

# 不同温度下丁羟包覆层的横向弛豫时间与拉伸性能的相关性

李科<sup>1</sup> 郑坚<sup>1</sup> 支建庄<sup>1</sup> 李俊<sup>2</sup> 张凯伦<sup>3</sup>

(1 陆军工程大学, 石家庄 050003)

(2 95918部队, 广水 432700)

(3 国家电网成都电力公司, 成都 610047)

**文 摘** 为了研究不同温度下丁羟包覆层的横向弛豫时间与拉伸性能的相关性,开展了核磁共振和拉伸应力-应变性能测定试验。单因素方差分析表明温度对横向弛豫时间有显著影响;试验温度从30℃升到90℃,横向弛豫时间呈线性增大;90℃升到130℃,横向弛豫时间先减小后增大。30~90℃,升温使包覆层的拉伸强度下降,断裂伸长率升高;在100℃较90℃强度得到了提高,断裂伸长率稍有降低;在100~130℃时,受复杂化学反应和分子热运动共同影响,断裂伸长率迅速增加,强度降低。断裂伸长率、拉伸强度均与横向弛豫时间存在较好的相关性,利用该关系可以预测丁羟包覆层在不同横向弛豫时间下的拉伸性能。

**关键词** 丁羟包覆层,横向弛豫时间,温度,拉伸性能,方差分析

中图分类号:V512

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.01.014

## Correlation Between Transverse Relaxation Time and Tensile Properties of HTPB Inhibitor at Different Temperature

LI Ke<sup>1</sup> ZHENG Jian<sup>1</sup> ZHI Jianzhuang<sup>1</sup> LI Jun<sup>2</sup> ZHANG Kailun<sup>3</sup>

(1 Army Engineering University, Shijiazhuang 050003)

(2 95918 Forces, Guangshui 432700)

(3 State Grid Chengdu Electric Power Company, Chengdu 610047)

**Abstract** The tests of nuclear magnetic resonance (NMR) and tensile mechanical properties were undertaken, aiming to analyze the correlation between the transverse relaxation time and tensile properties of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) inhibitor at different temperature. One-way analysis of variance shows that temperature has a significant influence on transverse relaxation time. Transverse relaxation time increases linearly while the test temperature rises from 30℃ to 90℃. From 90℃ to 130℃, transverse relaxation time decreases, then follows by an increase. Within the range from 30℃ to 90℃, the rise of temperature brings down tensile strength, and makes elongation at break increase. The strength of the material at 100℃ is higher than that at 90℃, but the elongation is a slight lower. However, raising the temperature from 100℃ to 130℃, the elongation at break increases drastically while the material loses its strength, due to the influence of complicated chemical reaction and molecular thermal motion. Moreover, both the elongation at break and the tensile strength have the good correlations with transverse relaxation time. Based on that relationship, the tensile mechanical properties of HTPB inhibitor can be predicted at different transverse relaxation time.

**Key words** HTPB inhibitor, Transverse relaxation time, Temperature, Tensile properties, Analysis of variance

### 0 引言

丁羟包覆层是指以丁羟(端羟基聚丁二烯,即

HTPB)橡胶为基体,添加了耐烧蚀填料和扩链剂等组分的粘弹性材料,其作为推进剂与绝热层粘结的

收稿日期:2018-03-26

第一作者简介:李科,1993出生,硕士研究生,主要从事丁羟包覆层力学性能研究工作。E-mail:763722187@qq.com

过渡层,能够对壳体与药柱之间的应力、应变的传递起重要的缓冲作用,要求材料具有良好的力学性能,尤其是必须有较大的伸长率和强度<sup>[1-3]</sup>。丁羟橡胶是一种强烈依赖于温度的材料,外界温度的变化对其交联网络结构和力学性能有重要的影响<sup>[4-5]</sup>。

力学性能是丁羟橡胶材料的研究重点<sup>[6-8]</sup>, V. Sekkar等<sup>[9]</sup>通过研究HTPB黏合剂在不同温度下的弹性模量和不同交联密度下的活化能,指出了温度和交联密度对HTPB黏合剂的力学性能有显著影响。李松年等<sup>[10-14]</sup>研究了HTPB固体推进剂的加速老化规律,发现黏合剂分子中C=C键氧化分解引起的黏合剂网络结构破坏,是导致推进剂力学性能下降的主要原因。从上述研究可以看出,宏观力学性能的改变必定是微观网络结构变化的体现。

