http://pmse.scu.edu.cn

# 双基推进剂聚氨酯包覆层的升温加速老化性能及降解机理

王文艳[1], 赵 磊[2], 吕 玺[2], 周立生[1], 魏 乐[1], 王文涛[1], 杨士山[1]
(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 陆军装备部驻西安地区军事代表局, 陕西 西安 710032)

**摘要:** 文中旨在探究双基推进剂聚氨酯包覆层在长期贮存后的宏观性能及微观结构演化规律,并阐明其升温加速老化机理。以聚醚型聚氨酯(PU)包覆层为对象,采用红外光谱、热失重分析、力学性能测试、气相色谱-质谱及低场核磁共振等方法,分析了其随某发动机装药经历 10 年贮存后的性能与结构变化。结果表明,贮存后 PU 包覆层拉伸强度由 5.06 MPa 降至 3.53 MPa,降幅达 30%;邵氏 A 硬度从 76 降至约 66;5%热失重温度及最大失重速率温度均提前 70 ℃以上。微观结构分析表明,升温显著加速了 PU 包覆层交联密度的下降,其老化降解主要源于硝酸酯分解释放的氮氧化物对聚醚链段的氧化断链,以及氨基甲酸酯键的热分解反应。

**关键词:** 双基推进剂;聚氨酯;包覆层;老化性能;降解机理
**中图分类号:** TQ323.8 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)01-0069-11

聚氨酯(PU)由多元醇和异氰酸酯为原料制得,主链上重复分布有氨基甲酸酯基[1],兼具宽温适应、性能可调控、成本低廉及(N+O)/C 摩尔比较高等优势,应用于固体火箭推进剂领域具有发烟量少的特点[2]。早期 PU 主要用作双基/改性双基推进剂黏合剂[3],后广泛应用于固体推进剂装药包覆层及壳体粘接式装药衬层[4,5]。Edward[6]在 20 世纪 70 年代初研制 PU 包覆层时,添加粉状草酸铵和阻燃剂磷酸 3-(二氯丙基)酯,能抑制推进剂的不规则燃烧。Gonthier 等[7]将草酰胺、碳纤维和 PU 复合,提升了 PU 包覆材料的耐热性及抗烧蚀性能。

双基/改性双基推进剂以硝化甘油(NG)、硝化棉(NC)为主体,具有结构均匀、生产工艺成熟的特点,且其强度高、燃温低、燃气清洁,在不同类型中小口径火箭、炮射导弹增程发动机中广泛应用。但这类推进剂装药在贮存、运输过程中易受到环境等因素的影响发生老化,导致性能劣化和界面粘接失效[8]。其中,环境温度、湿度及低分子量组分迁移影响显著[9],如 NG 迁移会导致固体推进剂能量指标与包覆层性能下降,影响装药界面粘接强度,过量迁移还可能引发爆炸事故[10,11]。因此,研究推进剂装药包覆层的老化特性及影响因素,对于避免装备提前退役、减少事故风险具有重要意义。目前相关老化研究多采用高温加速法,王双洪[12]、郑有婧[13]、李科[14]等分别运用该方法研究了三元乙丙、硅橡胶及丁羟包覆层的宏观性能变化并进行了寿命预测,缺乏对老化机理的深入探讨。此外,由于自身重量、运输振动、贮存循环温度等因素的影响,高温加速老化与实际贮存环境中装药性能变化和老化机理存在差异。

目前 PU 材料的老化研究多聚焦于多因素耦合老化机制解析、微观结构演化规律等方面,成果丰富,但是,鲜有针对 PU 包覆层的研究。自然老化研究显示,不同气候区 PU 涂层的降解模式存在明显差异[15]。高温高湿环境会加速水解进程,导致主链断裂;强紫外线辐射会引发光氧化反应。人工加速老

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0006
收稿日期: 2024-12-02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22305186)
通讯联系人: 杨士山, 主要从事固体推进剂装药包覆层配方、工艺与性能研究, E-mail: yangss_07@163.com

化方面,Chatterjee 等[16]提出了一种融合紫外线辐射和温度的可靠性建模方法,用于 PU 涂层的寿命预测。从老化机理角度看,热-氧、光-氧和水解老化是三大主导路径[17]。此外,在太空微重力环境中,微生物会对 PU 涂层产生生物降解作用[18]。

本文针对双基推进剂/PU 包覆层装药体系,研究了 PU 包覆层的老化性能和降解机理,总结了其实际贮存 10 年的热性能、力学性能表征与成分分析结果,揭示了升温加速的氮氧化物催化 PU 断链机制,为相关老化研究和贮存条件提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚醚二元醇 N220($\overline{M}_n$ = 2000)、N210($\overline{M}_n$ = 1000)、聚醚三元醇 N303($\overline{M}_n$ = 300):工业级,使用前在 110 ℃真空条件下脱水 3 h,宁武新材;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI,纯度 99%,Adamas)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,纯度 95%,天津渤化)、丙酮(纯度 99.5%,成都科隆)、乙醚(纯度 99.5%,成都科隆)、甲醇(纯度 99.7%,广东光华):购买后直接使用;有机填料 N:西安近代化学研究所自制,使用前进行烘干处理。

