

文章编号: 1006-9941(2018)07-0565-07

聚醚聚三唑与聚醚聚氨酯弹性体的热降解对比

巩丽, 杨荣杰

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 为了研究聚醚聚三唑(PTPET)与聚醚聚氨酯(PET)弹性体的热降解机理,采用热失重(TG)、红外(FTIR)和TG-FTIR联用方法对PTPET和PET弹性体的热降解动力学、气相和凝聚相产物进行了分析。结果表明,PET弹性体热降解分为两阶段,275~350℃部分为第一阶段,高于350℃部分为第二阶段。PTPET弹性体的热降解只有一个阶段,起始降解温度为341℃。PTPET弹性体的起始热降解温度明显高于PET弹性体。采用动力学分析方法得到PET和PTPET弹性体的热降解活化能随转化率的变化规律,PTPET弹性体的热降解活化能均值约290 kJ·mol⁻¹,PET热降解活化能的最高值约150 kJ·mol⁻¹。PET弹性体的热降解始于氨基甲酸酯键的断裂。PTPET弹性体的三唑环的降解始于C—N键的断裂,其热稳定性优于氨基甲酸酯键。

关键词: 聚醚聚氨酯(PET); 聚醚聚三唑(PTPET); 弹性体; 热降解

中图分类号: TJ55; O633

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.003

1 引言

黏合剂作为推进剂的重要组分,对其力学性能、燃烧性能、老化性能等有重要影响,其热降解特点对推进剂其他组分的热分解影响显著,相关研究受到关注^[1-2]。

复合推进剂的黏合剂体系,例如端羟基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)黏合剂,采用多官能度的异氰酸酯(N100等)固化体系,形成聚氨酯结构^[3]。羟基与异氰酸酯固化过程中存在副反应,弹性体的交联网络结构不明确、不完善,易形成缺陷^[4-5],使力学性能无法精确控制;异氰酸酯的活性很高,对水分敏感,遇水迅速反应形成脲基,同时释放二氧化碳,保存在推进剂内部,其力学性能、燃烧性能和老化性能等受损严重。随着“绿色推进剂”概念的提出^[6],二硝酰胺铵(ADN)作为重要的氧化剂逐渐被用到推进剂中^[7-10]。但是,ADN与异氰酸酯的相容性差,要制备密实的推进剂存在很大困难。为克服聚氨酯体系的缺点,并且满足ADN推进剂制备需要,采用点击化学反应——叠氮与端炔的环加成反应是一条可行的途径^[11-13]。

Reshmi等^[14]研究了聚三唑中三唑环的断裂机理,研究发现三唑环中C—N键能较弱,优先断裂。罗善国等^[15-16]研究发现,PET弹性体热降解过程中存在软段的氧化和硬段的解聚。软段中醚键 α -碳质子脱掉产生碳自由基,与氧反应生成氧自由基,从而引发降解。硬段主要是氨基甲酸酯键的解聚,不存在氧化反应,不会产生碳化二亚胺结构^[17]。此外,还研究了增塑剂、填料、助剂等对PET弹性体热降解的影响^[18-19]。

端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PTPET)是一种新型推进剂黏合剂,初步研究表明,它比PET有更高的热稳定性^[4]。本研究通过凝聚态残余物结合气相产物的分析,研究了PET和PTPET弹性体的热降解机理。这些热降解过程的研究对推进剂燃烧机理的研究具有重要的指导意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 原料与试剂

端炔基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PTPET,平均相对分子质量为4120,分散系数1.73,炔值0.428 mmol·g⁻¹,纯度97%~99%,北京理工阻燃科技有限公司)黏合剂,多官能度叠氮固化剂(叠氮基含量8.94 mmol·g⁻¹,平均官能度3.82),环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET,羟值0.435 mmol·g⁻¹),多官能度异氰酸酯固化剂N100(异氰酸酯含量(NCO%)

收稿日期: 2017-09-27; 修回日期: 2017-11-30

作者简介: 巩丽(1989-),女,博士研究生,主要从事固体推进剂的研究。e-mail: 3120150460@bit.edu.cn

通信联系人: 杨荣杰(1963-),男,职称,教授,博士生导师,主要从事固体推进剂、燃烧与催化研究。e-mail: yrj@bit.edu.cn

5.25 mmol · g⁻¹, 平均官能度 3.9, 洛阳黎明化工研究院。

2.1.2 仪器

热重分析(TG): 将 PET 和 PTPET 弹性体均在以下条件下测试, 升温速率为 5, 7.5, 10, 12.5 °C · min⁻¹ 和 20 °C · min⁻¹, 氮气气氛, 起始温度 50 °C, 终止温度 500 °C。

