http://pmse.scu.edu.cn

一类三唑酰亚胺聚合物的制备及聚合动力学

杨星宇[1], 光善仪[2], 徐洪耀[1]

(1. 先进纤维材料全国重点实验室 东华大学材料科学与工程学院,上海 201620; 2. 东华大学 化学与化工学院, 上海 201620)

摘要:为改善传统三唑类化合物的力学性能,文中设计了一类含 1,2,3-三氮唑环和酰亚胺基团的杂化化合物,采用 4,4′-二叠氮二苯醚、4,4′-二叠氮二苯基甲烷、4,4′-二叠氮二苯砜和 4,4′-二叠氮二苯甲酮为原料制备了含三唑环的 4 种二胺单体,与双酚 A 型二醚二酐(BPADA)通过两步法反应生成了三唑酰亚胺聚合物,使用流延法制备了聚合物薄膜。使用傅里叶变换红外分析验证了产物,使用电子万能试验机测试了聚合物薄膜的拉伸性能,利用差示扫描量热法分析结合 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法及 Coats-Redfern 法 3 种动力学分析方法对三唑酰亚胺聚合物的聚合反应动力学进行了研究讨论,计算了其活化能和指前因子,依据所得数据对机理进行了推测。结果表明,此类反应的机理为随机形核-快速生长机理,为未来此种材料的制备和发展奠定了理论基础。

关键词:三氮唑环;酰亚胺基团;活化能;反应机理

中图分类号:TQ317 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0021-11

三唑类化合物是一种含有由 3 个氮原子组成的五元杂环(三唑环)的聚合物。自 Sharpless 和 Medal 团队发现并完善了铜(I)催化的叠氮化物-炔 1,3-偶极环加成(CuAAC)反应后[1],点击化学作为一种简单、温和且高效的合成方法出现于人们的视野中,其具有原子利用率高、反应产率高、选择性高、反应条件温和、反应速率快、官能团耐受性好等诸多优点,极大地增加了基于三氮唑基团的分子设计的多样性[2],受到了全世界研究者极大的关注[3]。因此,近年来,许多研究人员使用点击化学来设计合成线性聚合物、接枝共聚物、超支化聚合物等特殊分子,这些分子在材料科学、生物学和药物化学领域具有极其重要的意义[4,5]。同时,近年来,人们在复合材料的理论分析和聚合动力学[6]领域也进行了深入研究,这些工作对高分子复合材料的应用和高分子制备具有重要的指导意义。然而,三唑酰亚胺聚合物的聚合动力学研究,至今未见报道。

本文通过铜(I)催化点击化学为基础制备了 4 种结构的三唑酰亚胺聚合物,使用流延法制备了聚合物薄膜并进行了拉伸实验,同时利用 DSC 分析,结合 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法及 Coats-Redfern 法 3 种动力学分析方法,对三唑酰亚胺聚合物的非等温反应动力学进行了研究,详细分析了该类聚合物的动力学机理以及分子结构对聚合动力学的影响,为未来该类材料的进一步发展奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间氨基苯乙炔(APA):透明淡黄色液体,分析纯,上海钰康生物科技有限公司;三乙胺(TEA):无色油状液体,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;双酚 A 型二醚二酐(BPADA):白色粉末,分析纯,天津众泰材料科技有限公司;N, N-二甲基乙酰胺(DMAC):无色透明液体,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;五水合硫酸铜($CuSO_4·5H_2O$):亮蓝色

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0228
收稿日期: 2024-12-03
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52372282)
通讯联系人: 徐洪耀, 主要从事新型功能高分子材料的设计、制备及性能研究, E-mail: hongyaoxu@dhu.edu.cn

晶体,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;抗坏血酸钠(Sodium ascorbate):微黄白色结晶性粉末,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;叠氮化钠:无色透明结晶性粉末,分析纯,上海嘉辰化工有限公司。

4,4′-二叠氮二苯醚(4,4′-BAPO)、4,4′-二叠氮二苯基甲烷(4,4′-BAPM)、4,4′-二叠氮二苯砜(4,4′-BAPS)、4,4′-二叠氮二苯甲酮(4,4′-BAPK):自制。自制试剂以4,4′-二氨基二苯醚(ODA)、4,4′-二氨基二苯基甲烷(MDA)、4,4′-二氨基二苯砜(DDS),4,4′-二氨基二苯甲酮(DABP)为原料经重氮化和叠氮化钠取代制得[7]。

Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪:美国珀金埃尔默;3400 电子万能试验机:美国 INSTRON;Q20 差示扫描量热仪:美国 TA。

1.2 实验过程

1.2.1 三唑分子合成:取 5.0 mmol 4,4′- BAPO,溶于 45 mL DMAC 中,升温至 50 ℃,在氮气氛围下,加入 10.0 mmol APA,再加入 0.25 mmol $CuSO_4·5H_2O$ 和 0.50 mmol 抗坏血酸钠粉末,搅拌 5 min,之后滴加 18.0 mmol TEA,反应 6 h。反应结束后,在冰水中析出产物 3,3′-((氧双(4,1-亚苯基))双(1H-1,2,3-三唑-4,1-二基))二苯胺(OPTD),产率为 87%。

相同同条件下分别合成 4,4′-BAPM,4,4′-BAPS,4,4′-BAPK 对应的二胺三唑分子 3,3′-((亚甲基双(4,1-亚苯基))双(1H-1,2,3-三唑-4,1-二基))二苯胺(MPTD)、3,3′-(砜基双(4,1-亚苯基))双(1H-1,2,3-三唑-4,1-二基))二苯胺(SPTD)、双(4-(1-(3-氨基苯基)-1H-1,2,3-三唑-4-基)苯基)甲酮(KPTD),产率分别为 72%,91% 和 84%。

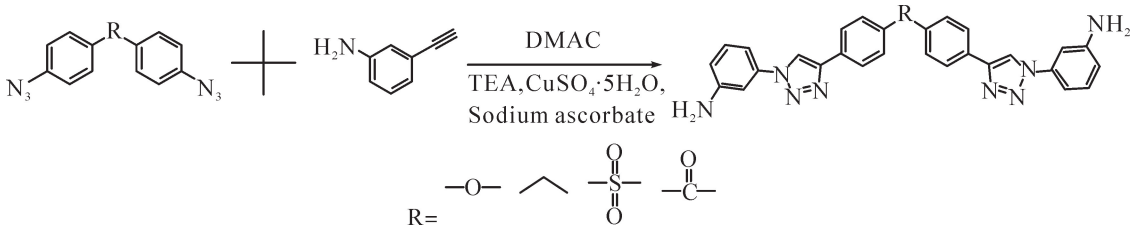


Fig. 1 Synthesis route of diamine triazole molecules

1.2.2 三唑酰亚胺聚合物合成:取 5.0 mmol OPTD 和 5.0 mmol BPADA 分别溶于 35 mL DMAC 中,冰浴条件下,向 OPTD 溶液中缓慢加入 BPADA 溶液反应 6 h。反应结束后,在冰水中析出固体粉末产物,于鼓风干燥箱内 300 ℃处理 4 h,得到 OPTD-BPADA 反应聚合物 PTAI-O,产率为 92%。

相同条件下分别合成 MPTD,SPTD 和 KPTD 对应的三唑酰亚胺聚合物 PTAI-M,PTAI-S 和 PTAI-K,产率分别为 87%,93% 和 90%。