### 1.2 实验过程

**1.2.1** A 组分的合成:在配备机械搅拌器的三口烧瓶中加入 17.42 g TDI,然后缓慢加入 42.66 g 脱水聚醚二元醇 N220 与 0.05 g DBTDL。完成加料后,维持体系温度并持续搅拌反应 0.5 h。随即将体系温度升高至 80 ℃,在恒温条件下持续搅拌反应 2~3 h。

**1.2.2** B 组分的制备:B 组分由 45.70 g 聚醚二元醇 N210 和 2.95 g 聚醚三元醇 N303 通过物理混合制备得到。

**1.2.3** 聚氨酯样品的制备:首先,将 B 组分进行真空脱水处理,处理完毕后,依序加入 2.24 g 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯、36.98 g 有机填料 N 及 3.76 g 消泡剂 BK900。随后,对混合物进行充分搅拌,并再次置于真空烘箱内脱气约 20 min。接着,加入 A 组分和 0.09 g 固化促进剂 DBTDL,充分搅拌均匀后,于真空烘箱中脱气 60~90 min。最后,将混合物倾倒至预热处理后的模具内,放置于 60 ℃的烘箱中进行 48 h 的固化反应,制得聚氨酯包覆层样品。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1** 力学性能测试:拉伸试验使用美斯特工业系统(中国)有限公司生产、配备 100 N 传感器的 SANS CMT 8505 拉伸试验机进行。测试依照国标 GB/T 528—2009,每组样品数量为 5 个,加载速率为 500 mm/min。样品使用 2 型哑铃状裁刀切割制备。

硬度采用温州韦度电子有限公司生产的 LX-A 型单针手持式邵氏硬度计测试。测量结果为样品不同位置 5 个测试结果的平均值。

**1.3.2** 结构分析:傅里叶变换红外光谱(FT-IR)使用德国布鲁克公司生产的配备有全反射附件的 BRUCKER TENSOR27 光谱仪进行分析。扫描次数为 32 次,波数范围为 400~4000 $cm^{-1}$。

**1.3.3** 热稳定性分析:热重分析(TGA)在德国耐驰公司生产的 NETZSCH TG 209 设备上进行。温度范围为 35~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min,氮气气氛。

**1.3.4** 化学成分检测:采用日本岛津 GCMS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用 DB-5MS 弱极性柱对局部鼓包界面提取的气体和包覆层乙醚提取物组分进行测试。

**1.3.5** 形貌表征及元素分析:使用德国蔡司公司生产的 Sigma HD 场发射扫描电子显微镜进行 PU 包覆层样品的形貌表征和元素含量测定。

**1.3.6** 交联密度测试:交联密度(CLD)采用上海纽迈电子科技有限公司生产的 Micro-MR-CL 低场核磁共振仪测试。利用核磁共振中的横向弛豫机制对聚合物分子运动敏感的特性,测量交联点处的弛豫信号衰减曲线,得到交联部分的各项异性率,通过核磁共振交联密度计算公式(1)得到交联密度。

$$CLD = 5\rho N\sqrt{q}/6CM \quad (1)$$

式中:$\rho$——样品密度,g/$cm^3$;$N$——聚合物重复单元的主链键数;$q$——链段的各向异性率;$C$——聚合物链柔韧性的特征参数;$M$——聚合物单体的摩尔质量,g/mol。

**1.3.7** 凝胶分数测试:凝胶分数($G$,单位%)采用溶剂萃取法测试,计算公式如式(2)所示。使用分析天平称量约 4 g PU 包覆层样品,质量记为 $m_1$,称量的包覆层样品中 NG 的质量记为 $m_{NG}$,将包覆层样品切碎并置于索氏提取装置中,加入 100 mL 乙醚,在 55 ℃提取混合物 30 h,倒出溶液,将残留固体样品浸泡

在丙酮/甲醇的混合溶剂中,洗涤 3 次。最后,将不溶物质干燥至恒量,称量($m_2$)并记录。

$$G=\frac{m_2-(m_1-m_{NG})\times\eta_i}{(m_1-m_{NG})\times\eta_O} \quad (2)$$

式中:$\eta_i$——包覆层中不参与交联的无机添加物含量;$\eta_O$——包覆层中有机组分含量。

## 2　结果与讨论

PU 包覆层老化过程伴随着性能变化,受多种因素的影响。其微观网络结构受到热、氧和其他环境因素的影响,会发生不可逆的化学反应,主要有聚合物链的氧化交联和降解断链。宏观热性能和力学性能(如拉伸强度、最大伸长率和硬度)可作为表征老化性能变化的指标。

### 2.1　力学性能分析

分别从新制备的 PU 以及长期贮存后的双基推进剂装药包覆层取样,进行拉伸强度及硬度测试,结果见 Tab.1。

**Tab. 1　Tensile strength and hardness of PU coating layer**

| Sample | Tensile strength/MPa | Average tensile strength/MPa | Shore A hardness |
|---|---|---|---|
| R1 | 3.63 | 3.53 | 69.2 |
| R2 | 3.58 | | 65.4 |
| R3 | 3.67 | | 65.2 |
| R4 | 3.22 | | 63.2 |
| N1 | 5.06 | | 76.0 |

N1 为新制备的 PU 包覆层样品,R1,R2,R3 和 R4 分别为年平均温度 10 ℃,18 ℃,25 ℃和 32 ℃的条件下贮存 10 年后的包覆层样品。将 R1,R2,R3,R4 与 N1 的拉伸强度和硬度测试结果进行对比分析可知,经过 10 年的贮存,聚氨酯包覆层的拉伸强度从 5.06 MPa 降低至 3.53 MPa,降幅达 30%。覆层样品的硬度在长时间贮存后也显著降低。这表明装药包覆层发生了严重的性能劣化,可归因于聚合物链段结构的破坏。