根据核磁基本原理,同类材料的横向弛豫时间与交联密度存在较好的相关性<sup>[15-17]</sup>,而宏观力学性能受交联密度的影响,所以可以认为横向弛豫时间与材料的宏观力学性能存在一定关联。M. Pojić等<sup>[18]</sup>采用核磁共振进行研究,以横向弛豫时间描述其微观性能,确定了小麦生面团的分子结构与机械性能的关联。L. Lacourpaille等<sup>[19]</sup>结合横向弛豫时间和剪切性能进行对照用以研究肌肉的损伤特性,发现交叉桥数目和肌联蛋白可能均对运动损伤后肌肉的弹性模量有影响。材料的横向弛豫时间已经被广泛应用到了高分子材料领域,而描述包覆层材料横向弛豫时间与力学性能关系的相关研究还未见报道。核磁共振因其快速、无损、节约样品的优点而广受关注,如若找到横向弛豫时间与宏观力学性能的关联性,即可在只进行核磁试验的情况下预测包覆层材料的力学性能,其过程操作简单且节约样品,具有重要的工程意义。

本文以丁羟包覆层为研究对象,在常温和高温下进行核磁共振和拉伸应力-应变性能测定试验,根据试验数据和现象,分析不同温度下丁羟包覆层材料的横向弛豫时间和拉伸应力-应变性能以及它们的相关性。

### 1 核磁共振求横向弛豫时间的基本原理

横向弛豫时间 $T_2$ 又叫自旋-自旋弛豫时间,是由自旋系统内部的能量交换所引起的,反映了聚合物内部氢质子所处的化学环境,与氢质子所受的束缚力和自由度紧密相关,而氢质子的束缚程度又与样品的微观网络结构密不可分<sup>[20]</sup>。样品在不同温度下,分子内部化学环境必定不同,氢质子受到的束缚或者自由度也不同,氢质子所受束缚越大或其自由度越小, $T_2$ 越短。

横向弛豫时间 $T_2$ 的测量采用CPMG脉冲序列如

图1所示,它克服了自旋回波序列测 $T_2$ 周期长和CP序列测 $T_2$ 误差大的缺点,能够相对快速、准确地测出 $T_2$ <sup>[21]</sup>。

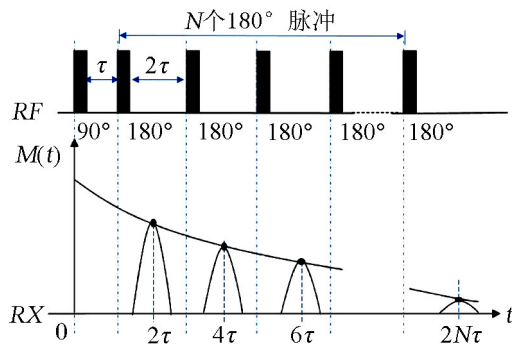


图1 CPMG脉冲序列

Fig. 1 CPMG pulse sequence

图中RF为射频脉冲的触发时序,RX为核磁信号的接收时序, $\tau$ 为半回波时间。

$90^\circ$  RF脉冲后, $M(t) = M_0$ ,核自旋开始自由进动和弛豫,此时的共振信号叫自由感应衰减(FID)信号,如式

$$M(t) = M_0 \times e^{-t/T_2} \quad (1)$$

之后分别在 $t = \tau, 3\tau, 5\tau, \dots, (2N - 1)\tau$ 时加上 $180^\circ$ 脉冲,于是在 $t = 2\tau, 4\tau, 6\tau, \dots, 2N\tau$ 得到回波,其峰值为:

$$M(2N\tau) = M_0 \times e^{-2N\tau/T_2} \quad (2)$$

再根据峰值数据就可以算出横向弛豫时间 $T_2$ 。

## 2 试验

### 2.1 核磁共振分析

主要试验设备为纽迈(NIU MAG)VTMR20-010V-T核磁共振变温分析系统,磁场强度 $(0.5 \pm 0.05)$  T,探头线圈 $\Phi 10$  mm,温度控制范围 $30 \sim 130$   $^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.3$   $^\circ\text{C}$ )。