利用热失重-红外光谱联用(TG-FTIR)考察 PET 和 PTPET 弹性体的热降解行为。TG-FTIR 测试是在将一台 Netzsch209 F1 型热重分析仪和一台 Bruker Vector 22 型红外光谱仪连接后进行的。取 5~10 mg 样品在热重分析仪中加热分解, 测试温度范围从室温至 500 °C, 用氮气作为保护气, 升温速率为 20 °C · min⁻¹。分解产物直接进入红外光谱仪进行定性分析就可以得到三维红外光谱。红外光谱的频率范围为 4500~400 cm⁻¹, 解析度为 4.0 cm⁻¹, 扫描速度 8 幅/s。

弹性体凝聚相红外光谱: N₂ 气氛下, 20 °C · min⁻¹ 的升温速率下, 取 PET 和 PTPET 弹性体在 TG 测试中 350 °C、390 °C 的凝聚相进行红外光谱分析。

2.2 弹性体制备

PET 弹性体: 将 PET 与适量的固化催化剂混合均匀, 按 R([NCO]:[OH])=1.5 的比例加入 N100, 搅拌均匀后导入聚四氟乙烯模具中, 置于 50 °C 的真空烘箱中抽真空除去气泡, 最后置于 50 °C 的烘箱中固化 4 天。

PTPET 弹性体的制备: 将 PTPET 与适量的固化催化剂混合均匀, 按 R([C≡C]:[N≡N])=1.0 的比例加入 GAP, 搅拌均匀后导入聚四氟乙烯模具中, 置于 50 °C 的真空烘箱中抽真空除去气泡, 最后置于 50 °C 的烘箱中固化 4 天。

配方体系中固化催化剂只起催化固化的作用, 并没有参加反应, 而且用量很小, 在弹性体的降解分析中不考虑固化催化剂的影响。

3 结果与讨论

3.1 PET 和 PTPET 弹性体的热降解

图 1, 图 2 分别是选取升温速率为 10 °C · min⁻¹ 时的 PET 和 PTPET 弹性体的 TG、DTG 曲线。由图 1 与图 2 可知, PTPET 弹性体比 PET 弹性体有更好的热稳定性。PET 弹性体的热降解是分两步完成的。PET 弹性体的热降解起始温度 T_{5%} (质量损失 5% 时的温度) 为 275 °C, 至 350 °C 为第一步降解, 此过程较为缓

慢。当温度超过 350 °C, 进入第二步降解, 降解速率迅速增大, 在 396 °C 达到最大降解速率。PTPET 弹性体的热降解是一步完成。其热降解起始温度 T_{5%} 为 341 °C, 比 PET 弹性体高 66 °C。PTPET 弹性体的最大降解速率的温度为 402 °C, 比 PET 弹性体高 6 °C。

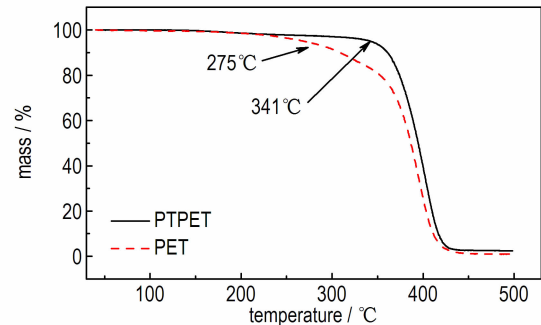


图 1 PET 和 PTPET 弹性体的 TG 曲线 (10 °C · min⁻¹)

Fig. 1 TG curves of PET and PTPET elastomers at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

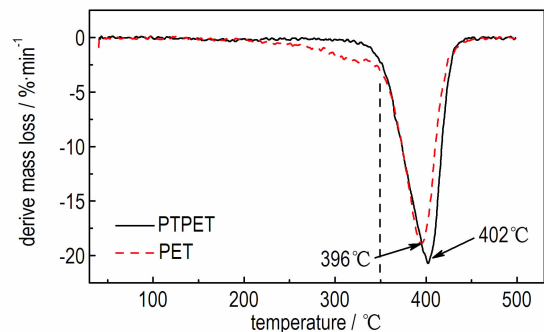


图 2 PET 和 PTPET 弹性体的 DTG 曲线 (10 °C · min⁻¹)