### 2.2　交联密度和凝胶分数分析

材料宏观力学性能的变化是其微观网络结构变化的外在表现。交联密度和凝胶分数是聚合物网络结构特性的特征参数,对于研究 PU 包覆层老化特性、探讨性能劣化原因有重要价值。其中,凝胶分数指的是在 PU 包覆层中由交联网络形成的凝胶与整个包覆层体系的质量比,该参数与弹性交联网络密切相关。运用低场核磁及溶剂提取法分别对包覆层取样进行交联密度和凝胶分数测试,交联密度测试结果见 Tab.2,凝胶分数测试结果列于 Tab.3 中,Fig.1 为 PU 包覆层样品交联密度和凝胶分数的柱状图。

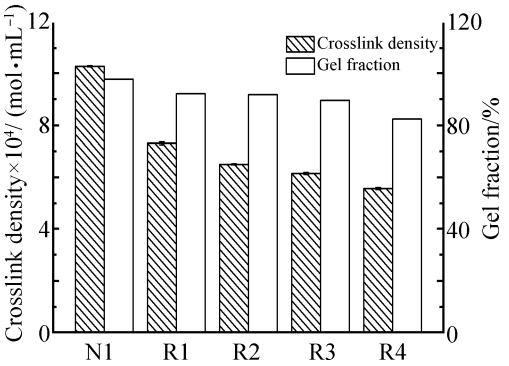



**Fig. 1　Crosslink density and gel fraction of PU coating samples**

Fig.1 表明,与新制样品相比,PU 包覆层样品的交联密度在贮存 10 年后显著降低,且随贮存地年平均温度的升高而降低。Tab.2 结果表明,对应贮存地温度 10 ℃,18 ℃,25 ℃和 32 ℃,交联密度平均值分别为 $7.31\times10^{-4}$ mol/mL,$6.50\times10^{-4}$ mol/mL,$6.15\times10^{-4}$ mol/mL 和 $5.57\times10^{-4}$ mol/mL,相比新制样品分别降低了 28.9%,36.8%,40.2% 和 45.8%。在年平均温度 32 ℃下存放的装药包覆层表现出明显的发黏、软化等老化特征,原因在于包覆层的交联结构被破坏,相对分子质量降低。温度升高加速了包覆层分子链的老化,导致包覆层在相同时间内交联密度下

**Tab. 2 Crosslink density and storage temperature of PU coating samples**

| Sample | Crosslink density×$10^4$ /(mol·mL$^{-1}$) | Average crosslink density×$10^4$ /(mol·mL$^{-1}$) | Average annual temperature of the storage site/℃ |
|---|---|---|---|
| N1 | 10.24 | 10.28 | |
| | 10.31 | | |
| | 10.29 | | |
| R1 | 7.28 | 7.31 | 10 |
| | 7.38 | | |
| | 7.28 | | |
| R2 | 6.47 | 6.50 | 18 |
| | 6.51 | | |
| | 6.50 | | |
| R3 | 6.11 | 6.15 | 25 |
| | 6.14 | | |
| | 6.19 | | |
| R4 | 5.54 | 5.57 | 32 |
| | 5.61 | | |
| | 5.54 | | |

**Tab. 3 Gel fraction of coating layer samples**

| Sample | Average annual temperature of the storage site/℃ | Mass before extraction/g | Mass loss after extraction/g | NG content/% | Gel fraction/% |
|---|---|---|---|---|---|
| N1 | | 4.0130 | 0.099 | 0 | 97.54 |
| R1 | 10 | 4.0068 | 0.611 | 8.18 | 92.22 |
| R2 | 18 | 4.0138 | 0.640 | 8.60 | 91.86 |
| R3 | 25 | 4.0055 | 0.716 | 8.56 | 89.68 |
| R4 | 32 | 4.0111 | 1.010 | 9.46 | 82.40 |

NG:nitroglycerin

降幅度更大。

Tab.3 结果表明,经过长时间贮存后,PU 包覆层的凝胶分数明显低于新制样品。此外,包覆层凝胶分数随贮存地年平均温度的升高呈现下降趋势,对应贮存地年平均温度 10 ℃,18 ℃,25 ℃和 32 ℃,凝胶分数由 97.54% 分别降低至 92.22%,91.86%,89.68%和 82.40%,这与 Tab.2 交联密度试验结果一致。说明包覆层的交联结构被破坏,凝胶含量下降。温度升高加速了 PU 包覆层交联结构的破坏。

### 2.3 热性能分析

采用热重分析仪对 PU 包覆层样品的热性能进行评价分析。TGA 曲线和微分热重(DTG)曲线见 Fig.2。

分析 TGA 曲线(Fig.2)可知,新制 PU 包覆层 N1 的 5%热失重温度为 254.9 ℃,贮存 10 年后包覆层 R4 和 R1 的 5%热失重温度分别为 166.0 ℃和 174.9 ℃,与新制样相比有明显下降。包覆层样品最大失重速率对应的温度也提前了约 70 ℃。长时间