将由西安国营845厂提供的丁羟包覆层材料切成 $8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的长条状试样置于与设备配套试管( $\Phi 8.5 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ )内,依次进行 $30 \sim 130$   $^\circ\text{C}$ 的测试。试管从 $30$   $^\circ\text{C}$ 开始升温,每隔 $10$   $^\circ\text{C}$ 进行一次测试,在每个对应测试温度下恒温稳定1 h后,再进行数据采集,最后将 $130$   $^\circ\text{C}$ 测试过的样品冷却至 $30$   $^\circ\text{C}$ ,保温1 h,再进行一组对照试验,试验结束后,保存每个试样在不同温度下的测试数据。

试验过程中,升温到 $75$   $^\circ\text{C}$ 和 $115$   $^\circ\text{C}$ 的时候保存1 h,并测试样品的 $T_2$ ,作为验证试验。

### 2.2 拉伸应力-应变性能测定

主要设备为INSTRON5982材料试验机,最大载荷100 kN,有效拉伸试验空间大于2 m,误差小于0.5%。

将与2.1节中材料同一批次的丁羟包覆层材料按照QJ916—85《固体发动机燃烧室内绝热、衬层材料拉伸试验方法》进行试验。将2 mm厚的样品按照1型标准哑铃试件的形状和尺寸进行制备,得到13组试样(每组5个标准件)。依次进行30~130 ℃的拉伸性能试验,温度变化梯度为10 ℃,拉伸之前在每个测试温度下保温1 h,再在对应温度下将试样垂直对称地夹持在材料试验机的上、下夹具上,以10 mm/min的速率进行拉伸,直至试样断裂,并记录试验数据。另取同一批次材料制作的两组标准件,按照上述标准,分别在75 ℃和115 ℃温度下进行丁羟包覆层试样的拉伸应力-应变测试,作为验证试验。

### 3 结果分析

#### 3.1 横向弛豫时间的单因素方差分析

为了判定温度对横向弛豫时间是否有显著影响,对横向弛豫时间进行单因素方差分析,建立数学模型<sup>[22]</sup>,记

$$S_T = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^k (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (3)$$

$$S_e = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^k (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (4)$$

$$S_i = \sum_{i=1}^r k(\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (5)$$

式中, $S_T$ 、 $S_e$ 、 $S_i$ 分别为总变差平方和、随机误差平方和、温度引起的偏差平方和; $r$ 为试验的不同温度点数( $r=11$ ); $k$ 为每一个温度下测试的试样数( $k=5$ ); $x_{ij}$ 为第*i*个测试温度下测得的第*j*个试样的横向弛豫时间; $\bar{x}$ 为所有测得的横向弛豫时间的平均值; $\bar{x}_i$ 为所有试样的第*i*个测试温度下的横向弛豫时间平均值。

由式(3)~(5)可得

$$S_T = S_e + S_i \quad (6)$$

从式(6)可以看出,横向弛豫时间的总差异是由温度引起的差异和随机差异两部分之和。

选取统计量

$$F_i = \frac{S_i/(r-1)}{S_e/r(k-1)} \sim F[r-1, r(k-1)] \quad (7)$$

选取显著水平 $\alpha$ ,比较统计量的观测值 $F_i$ 和临界值 $F_\alpha$ ,若 $F_i > F_\alpha$ ,则温度对横向弛豫时间有显著影响;反之,则没有显著影响。

在2.1节核磁共振试验中,不同温度下对每根试管内试样测试10次,数据取平均值,得到横向弛豫时间数据如表1所示。

对以上样本进行单因素方差分析,取 $\alpha = 0.01$ ,查分位数表得到 $F_\alpha(10, 44) = 2.75$ ,方差分析表如表2所示。由表可知 $F_i = 27866.37 > 2.75$ ,即 $F_i > F_\alpha$ ,表明温度对丁羟包覆层的横向弛豫时间 $T_2$ 影响显著。