Fig. 2 DTG curves of PET and PTPET elastomers at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

3.2 PET 和 PTPET 弹性体的热降解动力学

含能材料热分解动力学研究为评估在不同热环境中存储的含能材料的热稳定性及存放寿命提供理论依据。Vyazovkin 方法^[20-21]可以得到活化能随转化率的变化规律, 是基于反应模型与升温程序无关的假设。对 *n* 组不同升温速率的 TG 曲线分析, 在任一转化率 α 下的活化能可以由函数 $\varphi(E_\alpha)$ 取最小值时的 E_α 值进行确定, $\varphi(E_\alpha)$ 的方程^[21]如下:

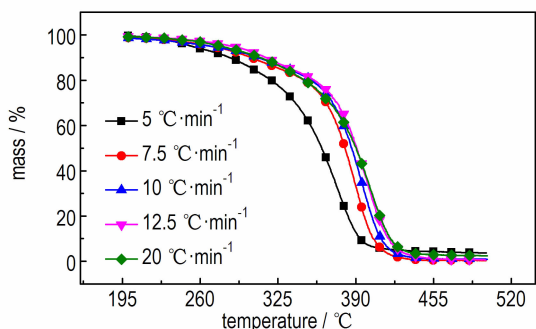
$$\varphi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (1)$$

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] \equiv \int_0^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right] dt$$

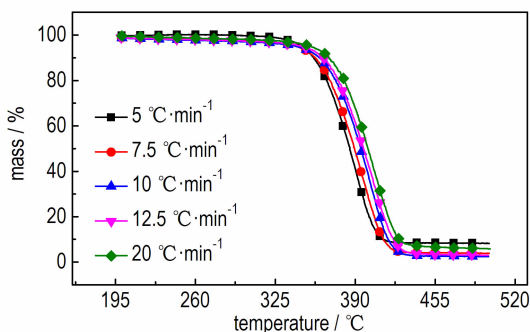
$$= \frac{1}{\beta_i} \int_0^{T_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right] dT \quad (2)$$

首先,利用 int 函数计算不同的升温速率 β_i ($5, 7.5, 10, 12.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 在 0 至 T_α 的定积分; 然后根据 fminsearch 函数确定 $\varphi(E_\alpha)$ 取最小值时 E_α 的值。其中, $\alpha = (W_0 - W_T) / (W_0 - W_\infty)$, W_0, W_T 及 W_∞ 分别表示热失重过程中的初始质量、温度 T 时刻的质量及最终的残余质量, 均可通过 TG 曲线得到。

图 3 为 PET 和 PTPET 弹性体在不同升温速率下的 TG 曲线。由图 3 可知, 随着升温速率的增大, 二者的热降解温度逐渐向高温方向移动。不同的升温速率下, PET 和 PTPET 弹性体各自的热降解曲线类似, 说明不同升温速率下 PET 和 PTPET 弹性体的各自的热降解过程一致。



a. PET



b. PTPET

图 3 不同升温速率下 PET 和 PTPET 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of PET and PTPET at different heating rates

图 4 为 PET 和 PTPET 弹性体的热降解活化能随转化率的变化规律。由图 4 可知, PET 弹性体的活化能随转化率的变化规律可以分成两个阶段, 对应 PET 弹性体热降解的两个阶段。第一个阶段, 从 $\alpha = 0.04$ 增大到 $\alpha = 0.22$, 活化能变化范围为 $50 \sim 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这一过程对应了 TG 的第一阶段, 即 $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ 之前。由于该活化能不是一个恒定的值, 因此该过程包含多个热降解反应^[22-23], 主要与氨基甲酸酯键的断裂有关。随着反应的进行, 转化率继续增大, 活化能逐渐升高,

到 $\alpha = 0.98$ 时, 活化能达到 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此过程逐渐由氨基甲酸酯键的断裂向聚醚主链降解转变。

PTPET 弹性体的活化能随转化率的变化规律呈一个阶段, 与 TG 数据相一致。随着转化率的增大, PTPET 弹性体的活化能呈下降趋势, 变化范围为 $330 \sim 260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 均值约 $290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。三唑五元环的热稳定性明显高于氨基甲酸酯键, PTPET 弹性体不存在前期的弱键断裂, 网络结构比较完善, 耐热性较好, 降解主要为聚醚主链与三唑五元环的断裂, 因此热降解活化能较高。