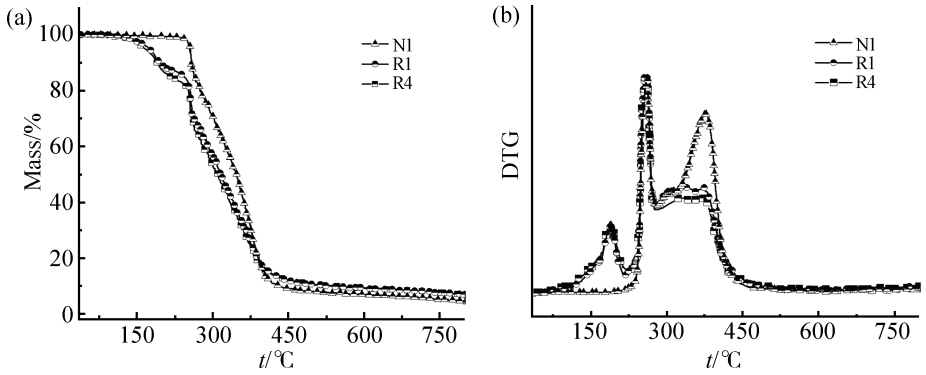



**Fig. 2　(a) TGA and (b) DTG curves of PU coating samples**

**Tab. 4　Elemental content of PU coating samples measured by SEM-EDS**

| Sample | w(Atomic)/% | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | O | Si | Cl | Fe |
| N1 | 46.6 | 22.1 | 25.9 | 0.3 | 4.2 | 0.9 |
| R1 | 42.2 | 16.9 | 31.1 | 4.3 | 4.3 | 1.2 |
| R2 | 42.5 | 16.5 | 32.5 | 3.5 | 4.1 | 0.9 |
| R3 | 44.1 | 15.4 | 32.7 | 2.4 | 4.5 | 0.9 |
| R4 | 45.7 | 13.9 | 33.2 | 2.7 | 3.8 | 0.7 |

贮存后,DTG 曲线的峰值出现在 188 ℃附近,这一阶段的质量损失主要是由于包覆层老化降解生成的热稳定性较差的链段的分解或挥发,以及由推进剂迁入的增塑剂和 NG 的分解。综上,PU 包覆层在长时间存放后,热稳定性明显降低。

### 2.4　包覆层及界面老化机理

**2.4.1**　NG 的迁移分解及装药界面鼓包处气体的分析:NG 作为双基/改双推进剂中的重要组分,具有迁移性。分别从新制备的 PU 以及经历 10 年贮存后的装药包覆层截面区域取样进行扫描电子显微镜能谱分析(SEM-EDS),研究 NG 在包覆层中的迁移情况。PU 包覆层样品形貌图和元素含量测试结果见 Fig.3 和 Tab.4。

对比分析 SEM 图(Fig.3(a, c, e, g, i))可知,新制 PU 包覆层 N1 结构致密,贮存 10 年后的包覆层样品 R1,R2,R3 和 R4 截面区域均分布有数量不等的点状凹坑缺陷,该缺陷的产生归因于 NG 等小分子迁移分解对包覆层造成的破坏。

EDS 元素含量分析结果(Fig.3(b, d, f, h, j)和 Tab.4)表明,新制包覆层样品 N1 中 C 元素含量为 46.6%,N 元素含量为 22.1%,O 元素含量为 25.9%,与 N1 相比,R1,R2,R3 和 R4 中检测到的 C 元素和 N 元素含量均有所降低,而 O 元素均升高。由于 NG 分子式为 $C_3H_5N_3O_9$,鉴于目前 X 射线能谱分析元素范围为硼(B)~铀(U),NG 中仅 C,N 和 O 3 种元素可检测,经计算,3 种元素的质量分数分别为 16.2%,18.9% 和 64.9%,C 和 N 含量低于新制包覆层样品,而 O 元素含量高于新制包覆层样品,因此,NG 迁移至 PU 包覆层中会导致包覆层样品 C 元素和 N 元素减少,O 元素增多。

此外,NG 具有较强的挥发性,对热敏感,且 NG 热分解反应速度的温度系数大,低温时分解速度较慢、比较稳定[19],但是,当温度升高时,反应会迅速加快,同时由于分解产物 $NO_2$ 的自催化作用而放热,出现自动升温现象。

NG 的分解首先从最弱的 O—$NO_2$ 键断裂,生成的 $NO_2$ 自由基会进行一系列的氧化反应,$NO_2$ 被还原,分解生成的氮氧化物有二氧化氮($NO_2$)、一氧化