表1 横向弛豫时间测试结果

Tab. 1 Transverse relaxation time test results

temperature <i>t</i> /℃	transverse relaxation time $T_2$ /ms				
	1	2	3	4	5
30	7.18	6.97	7.09	6.94	7.11
40	8.65	8.66	8.78	8.64	8.57
50	10.29	10.46	10.38	10.41	10.34
60	12.11	12.02	12.07	11.98	12.12
70	13.67	13.59	13.70	13.63	13.72
80	15.51	15.56	15.36	15.47	15.43
90	17.06	16.98	17.11	17.03	16.96
100	14.31	14.39	14.29	14.33	14.41
110	16.81	16.85	16.82	16.74	16.89
120	19.06	19.12	19.11	19.06	19.04
130	23.47	23.53	23.59	23.49	23.54

表2 单因素方差分析

Tab. 2 One-way analysis of variance

source	SS	df	MS	$F_i$	$F_\alpha$
temperature	1140.49	10	114.049	27866.37	2.75
error	0.18	44	0.004	-	-
total	1140.67	54	-	-	-

#### 3.2 核磁共振结果分析

在核磁共振实验中,丁羟包覆层材料中氢原子的状态不同,横向弛豫时间 $T_2$ 是不同的,横向弛豫时间对于氢原子的运动状态具有高度的敏感性。

材料的微观网络运动可以分为两部分:与交联键相连的网链各向异性的运动,可由高斯函数表示;末尾链、自由链以及其他单体单元等自由小分子等的运动,由指数函数表示。据此,获取的核磁信号可由高斯函数与指数函数的和表示,高分子聚合物的弛豫过程的磁化强度衰减信号为

$$M(t) = A \exp\left(-\frac{t}{T_2} - 0.5qMrlt^2\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + A_0 \quad (8)$$

式中, $M(t)$ 为磁化强度; $A$ 、 $B$ 为表示高斯部分和指数部分的信号比例; $T_2$ 为横向弛豫时间; $q$ 为交联部分的各向异性率,它是在样品测试温度下和玻璃化转变温度以下的残余偶极矩的比值; $Mrl$ 为试样在玻璃化转变温度以下的残余偶极矩; $A_0$ 为拟合参数,无物理意义。

图2为不同温度下核磁共振试验测得的磁化强度衰减曲线,可以看出,不同温度下信号的衰减速度具有差异。在不同温度条件下,样品中氢质子所处的环境不同,受到的约束以及自身运动能力的不同,当其受到射频脉冲作用后,弛豫时间也就不一样,以

致检测到的信号衰减速率差异。

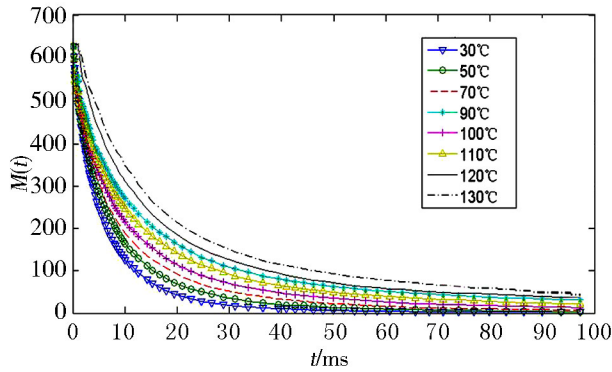


图2 磁化强度衰减曲线

Fig. 2 Curves of attenuation of the magnetization intensity

图3为样品的横向弛豫时间与温度的关系示意图,可以看出,温度从30℃升到90℃,  $T_2$ 与温度之间几乎呈线性增长关系;90℃升到130℃的过程中,  $T_2$ 先降低后升高;结合图2可以发现,横向弛豫时间越小的磁化曲线随时间衰减的速度越快。