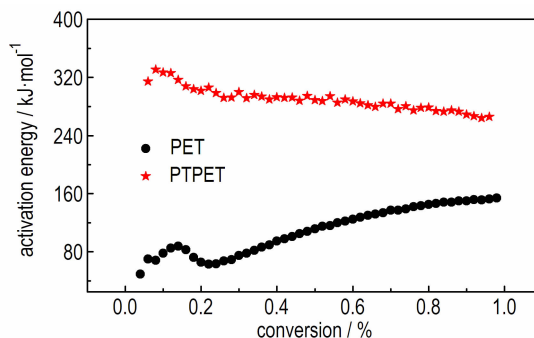


图 4 PET 和 PTPET 弹性体的活化能随转化率的变化规律曲线
Fig. 4 The change rule curves of activation energy with the extent of conversion for PET and PTPET elastomers

3.3 PET 弹性体的热降解机理

3.3.1 凝聚相产物分析

图 5 为 PET 弹性体升温至 $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时热降解的凝聚相产物和 PET 弹性体的红外光谱对比。 1700 cm^{-1} 处氨基甲酸酯的羰基峰^[24], 1533 cm^{-1} 处的 N-H 变形振动吸收峰, 即酰胺 II 带, 以及 3370 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动峰, 都出现减弱或消失, 说明此过程已经发生氨基甲酸酯键断裂, 证实在 TG 曲线中 PET 弹性体第一步热降解是由氨基甲酸酯的断裂引起的。

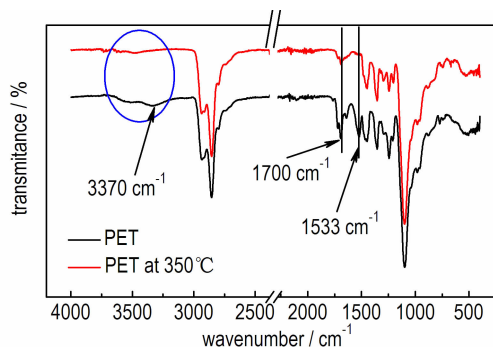


图 5 PET 弹性体及其热降解凝聚相产物的 FTIR 谱
Fig. 5 FTIR spectra of PET elastomer and its condensed phase products of thermal degradation

3.3.2 气相产物分析

弹性体热降解气体产物的主要基团对应的红外特征峰见表1。图6a表明,当反应至15 min(350 °C), 2360 cm^{-1} 的 CO_2 的峰强度达到最大,是由于氨基甲酸酯键断裂产生 CO_2 。当反应至19.5 min(430 °C)时,1110 cm^{-1} 处的 C—O—C , 1735 cm^{-1} 处的 C=O 的伸缩振动峰强度达到最大,表明产生相对分子质量较小的醚、醛和酮等。此外,还出现2925 cm^{-1} 和2856 cm^{-1} 处 C—H 的不对称、对称伸缩振动峰,为相对分子质量较小的烷烃。这些峰的出现,表明PET弹性体聚醚主链发生降解。

由图6b可知,在19 min(420 °C)左右1640 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动峰和3015 cm^{-1} 处的 =C—H 的伸缩振动峰强度达到最大,表明产生烯烃类小分子;同时,2274 cm^{-1} 处的异氰酸酯振动吸收峰和1680 cm^{-1} 处的碳化二亚胺二聚体的吸收峰也达到最大,但是2136 cm^{-1} 处的碳化二亚胺吸收峰很微弱,表明生成异氰酸酯和碳化二亚胺二聚体,只有很少的碳化二亚胺。

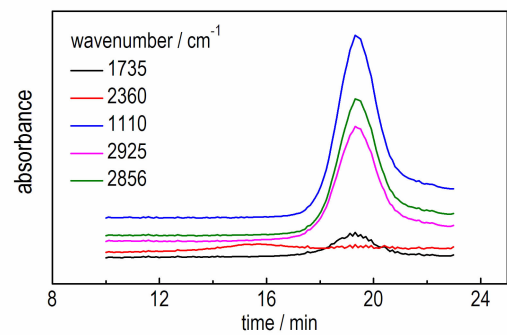
表1 弹性体热降解气体产物的特征红外吸收峰

Table 1 Characteristic FTIR absorption peak of the thermal degradation gas products of elastomers