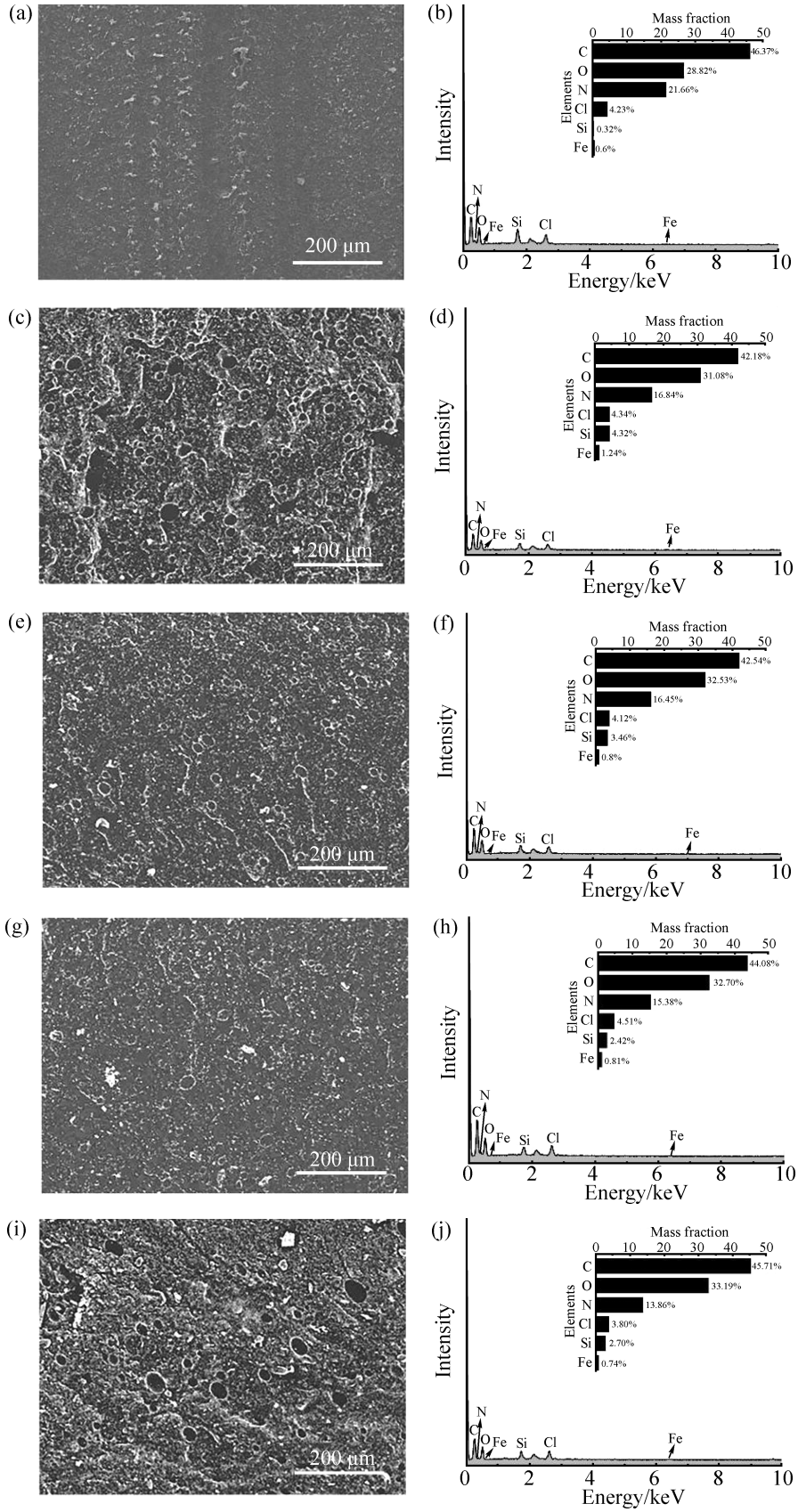



**Fig. 3 SEM images of (a) N1, (c) R1, (e) R2, (g) R3 and (i) R4; EDS spectra of (b) N1, (d) R1, (f) R2, (h) R3 and (j) R4**

氮(NO)和一氧化二氮($N_2O$)。

经历 10 年贮存后,个别装药出现了界面局部鼓包现象,提取鼓包处气体,采用气质联用仪(GC/MS)对其进行检测,检出组分质谱图见 Fig.4,经分析为氮氧化物气体 $N_2O$。