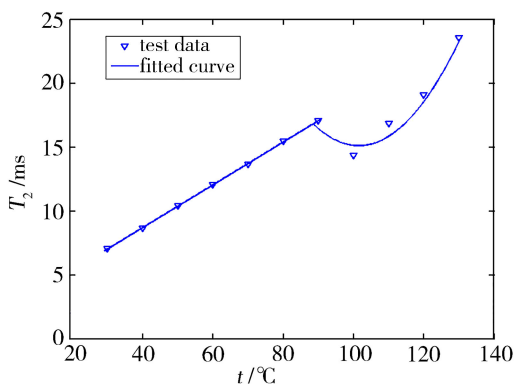


图3 横向弛豫时间与温度的关系曲线

Fig. 3 Curve of transverse relaxation time with temperature

从30℃升到90℃时,包覆层样品中氢质子随着升温热运动加强,所受束缚力减小,自由度增加,使得横向弛豫时间增大;当从90℃升到110℃时,丁羟橡胶基体开始发生氧化反应,试样中的C=C双键被氧化并发生聚合反应,微观交联程度上升,对氢质子的束缚程度增强<sup>[1]</sup>,但由于温度升高,其热运动增强,自由度增加,在氢质子所受束缚力和热运动的共同作用下,导致  $T_2$  缓慢减小;110℃后温度继续升高,会发生一系列的副反应,使得高分子链断裂或转移,微观交联程度降低氢质子所受束缚力减小,且热运动增强导致自由度增加,  $T_2$  加速增长。

此外,在2.1节中最后降温到30℃的样品对照试验中测得的  $T_2$  的平均值为8.62 ms,相比于升温前数据7.06 ms有较大差别,且取出试管后,发现样品粘附于试管壁上,包覆层材料淡黄色的均匀表面长出了许多白色的斑点。以上现象说明高温使包覆层

发生了不可逆的反应,主要原因是温度高于90℃以后发生的氧化反应和高温副反应改变了包覆层样品的分子结构。由此可以得出推论,为了保证丁羟包覆层的微观网络结构不因高温被破坏,贮存温度不能高于90℃。由图3可知,温度低于90℃时,横向弛豫时间随时间延长呈线性增长;在90~130℃时,横向弛豫时间与温度呈现抛物线关系。根据试验数据,拟合横向弛豫时间-温度曲线,表3为具体的拟合函数,根据表中的关系式,可以计算出不同温度下丁羟包覆层的横向弛豫时间。

表3 横向弛豫时间与温度的关系

Tab. 3 Relationships between transverse relaxation time and temperature

$t/^\circ\text{C}$	fitted curves
30~90	$T_2 = 0.1672t + 2.0140 (R^2 = 0.9999)$
90~130	$T_2 = 0.0100t^2 - 2.0284t + 117.9692 (R^2 = 0.9812)$

2.1节中验证试验测得75℃时包覆层样品横向弛豫时间为15.01 ms,拟合值为14.55 ms,误差为3.16%;115℃时包覆层样品横向弛豫时间为15.62 ms,拟合值为16.95 ms,误差为7.84%,可以认为拟合试验数据得到的函数关系具有一定的参考价值。

### 3.3 不同温度下拉伸性能分析

不同温度下丁羟包覆层的拉伸应力-应变曲线,如图4所示。

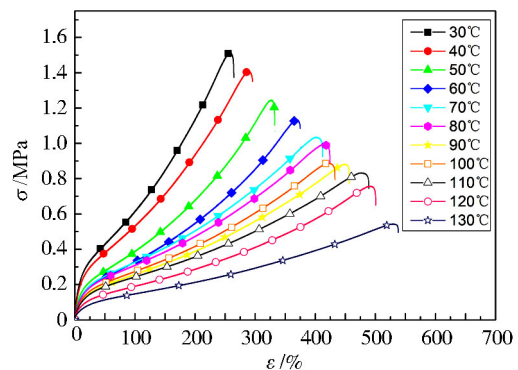


图4 不同温度下丁羟包覆层的应力-应变曲线

Fig. 4 Curves of stress vs strain for HTPB inhibitor at various temperatures

由图4可知,(1)在30~90℃,温度对丁羟包覆层的拉伸曲线有明显影响,温度升高明显使试样的拉伸强度  $\sigma_m$  降低,断裂伸长率  $\epsilon_b$  增大。主要原因是升温使得分子运动能力升高,包覆层变得相对较软,导致拉伸强度的降低,断裂伸长率增大;从90℃升到100℃时,受氧化交联反应的影响,在100℃时强度得到提高,断裂伸长率稍有降低;高于100℃后,丁羟包覆层的高分子链会发生断链和转移等副反应,同时高温时分子的热运动能力增强,材料的黏度增加,