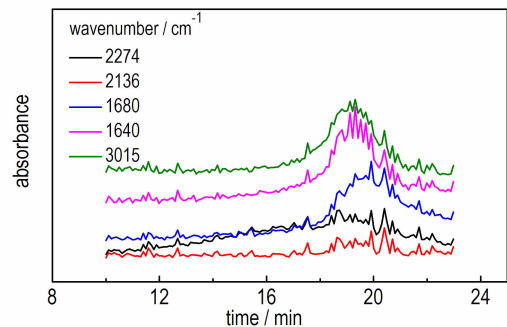
group	vibrational mode	assigned wavenumber / cm^{-1}
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	C—H asymmetrical stretching	2925
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	C—H symmetrical stretching	2856
$-\text{C—O—C—}$	C—O stretching	1110
R—CO—R	C=O stretching	1735
O=C=O	C=O bending	2360
$-\text{C=C—}$	C=C stretching	1640
$=\text{C—H}$	C—H stretching	3015
$-\text{N=C=N—}$	N=C=N stretching	2136
$-\text{C=N—}$	C=N stretching	1680
$-\text{N=C=O}$	N=C=O stretching	2274

综合以上对凝聚相产物及气体产物的分析,得出PET弹性体的热降解过程如Scheme 1所示。升温过程中,第一阶段PET弹性体的氨基甲酸酯交联键断裂,生成胺类和带乙烯基的聚醚PET链段,同时释放 CO_2 ,伴随异氰酸酯的生成;第二阶段,带乙烯基的聚醚主链和胺类长链断裂,生成小分子的烯烃、烷烃和醚等,与醚键相连的 α 碳会优先被氧化,生成酮、醛、酯等;同时,更多小分子异氰酸酯释放,部分形成碳化二

亚胺二聚体^[25]。



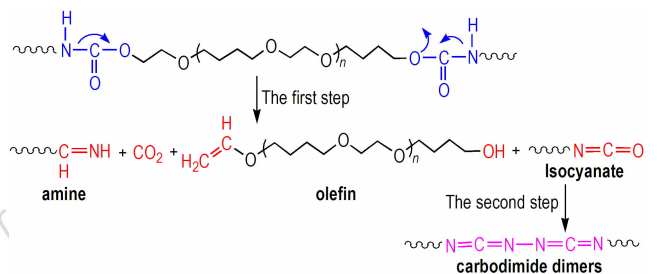
a. CO_2 , carbonyl and alkane



b. olefin, isocyanate and carbodiimide

图6 PET弹性体热降解气体产物的红外吸收峰强度随升温时间的变化

Fig. 6 Change in FTIR absorption peak intensity with heating time for thermal degradation gas products of PET elastomer



Scheme 1 The thermal degradation process of PET

3.4 PTPET弹性体的热降解机理

3.4.1 凝聚相产物分析

PTPET弹性体、350 °C和390 °C时热降解凝聚相产物的红外谱图如图7所示。PTPET弹性体的固化剂是GAP,利用GAP中的叠氮基团与黏合剂的炔基反应,固化过程中GAP中的羟基没有参与反应,固化后的弹性体中仍然有羟基(图7a)。因此,在3300 cm^{-1} 有一个弱的宽范围的羟基的伸缩振动峰,如图7b所示。

如图7c所示,PTPET未降解时,GAP结构的仲醇不稳定,在固化过程中,部分发生氧化,生成了羰基,出现1726 cm^{-1} 处弱的羰基峰。1643 cm^{-1} 处为碳碳双

键的伸缩振动峰,此峰为三唑五元环的特征峰。350 °C时,在 3475 cm^{-1} 处出现一个较为明显的相对变窄的吸收峰,在 390 °C时这个峰更明显;相应地,在 1614 cm^{-1} 处也出现微小的吸收峰,这应为三唑五元环破坏和氨基化生成的一NH 键的伸缩振动峰。在 390 °C时,PTPET 凝聚相红外谱图多了一个 1680 cm^{-1} 处的峰,可归于酰胺键中羰基的伸缩振动峰。说明三唑五元环发生破坏和氧化。