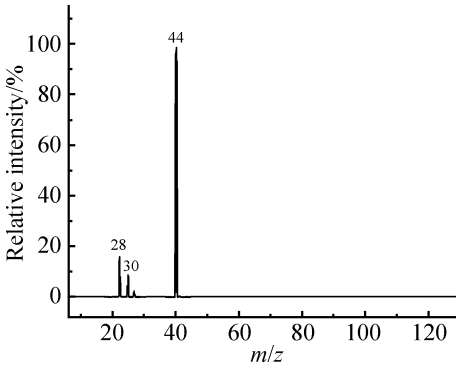



**Fig. 4　Mass spectrum of detected components**

气体检测结果表明,NG 发生了分解反应,且生成的 $NO_2$ 自由基进行了一系列氧化反应,被还原为 $N_2O$。

**2.4.2**　*老化降解产物表征和机理研究*:采用 GC/MS 对包覆层提取物进行检测分析,总离子流色谱图结果如 Fig.5 所示,Tab.5 列出了不同保留时间对应的包覆层提取物结构。

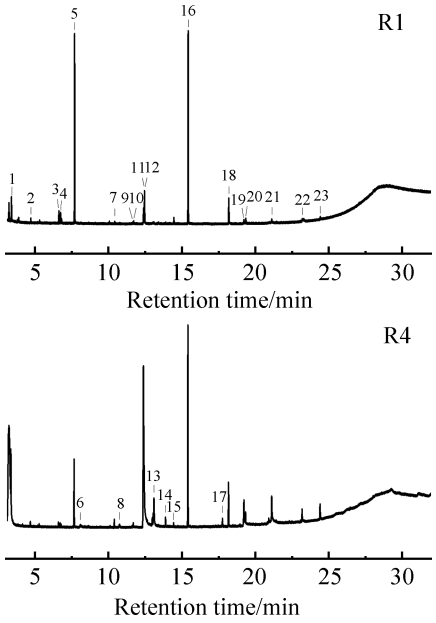
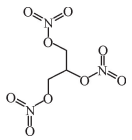
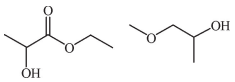
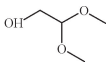
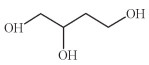
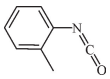
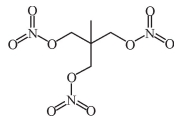
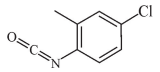
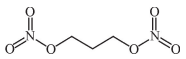
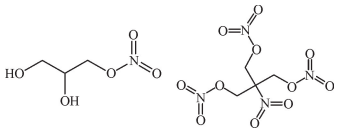
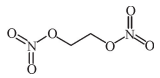
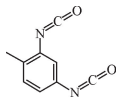
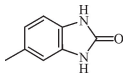
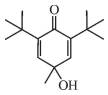
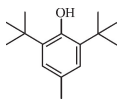
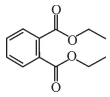
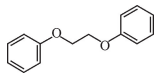
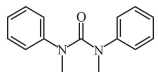
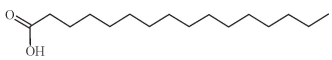
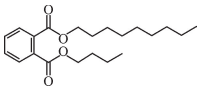
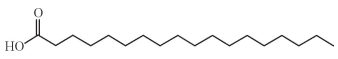
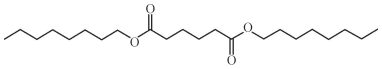
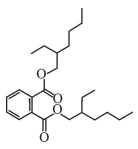



**Fig. 5　Total ion flow chromatogram of extracts of coating layers R1 and R4**

对包覆层萃取物检出组分进行分析。(1)某些检出组分的相邻质谱碎片相对分子质量之间的差值为 28(例如,保留时间为 6.70 min 的检出物,75−47 = 28)。官能团相对分子质量为 28 的只有偶氮基团—N═N— 和羰基 C═O ,在氧化聚醚片段中不可

**Tab. 5　Analysis of the structures contained in the coating layer extracts by GC/MS**

| Peak No. | Chemical structure | Formula | *m/z* | Retention time/min |
|---|---|---|---|---|
| 1 |  | $C_3H_5N_3O_9$ | 227 | 3.35 |
| 2 |  | $C_5H_{10}O_3$, $C_4H_{10}O_2$ | 118,90 | 4.67 |
| 3 |  | $C_4H_{10}O_3$ | 106 | 6.59 |
| 4 |  | $C_5H_{10}O_3$ | 118 | 6.70 |
| 5 |  | $C_4H_{10}O_3$ | 106 | 7.66 |
| 6 |  | $C_8H_7NO$ | 133 | 8.09 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 7 |  | $C_5H_9N_3O_9$ | 255 | 10.40 |
| 8 |  | $C_8H_6ClNO$ | 167 | 10.75 |
| 9 |  | $C_3H_6N_2O_6$ | 166 | 11.64 |
| 10 |  | $C_3H_6N_2O_6$，$C_4H_6N_4O_{11}$ | 137，286 | 11.69 |
| 11 |  | $C_2H_4N_2O_5$ | 152 | 12.43 |
| 12 |  | $C_9H_6N_2O_2$ | 174 | 12.45 |
| 13 |  | $C_8H_8N_2O$ | 148 | 13.11 |
| 14 |  | $C_{15}H_{24}O_2$ | 236 | 13.89 |
| 15 |  | $C_{15}H_{24}O$ | 220 | 14.43 |
| 16 |  | $C_{12}H_{14}O_4$ | 222 | 15.42 |
| 17 |  | $C_{14}H_{14}O_2$ | 214 | 17.77 |
| 18 |  | $C_{15}H_{16}N_2O$ | 240 | 18.18 |
| 19 |  | $C_{16}H_{32}O_2$ | 256 | 19.23 |
| 20 |  | $C_{21}H_{32}O_4$ | 348 | 19.35 |
| 21 |  | $C_{18}H_{36}O_2$ | 284 | 21.12 |
| 22 |  | $C_{22}H_{42}O_4$ | 370 | 23.21 |
| 23 |  | $C_{24}H_{38}O_4$ | 390 | 24.42 |

能出现偶氮基团,推测为羰基;(2)检测出乙二醇二硝酸酯(保留时间为 12.43 min)等多种硝酸酯,表明有多元醇发生了硝化反应;(3)有 2,4-甲苯二异氰酸酯(保留时间为 12.45 min)、甲苯单异氰酸酯(保留时间为 8.09 min)和含羟基低分子量化合物存在,表明氨基甲酸酯键发生了分解反应。

综合分析质谱检测结果,在脱黏包覆层提取物中检测到醛、酸等羰基化合物,表明包覆层及界面醚键发生了氮氧化物氧化反应发生断裂,交联结构破坏;另外,低分子量端羟基聚醚及端异氰酸酯化合物的检出,表明氨基甲酸酯键受热分解,包覆层交联结构或界面化学键破坏。

一方面,聚醚的降解反应通过聚醚过氧化物的裂解,以及主链上 C—O 键和 C—C 键的无规断裂反应共同完成。其中,叔碳比仲碳更易于形成稳定的自由基,更易于发生断链降解反应。聚醚链段氧化降解反应路径见 Fig.6。