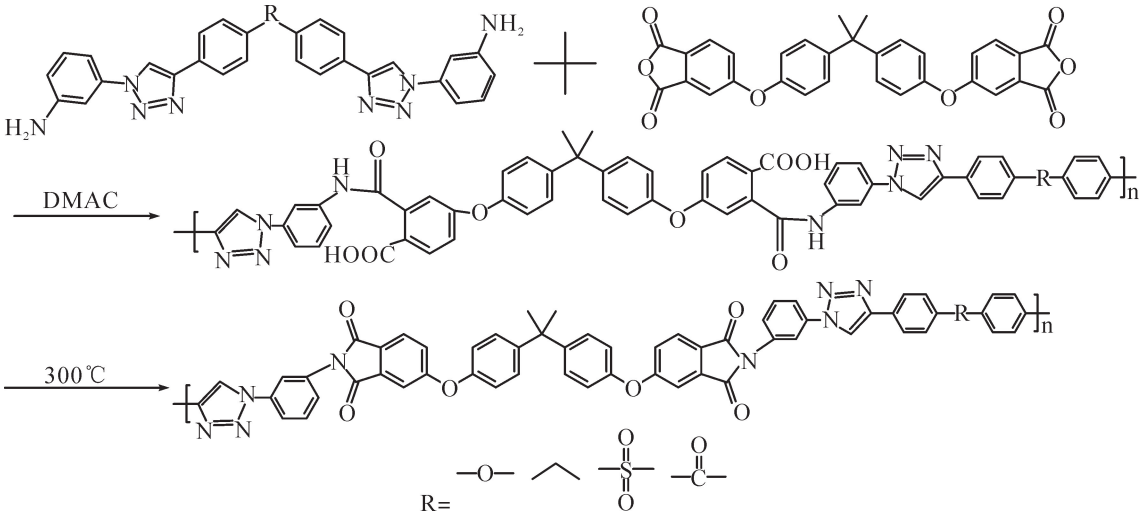


Fig. 2 Synthesis route of triazole imide polymers

1.2.3 三唑酰亚胺聚合物薄膜制备:称取摩尔比 1∶1 的 OPTD 与 BPADA,溶于适量 DMAC 中,配置成质量分数为 14% 的溶液,将溶液于玻璃板上流延,300 ℃处理 4 h 得到 PTAI-O 薄膜。

相同条件下分别制备 MPTD,SPTD 和 KPTD 对应的 PTAI-M,PTAI-S 和 PTAI-K 聚合物薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪分析。使用去离子水将产物洗涤 3 次后,冷冻干燥得到粉末状样品,使用 ATR 附件分析产物,将样品紧贴于 ATR 附件的红外透光晶体面上,并用金属探头将待测样品压紧,分辨率为 0.5 cm^{-1},扫描范围为 500~4000 cm^{-1}。

1.3.2 拉伸性能测试:采用电子万能试验机在室温进行测试。拉伸速率为 5 mm/min,试样按照国标 GB13022—91 规定加工。

1.3.3 差示扫描量热分析:采用差示扫描量热仪测试。在烧杯中称取等摩尔量的三唑分子单体和 BPADA,振荡混合均匀,称取 5~10 mg 混合物,置于铝制坩埚内。在 20 mL/min 的流动氮气气氛下,以 5 K/min,10 K/min,15 K/min 和 20 K/min 的升温速率将样品从 40 ℃加热至 400 ℃。得到不同升温速率条件下不同体系聚合反应的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 三唑酰亚胺聚合物的红外分析

Fig.3 为各体系不同结构三唑酰亚胺原料与产物的红外分析结果。对于 Fig.3(a),反应前后,1210 cm^{-1} 处峰始终存在,为特征基团醚键的 C—O 伸缩振动峰,表明反应前后特征基团未受影响;对于 Fig.3(b),1477 cm^{-1} 处峰与反应前后始终存在,对应特征基团亚甲基的 C—H 伸缩振动峰,表明反应前后特征基团未受影响;对于 Fig.3(c),反应前后,1150 cm^{-1} 处峰始终存在,为特征基团砜基的 S═O 伸缩振动峰,表明反应前后特征基团未受影响;对于 Fig.3(d),反应前后,1662 cm^{-1} 处峰始终存在,为特征基团酮基的 C═O 伸缩振动峰,表明反应前后特征基团未受影响。对于 Fig.3(a~d),3300~3500 cm^{-1} 范围内的中等双峰对应原料三唑分子两端的氨基。在产物红外光谱图中,氨基峰消失,1366 cm^{-1} 和