使得在 100~130 °C 断裂伸长率迅速增加,强度降低。  
(2)各温度下曲线中材料的  $E$  均是先减小后增大,其原因是拉伸至弹性阶段之后的形变主要来自于分子链的相对运动,在外力的作用下,冻结的分子链开始运动,链段的伸展过程中所需要的力变化不太明显,故表现为  $E$  降低;试样拉伸到一定的应变后,分子链段取向排列,使材料的强度进一步提高,继续拉伸需要更大的应力,故材料的  $E$  上升,直至试件断裂。

### 3.4 横向弛豫时间-拉伸性能的相关性分析

橡胶的物理性能总是与分子的运动性相关联的<sup>[23]</sup>。核磁共振弛豫现象是由分子间和分子内的磁化偶极相互作用引起的。当温度高于橡胶材料的  $T_g$  时,这种偶极相互作用会由于材料网络结构中的氢原子的网络主链的热运动而抵消一部分。抵消部分的程度取决于局部动力学及碳氢主链形成的交联结构对其运动的限制;剩余部分则可用来进行交联密度的测量,而交联密度与材料的力学特性具有密切的关系<sup>[15]</sup>。由此可推断,橡胶类材料的横向弛豫时间与其拉伸性能之间存在着一定的相关性。

不同温度下的横向弛豫时间  $T_2$ 、断裂伸长率  $\varepsilon_b$  和拉伸强度  $\sigma_m$  的对应数据及关系如表 4 和图 5 所示。

结合表 4 和图 5 可看出,在 30~90 °C 和 100~130 °C 范围内, $\varepsilon_b$  均随  $t$  单调递增, $\sigma_m$  均随  $t$  单调递减。从整体来看, $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  随温度的变化规律均在 90~100 °C 间出现了拐点,主要是因为温度高于 90 °C 以后,试样发生了氧化交联、断链及转移等一系列反应,使材料的性质发生了变化。

根据 3.2 节所述,横向弛豫时间  $T_2$  可以看做是温度  $t$  的函数,且  $T_2$  分别在 30~90 °C 和 100~130 °C 内单调递增;由图 5 可看出,在 30~90 °C 和 100~130 °C 内, $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  是以温度  $t$  为自变量的单调函数。所以,当温度在 30~90 °C 或者 100~130 °C 内波动时,宏观力学性能参数  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  均与  $T_2$  存在着唯一的对应关系,可借此关系建立  $\varepsilon_b$ 、 $\sigma_m$  分别关于  $T_2$  的函数关系式,则可在不进行复杂的力学试验的基础上,通过方便的核磁共振试验即可预估丁羟包覆层的  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$ 。而在 90~100 °C 时,丁羟包覆层试样受到复杂的化学变化和分子热运动的影响,材料性能变化出现拐点,难以建立  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  与  $T_2$  之间的函数关系。

为了建立丁羟包覆层的拉伸性能与横向弛豫时间  $T_2$  的相关性函数关系,以  $T_2$  为自变量, $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  为因变量,作相关性曲线如图 6 所示,可以看出自变量与因变量之间呈较好的线性关系,并用最小二乘法拟合关系函数,得到  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  与  $T_2$  之间的函数关系式如表 5 所示,利用表 5 中的函数关系,即可实现通过核磁参数  $T_2$  预测宏观力学性能参数  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$ 。

表 4 不同温度下的  $T_2$  和拉伸性能

Tab. 4  $T_2$  and tensile properties at various temperatures

$t/^\circ\text{C}$	$T_2/\text{ms}$	$\varepsilon_b/\%$	$\sigma_m/\text{MPa}$
30	7.06	256	1.52
40	8.66	287	1.41
50	10.38	327	1.25
60	12.06	369	1.14
70	13.66	401	1.06
80	15.47	413	1.02
90	17.03	448	0.89
100	14.35	421	0.91
110	16.82	473	0.83
120	19.08	492	0.76
130	23.53	528	0.58