Fig.6 中,叔碳被 $NO_2$ 和 NO 氧化生成过氧化物自由基,又分别发生了 C—C 键断链降解(a 路径)和 C—O 键断链降解(b 路径)反应,形成了甲酸酯、乙酸酯、甲基醚及醇、酸等氧化降解产物。

另一方面,包覆层基体为聚醚型 PU,其中易水解的氨酯键和可氧化的醚键为弱结构。在长时间的贮存过程中,受到高温的作用,包覆层和装药界面中的部分氨基甲酸酯键在高温条件下发生分解反应,生成甲苯二异氰酸酯(TDI)等异氰酸酯分子和端羟

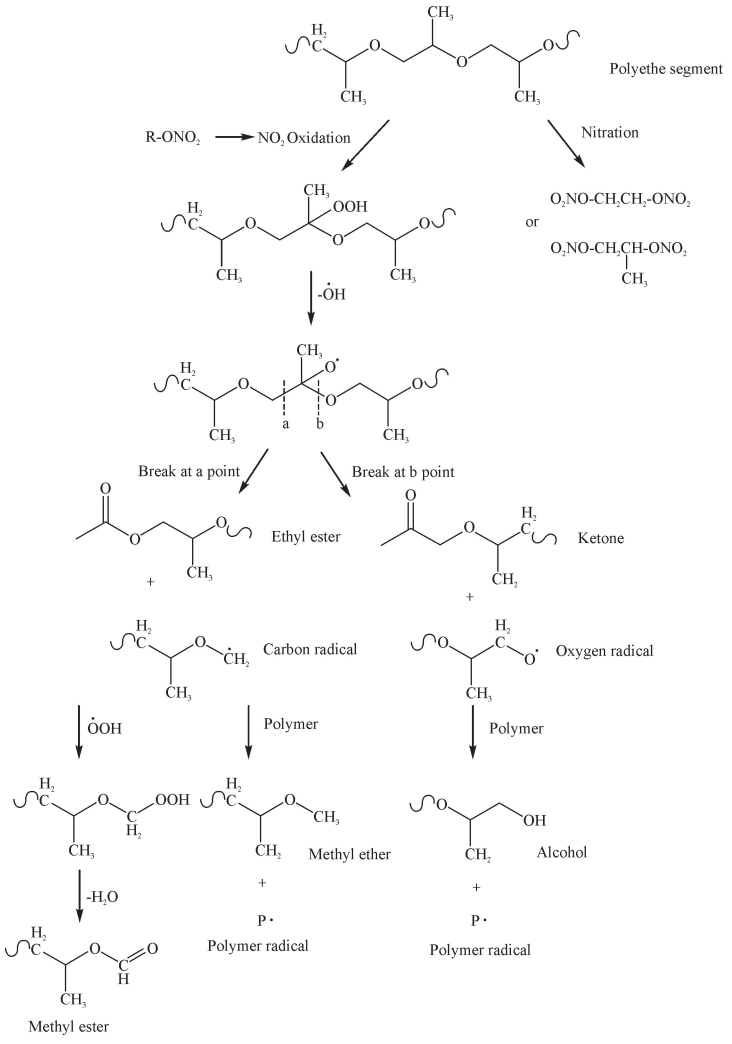



**Fig. 6　Reaction mechanism of oxidative degradation of polyether chain segments**

基醚,反应方程式如 Fig.7 所示。

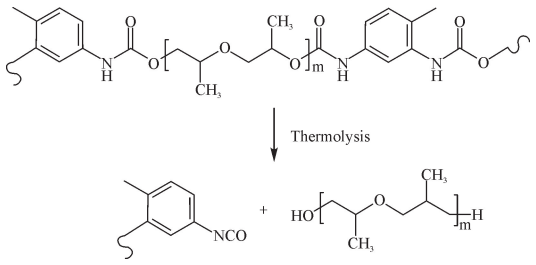



**Fig. 7 Mechanism of decomposition and aging fracture of carbamate bond of the coating layer**

综合上述研究结果可知,聚醚型 PU 包覆装药经过十年贮存之后,包覆层及界面老化的根本原因有,(1)硝酸酯发生热分解反应,产生了二氧化氮等酸性氧化性气体,该类气体对聚氨酯产生破坏性的氧化作用,聚醚片段被氧化成带有羰基结构的小分子化合物(醛、酮、羧酸、酯等羰基化合物),聚氨酯分子链断裂。在该过程中,二氧化氮被还原,产生一氧化二氮等气体;(2)部分氨基甲酸酯键受热分解,形成异氰酸酯化合物和端羟基醚。

## 3 结论

历经 10 年的贮存,PU 包覆层的宏观热性能与力学性能,如拉伸强度和硬度,均显著劣化。与新制 PU 相比,贮存后 PU 包覆层的拉伸强度由 5.06 MPa 降至 3.53 MPa,降幅达到 30%;邵氏 A 硬度从 76 降低至 66。此外,5%热失重温度和最大失重速率温度降幅均达 70 ℃以上。在微观结构层面,PU 包覆层的交联密度随着贮存地年平均温度的升高而下降。当对应温度分别为 10 ℃,18 ℃,25 ℃和 32 ℃时,包覆层的交联密度依次降低了 28.9%,36.8%,40.2%和 45.8%。基于此,揭示了升温促使氮氧化物催化聚氨酯分解的断链机理,为双基推进剂聚氨酯包覆层的老化研究和贮存条件的确定提供了参考依据。

**参考文献:**

[1] Shafiq A, Bhatti I, Amjed N, *et al*. Lignin derived polyurethanes: current advances and future prospects in synthesis and applications[J]. European Polymer Journal, 2024, 5: 112899.