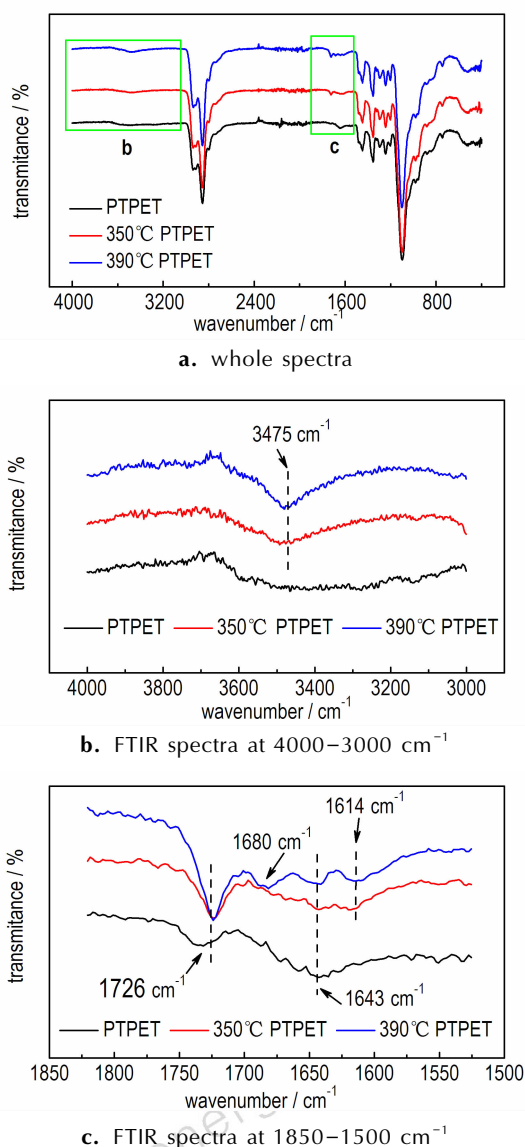


图 7 PTPET 弹性体及其热降解凝聚相产物红外谱图
Fig. 7 FTIR spectra of PTPET and its thermal degradation residues

3.4.2 气相产物分析

图 8 为 TG-FTIR 联用得到的 PTPET 弹性体热分解过程中气相产物各个特征化学键的吸收强度随时间(热分解温度)的变化规律。由图 8a 可知,1110 cm^{-1}

处的 C—O—C, 1735 cm^{-1} 处的 C=O 的伸缩振动峰,表明此过程产生相对分子量较小的醚、醛和酮等。2925 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} 处 C—H 的不对称、对称伸缩振动峰,是相对分子量较小的烷烃。1640 cm^{-1} 处的 C=C 和 3015 cm^{-1} 处的=C—H 的伸缩振动峰,表明此过程产生烯烃类小分子。

此外,图 8b 的 1640 cm^{-1} 处和 3015 cm^{-1} 吸收强度谱中,在 18 min(400 °C)的位置有一个肩峰,图 8a 的 1735 cm^{-1} 处的吸收强度谱中,18 min 位置也有一个弱的肩峰。说明该特征产物有不同的形成途径。鉴于图 6 中并未出现可分辨的肩峰,因此,这些特征可能源于三唑五元环的破坏和氧化。

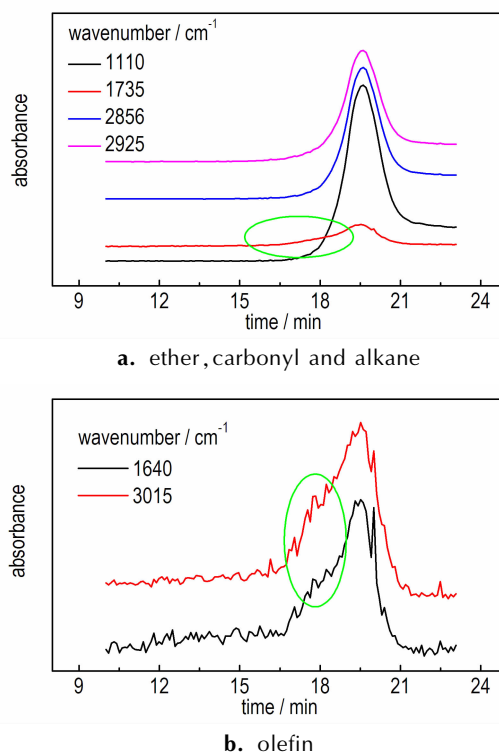
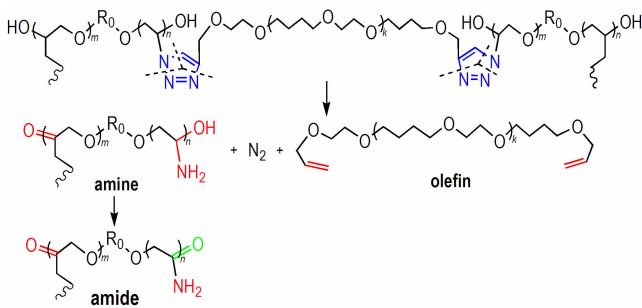