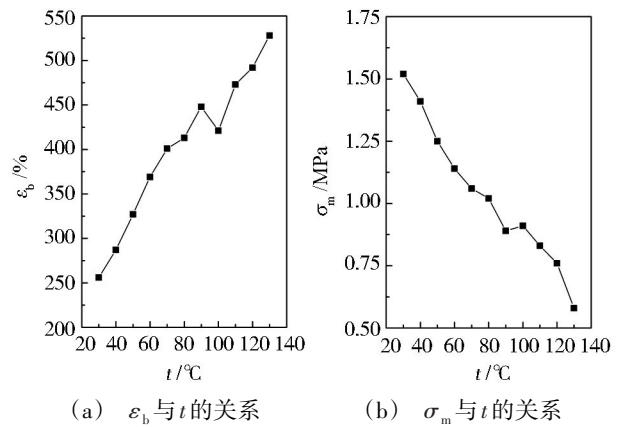


图 5 温度和拉伸性能关系曲线

Fig. 5 Curves of the relationship between temperature and tensile properties

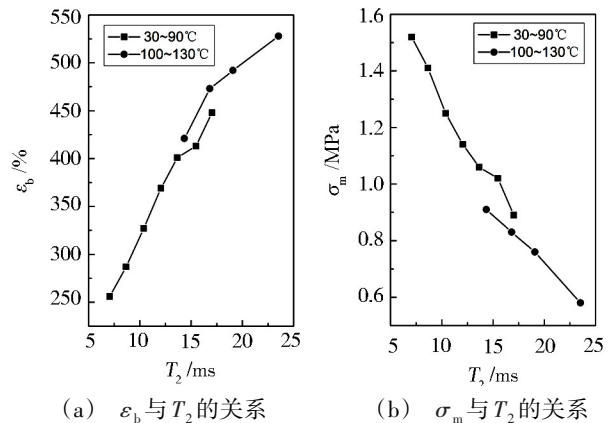


图 6  $T_2$  和拉伸性能关系曲线

Fig. 6 Curves of relationship between  $T_2$  and tensile properties

为了验证所建立的相关性关系的准确性,将第 2 节中验证试验的测试数据与表 5 中的预测函数的拟合值进行比较,结果见表 6。从表 6 可知,两组验证试验与拟合结果的最大相对误差在 7.41% 以内,说明拟合得到的  $\varepsilon_b$  和  $\sigma_m$  分别与  $T_2$  相关性关系式具有

一定参考意义,在30~90℃和100~130℃内可以用于预测不同 $T_2$ 下的 $\varepsilon_b$ 和 $\sigma_m$ 。

表5 横向弛豫时间与拉伸性能的关系

Tab. 5 Relationships between transverse relaxation time and tensile properties

$t/^\circ\text{C}$	fitted curves
30~90	$\varepsilon_b = 19.25T_2 + 125.4 (R^2 = 0.9837)$
	$\sigma_m = -0.06105T_2 + 1.920 (R^2 = 0.9707)$
100~130	$\varepsilon_b = 11.05T_2 + 274.7 (R^2 = 0.9343)$
	$\sigma_m = -0.03598T_2 + 1.434 (R^2 = 0.9954)$

表6 试验数据与拟合结果的对比

Tab. 6 Comparison of test data and fitted data

$t/^\circ\text{C}$	test data		fitted data		error/%	
	$\varepsilon_b/\%$	$\sigma_m/\text{MPa}$	$\varepsilon_b/\%$	$\sigma_m/\text{MPa}$	$\varepsilon_b$	$\sigma_m$
75	435	0.93	416	0.99	4.37	6.45
115	479	0.81	447	0.87	6.68	7.41

#### 4 结论

(1)单因素方差分析表明,丁羟包覆层的横向弛豫时间有显著的温度效应。在30~130℃的核磁试验中,横向弛豫时间越大的磁化强度曲线衰减速率越慢;30℃升到90℃时, $T_2$ 呈线性增加;90℃升到130℃, $T_2$ 先减小后增大;拟合得到的 $T_2 - t$ 曲线具有一定的工程意义。

(2)温度高于90℃后,丁羟包覆层会发生不可逆的氧化与高温破坏反应,所以丁羟包覆层的贮存温度不能超过90℃。

(3)温度从30℃升到90℃,丁羟包覆层的 $\sigma_m$ 降低, $\varepsilon_b$ 增大;90℃升至100℃,试样 $\sigma_m$ 得到了提高, $\varepsilon_b$ 稍有降低;在100~130℃时,材料发生的复杂化学反应和分子热运动的共同影响,使其 $\varepsilon_b$ 迅速增加, $\sigma_m$ 快速降低。

(4)在30~90℃和100~130℃,丁羟包覆层的 $\varepsilon_b$ 、 $\sigma_m$ 与 $T_2$ 之间存在较好的相关性,在工程应用中可以借此关系预测不同 $T_2$ 下的 $\varepsilon_b$ 和 $\sigma_m$ 。

#### 参考文献

[1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京:中国宇航出版社,1994.