[2] 边城, 张艳, 时艺娟, 等. 固体推进剂包覆技术研究进展[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 213-222.
Bian C, Zhang Y, Shi Y J, *et al*. Recent progress of coating technologies for solid propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(3): 213-222.

[3] Erten E, Atalar T, Kaynak C. Effects of micro and nano fillers on the mechanical and thermal properties of hydroxyl - terminated polybutadiene - polyurethane based rocket motor liner[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2024, 49: e202300119.

[4] Zhang J, Chang Y, Yang H, *et al*. Study on the preparation and performance of SiC nanoparticle reinforced polyurethane coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e54096.

[5] 何吉宇, 刘所恩, 边小国, 等. 热塑性聚氨酯弹性体在改性双基推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 21-22.
He J Y, Liu S E, Bian X G, *et al*. Application of thermoplastic polyurethane elastomer in modified double base propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(2): 21-22.

[6] Edward D. Inhibitor coating for solid rocket propellent charge: US, 4034676[P]. 1977-07-12.

[7] Lelu A, Gonthier B, Grignon J, *et al*. Combustion inhibitors on a base of oxygenated polyurethane elastomer which contains fibers for the double base propellant: US, 4536235[P]. 1985-08-20.

[8] De Souza Defanti B F, De Mendonca-Filho L G, Nichele J. Effect of ageing on the combustion of single base propellants[J]. Combustion and Flame, 2020, 221: 212-218.

[9] Wu W, Yang Y, Chen J, *et al*. Nitroglycerine migration to polyurethane used for inhibition of double-base propellants through thermal analysis techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125: 881-886.

[10] Pettifer R, Tod D. A review on the effect of ageing on the ballistic properties of solid gun and rocket propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2024, 49: e202300164.

[11] Zhou Q C, Xu J S, Chen X, *et al*. Review of the adhesively bonded interface in a solid rocket motor[J]. The Journal of Adhesion, 2016, 92: 402-428.

[12] 王双洪. 固体火箭发动机装药包覆层老化性能试验与寿命预测方法[D]. 南京: 南京理工大学, 2023.
Wang S H. Aging performance test and life prediction of charge coating of solid rocket motor[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2023.

[13] 郑有婧, 黄正安, 刘力荣. 硅橡胶老化性能研究及寿命预测[J]. 塑料工业, 2015, 43(8): 61-64.
Zheng Y J, Huang Z A, Liu L R. The aging property and life forecast of the silicone rubber[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(8): 61-64.

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

Li K, Zheng J, Zhi J Z, *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.

[15] Wang S, Wang D, An Q, *et al*. Multi-regional natural aging behaviors and degradation mechanisms of polyurethane-coated fabrics under coupled multiple environmental factors[J]. Polymers, 2025, 17: 2634.

[16] Chatterjee U, Patra S, Butola B S, *et al*. Reliability modeling to predict in-service weatherability of polyurethane nanocomposite coatings: approach, comparison and validation[J]. Polymer Engineering & Science, 2024, 64: 4551-4565.

[17] Burelo M, Franco U E A, Martínez F E, *et al*. Effect of thermal aging on polyurethane degradation and the influence of unsaturations in the hard segment[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63: 2639-2650.

[18] Liu Q, Zhang W, Yuan J, *et al*. Study on biodegradation of polyurethane coating on PCB by aspergillus brasiliensis in space[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151514.

[19] Niu S, Wu X, Hou Q, *et al*. Theoretical kinetic studies on thermal decomposition of glycerol trinitrate and trimethylolethane trinitrate in the gas and liquid phases[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023, 127: 1283-1292.

# Warming-Accelerated Aging Performance and Degradation Mechanisms of Double-Base Propellant Polyurethane Coating

Wenyan Wang[1], Lei Zhao[2], Xi Lü[2], Lisheng Zhou[1], Le Wei[1], Wentao Wang[1], Shishan Yang[1]

(*1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;*

*2. Military Representative Bureau of Army Equipment in Xi'an, Xi'an 710032, China*)

**ABSTRACT:** This study aimed to investigate the macroscopic performance degradation and microstructural evolution of polyurethane (PU) coatings for double-base propellants after long-term storage, and to elucidate their warming-accelerated aging mechanism. Taking polyether PU coatings as subject, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, mechanical testing, gas chromatography-mass spectrometry and low-field nuclear magnetic resonance were employed to analyze the changes in properties and structure after 10 years of storage with the propellant charge. The experimental results demonstrate a notable decline in tensile strength from 5.06 MPa to 3.53 MPa, representing a reduction of 30%. Concomitantly, the Shore A hardness drops from approximately 76 to 66. And the temperature corresponding to 5% mass loss and the maximum mass loss rate are advanced by more than 70 ℃. The microstructural analysis reveals that the elevated temperature significantly accelerates the decrease in the crosslink density of PU. The aging degradation is primarily attributed to the oxidative chain scission of polyether segments catalyzed by nitrogen oxides released from nitrate ester decomposition, as well as the thermal decomposition of carbamate bonds.

**Keywords:** double-base propellant; polyurethane; coating; aging performance; degradation mechanism