图 8 PTPET 弹性体热分解气体产物的红外吸收峰强度随升温时间的变化
Fig. 8 Change in FTIR absorption peak intensity with heating time for thermal degradation gas products of PTPET

结合 PTPET 弹性体的凝聚相产物及气体产物分析,得出 Scheme 2 所示的热降解过程。可见,三唑环的断裂开始于 C—N 键^[26,14],生成凝聚相胺类、烯烃类物质,胺类含仲醇的结构被氧化,生成酰胺结构。聚醚主链也开始降解,与醚键相连的 α 碳会优先被氧化,生成酮、醛、酯、烷烃等。GAP 结构中的仲醇基团受热也会形成酮类化合物。由 TG 数据可知 PTPET 弹性体的热降解只有一步,因此,三唑环与聚醚主链的降

解是同时进行的。



Scheme 2 The thermal degradation process of PTPET

4 结论

(1) PTPET 弹性体的起始热降解温度比 PET 弹性体高 66 °C, 其最大热降解速率时的温度仅比 PET 弹性体高 6 °C。

(2) PTPET 弹性体的热降解活化能均值约为 290 kJ · mol⁻¹, 显著高于 PET 热降解活化能的最高值 (约 150 kJ · mol⁻¹)。

(3) PET 弹性体的降解始于氨基甲酸酯键的断裂, 产生少量 CO₂, 生成出现胺类和带乙烯基的聚醚 PET 链段, 进一步分解才生成低相对分子质量的烯烃、烷烃、醚、酮等。而 PTPET 弹性体的三唑五元环的分解是由 C—N 键的断裂引起的, 生成凝聚相胺类、烯烃类物质, 胺类含仲醇的结构被氧化, 生成了酰胺结构; 主链进一步降解, 生成低相对分子质量的烯烃、烷烃、醚、酮等。

参考文献:

- [1] Singh G, Felix S P, Soni P. Studies on energetic compounds, part 31: thermolysis and kinetics of RDX and some of its plastic bonded explosives[J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 426(1): 131-139.
- [2] WANG Ying-hong, LIU Lin-lin, XIAO Lian-yi, et al. A thermal degradation of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 1673-1678.
- [3] YANG Yin, LUO Yun-jun, LIU Jing-ru, et al. Effect of trifunctional PET on the mechanical properties of elastomer and NEPE propellant[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(2): 118-120.
- [4] QU Zheng-yang, ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie. Comparison between properties of polyether polytriazole elastomers and polyether polyurethane elastomers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(3): 314-321.
- [5] ZHAI Jin-xian, QU Zheng-yang, YANG Rong-jie, et al. Study on preparation and properties of polyether polytriazole elastomers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(4): 597-606.
- [6] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 589-607.
- [7] Reshmi S, Hemanth H, Gayathri S, et al. Polyether triazoles: An effective binder for 'green' gas generator solid propellants [J]. *Polymer*, 2016(92): 201-209.
- [8] Kuibida L V, Korobeinichev O P, Shmakov A G, et al. Mass spectrometric study of combustion of GAP-and ADN-based propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126(3): 1655-1661.
- [9] Jones D E G, Kwok Q S M, Vachon M, et al. Characterization of ADN and ADN-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 2, 140-147.
- [10] Cerri S, Bohn M A, Menke K, et al. Characterization of ADN/GAP-Based and ADN/Desmophen@-based propellant formulations and comparison with AP analogues[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 192-204.
- [11] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte Chemie*, 2001, 40(11): 2004-2021.
- [12] Richard A E. The rise of azide-alkyne 1,3-dipolar 'click' cycloaddition and its application to polymer science and surface modification [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2007, 38(40): 384-395.
- [13] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, et al. A stepwise hydrogen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(14): 2596-2599.
- [14] Reshmi S, Vijayalakshmi K P, Deepthi Thomas, et al. Polybutadiene crosslinked by 1,3-dipolar cycloaddition: Pyrolysis mechanism, DFT studies and propellant burning rate characteristics[J]. *Combustion and Flame*, 2016(167): 380-391.
- [15] 罗善国, 陈福泰, 谭惠民, 等. 多种谱学方法研究环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚的热氧降解[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 516-521. LUO Shan-guo, CHEN Fu-tai, TAN Hui-min, et al. Spectrometric investigation on the thermooxidative degradation of ethylene oxide and tetra-hydrofuran co-polyether [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(5): 516-521.
- [16] 罗善国, 谭惠民, 张建国, 等. 环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚的热氧降解机理[J]. *北京理工大学学报*, 1995, 15(06): 79-88. LUO Shan-guo, TAN Hui-min, ZHANG Jian-guo, et al. Thermooxidative mechanism of the co-polyester (EO/THF) [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 79-88.
- [17] 罗善国, 张建国, 谭惠民, 等. 环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚聚脲的热氧降解[J]. *应用化学*, 1999, 16(4): 10-13. LUO Shan-guo, ZHANG Jian-guo, TAN Hui-min, et al. Thermooxidative degradation of copolyether-urethane [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1999, 16(4): 10-13.
- [18] 罗善国, 谭惠民, 张建国. 共聚醚 P(E-CO-T) 及其与 N-100 固化后的聚醚聚脲聚脲的热分解性能[J]. *北京理工大学学报*, 1995, 15(6): 52-60. LUO Shan-guo, TAN Hui-min, ZHANG Jian-guo. Thermal degradation characteristics of co-polyether (EO-THF) and the poly (ether-urethane-urea) cured by N-100 [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 52-60.
- [19] 罗善国, 陈福泰, 谭惠民, 等. 推进剂中新型聚醚聚脲粘合剂的热分解行为[J]. *推进技术*, 1999, 20(5): 108-112. LUO Shan-guo, CHEN Fu-tai, TAN Hui-min, et al. Thermal degradation of some novel polyether-urethanes in propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(5): 108-112.

- [20] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics of thermal degradation of cubic ammonium perchlorate [J]. *Chemistry of Materials*, 1999 (11): 3386–3393.
- [21] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, 22(2): 178–183.
- [22] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(18): 1515–1532.
- [23] Peterson J D, Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene) [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202(6): 775–784.
- [24] Keskin S, Özkar S. Kinetics of polyurethane formation between glycidylazide polymer and a triisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(4): 918–923.
- [25] Chuang F S, Tsi H Y, Chow J D, et al. Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(10): 753–1761.
- [26] Ravi P, Gore G M, Sikder A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3, 4, 5-trinitropyrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528(2): 53–57.

Comparative Studies on Thermal Degradation of Polytriazole Polyether and Polyurethane Polyether Elastomers

GONG Li, YANG Rong-jie

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To study the thermal degradation mechanism of polyether polytriazole (PTPET) and polyether urethane (PET) elastomers, the thermal degradation kinetics, gas phase and condensed phase products of PTPET and PET elastomers were analyzed by thermogravimetric analysis (TG), FTIR (Fourier transform infrared), TG-FTIR combined technology. The results show that the thermal degradation of PET elastomer is divided into two stages. The section from 275–350 °C is the first stage, and the section above 350 °C is the second stage. The thermal degradation of PTPET elastomer is only one stage, and the initial degradation temperature is 341 °C. The initial thermal degradation temperature of PTPET elastomer is significantly higher than that of PET elastomer. The change rule of thermal degradation activation energy with the extent of conversion for PET and PTPET elastomers is obtained by a kinetic analysis method. The average value of thermal degradation activation energy of PTPET elastomer is about 290 kJ · mol⁻¹, and the maximum value of thermal degradation activation energy for PET elastomer is about 150 kJ · mol⁻¹. The initial thermal degradation of PET elastomers starts with the cleavage of urethane bond. The thermal degradation of the triazole ring of PTPET elastomer starts with the cleavage of the C—N bond, its thermal stability is better than urethane bond.

Key words: polyurethane polyether (PET); polytriazole polyether (PTPET); elastomers; thermal degradation

CLC number: TJ55; O633

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.003