[2] SONG B, CHEN W. One-dimensional dynamic compressive behavior of EPDM rubber [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2003, 125(3):294-301.

[3] YU J Q, ZHENG J, ZHOU Q C, et al. Research on debonding property of CMDDB/EPDM coating interface[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(4):528-532.

[4] BILLA N R, P. JAYA P Y, KURUMA M, et al. Triazine functionalized hydroxyl terminated polybutadiene polyurethane: Influence of triazine structure[J]. Polymer, 2015(77):323-333.

[5] CHEN S H, YU K C, HONG S L, et al. Gas transport properties of HTPB based polyurethane/cosalen membrane[J]. J Membr. Sci., 2000(173):99-106.

[6] ZHANG X, ZHANG J, FANG H M, et al. Surface modified grapheme oxide cross-linking with hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane: effects on structure and properties [J]. Composites: Part A, 2017(103):208-218.

[7] KRYKIN M A, VOLKOY V I, VOLKOY E V, et al. Structure and dynamics of poly (carbosilane) dendrimers as revealed by pulsed field gradient NMR technique [J]. Applied Magnetic Resonance, 2005, 29:459.

[8] FRÖHLICH A F, ØSTERGAARD L, KISELEV V G. Effect of impermeable interfaces on apparent diffusion coefficient in heterogeneous media [J]. Applied Magnetic Resonance, 2005, (29):123.

[9] SEKKAR V, BHAGAWAN S S, PRABHAKARAN N, et al. Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modeling of network parameters and correlation with mechanical properties[J]. Polymer, 2000(41):6773-6786.

[10] 李松年,王罗新,刘勇,等. 粘合剂活性基团对HTPB推进剂力学性能的影响机制[J]. 复合材料学报, 2009, 26(4):79-82.

[11] 颜红,唐承志. 提高高燃速丁羟推进剂低温伸长率的研究[J]. 推进技术, 2003, 24(6):563-566.

[12] 张伟,谢五喜,樊学忠,等. 扩链和交联剂对NEPE推进剂胶片高温力学性能的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4):349-351.

[13] 倪冰,覃光明,冉秀伦. GAP/HTPB共混粘合剂体系的力学性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(2):167-173.

[14] 刘晶如,宋雪晶,杨寅. NEPE推进剂粘合剂网络结构调节研究[J]. 固体火箭技术, 2010, 3(1):72-76.

[15] 阿克洛尼斯,马可尼特,沈明琦. 聚合物粘弹性引论[M]. 北京:中国宇航出版社,2015.

[16] BOGAYCHUK A, SINYAVSKY N, KUPRIYANOVA G. Investigation of polymer degradation using NMR relaxometry with inverse Laplace transformation [J]. Applied Magnetic Resonance, 2016(47):1409-1417.

[17] SHEN Y, FEI L, ZHAO X. Study of  $\gamma$ -irradiation crosslinking of cis-1, 4-polybutadiene by NMR microscopy [J]. Applied Magnetic Resonance, 1995(8):181-186.

[18] POJIC M, MUSSE M, RONDEAU C, et al. Overall and local bread expansion, mechanical properties, and molecular structure during bread baking: effect of emulsifying starches [J]. Food & Bioprocess Technology, 2016, 9(8):1287-1305.

[19] LACOURPAILLE L, NORDEZ A, HUG F, et al. Time-course effect of exercise-induced muscle damage on localized muscle mechanical properties assessed using elastography [J]. Acta Physiologica, 2014, 211(1):135-146.

[20] 贾林,谢五喜,杜姣姣,等. 利用LF-NMR研究燃速催化剂对推进剂固化反应的影响[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(5):697-706.

[21] 俎栋林,高家红. 核磁共振成像—物理原理和方法[M]. 北京:北京大学出版社,2014.

[22] 赵颖. 应用数理统计[M]. 北京:北京理工大学出版社,2008.

[23] 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.