, X.; Zhang, J. F.; Li, J. A nonlinear viscoelastic constitutive model with damage and experimental validation for composite solid propellant. *Sci. Rep.*, **2023**, 13, 2049.
- 27 Wang, Z. J.; Qiang, H. F. Mechanical properties of thermal aged HTPB composite solid propellant under confining pressure. *Def. Technol.*, **2022**, 18(4), 618–625.
- 28 Li, C. T.; Li, H. Y.; Wu, W. J.; Li, W.; Pang, A. M. Uniaxial tensile mechanical behavior research of HTPB propellant under wide temperature and confining pressure. *AIP Adv.*, **2023**, 13(12), 125308.
- 29 Li, H.; Wang, S. X.; Li, M.; Xu, J. S.; Fan, X. G.; Chen, X. Experimental research on tensile mechanical properties of NEPE propellant under confining pressure. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2020**, 45(11), 1769–1779.
- 30 Ahmad, N.; Khan, M. B.; Ma, X. Y.; Ul-Haq, N.; Ihtasham-ur-Rehman. Dynamic mechanical characterization of the crosslinked and chain-extended HTPB based polyurethanes. *Polym. Polym. Compos.*, **2012**, 20(8), 683–692.

- 31 White, R. P.; Lipson, J. E. G. Cooperative free volume rate model applied to the pressure-dependent segmental dynamics of natural rubber and polyurea. *Rubber Chem. Technol.*, **2019**, 92(4), 612–624.
- 32 崔慧娜. HTPB/MDI型聚氨酯弹性体的分子动力学模拟. 西南交通大学硕士学位论文, **2018**.
- 33 Lu, Y.; Jiang, J. W.; Yoon, S.; Kim, K. S.; Kim, J. H.; Park, S.; Kim, S. H.; Piao, L. H. High-performance stretchable conductive composite fibers from surface-modified silver nanowires and thermoplastic polyurethane by wet spinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(2), 2093–2104.
- 34 Mostaghel, N.; Byrd, R. A. Inversion of Ramberg–Osgood equation and description of hysteresis loops. *Int. J. Non Linear Mech.*, **2002**, 37(8), 1319–1335.