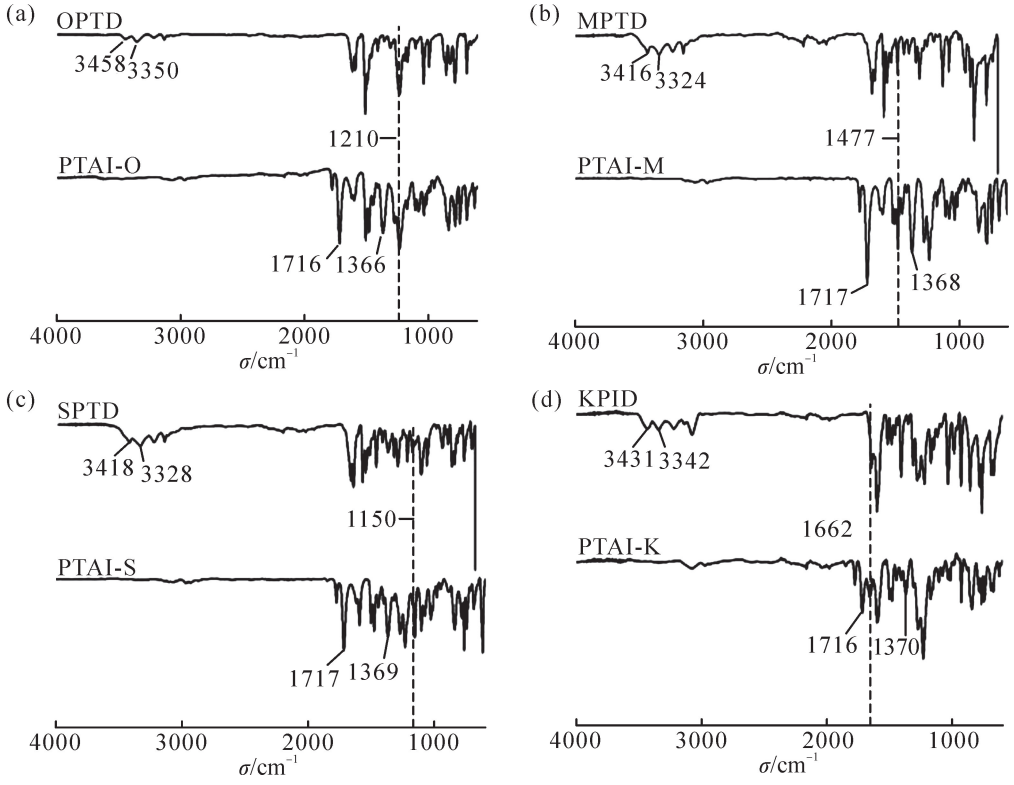


Fig. 3 Infrared spectra of diamine triazole molecules and triazole imide polymers with different structures: (a) OPTD, PTAI-O; (b) MPTD, PTAI-M; (c) SPTD, PTAI-S; (d) KPTD, PTAI-K

1716 cm^{-1} 左右出现新的吸收峰，分别对应酰胺结构—CO—NH—的C—N伸缩振动和C—O伸缩振动，可验证氨基与酸酐基团成功反应，顺利生成4种不同结构的目标三唑酰亚胺产物。

2.2 拉伸性能分析

Fig.4为各体系薄膜的拉伸性能测试结果。可以看出，对于4种薄膜，含有柔性基团（—O—，—CH_2—）的PTAI-O和PTAI-M，拉伸强度略低，分别为135.3 MPa和129.7 MPa，但断裂伸长率较高，分别为10.2%和9.1%；含有刚性基团（—SO—，—CO—）的PTAI-S和PTAI-K，具有更高的拉伸强度（164.7 MPa和180.5 MPa），但其强刚性基团的存在导致塑性较差，断裂伸长率明显降低，分别为5.9%和4.8%。4种三唑酰亚胺聚合物薄膜均具有一定的延展性和强度，在实际生产中具有一定的应用潜力。

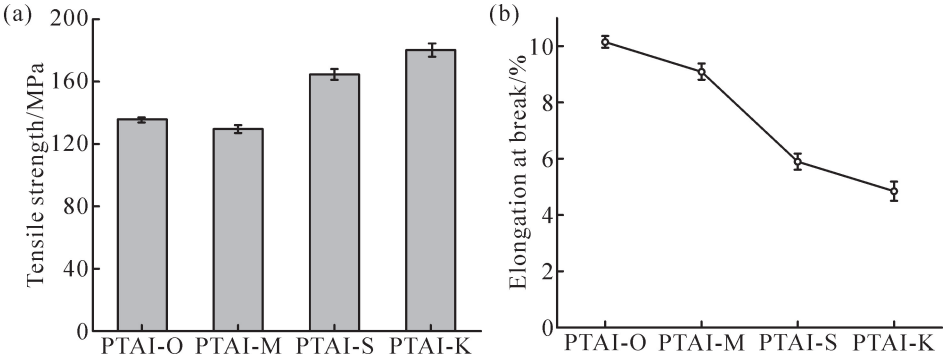


Fig. 4 Tensile strength and elongation at break of triazole imide polymers with different structures: (a) tensile strength; (b) elongation at break

2.3 聚合反应动力学

通过Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa（FWO）法和Coats-Redfern法得到反应级数、表观活化能等相关聚合动力学数据。Fig.5为4种体系的DSC图。

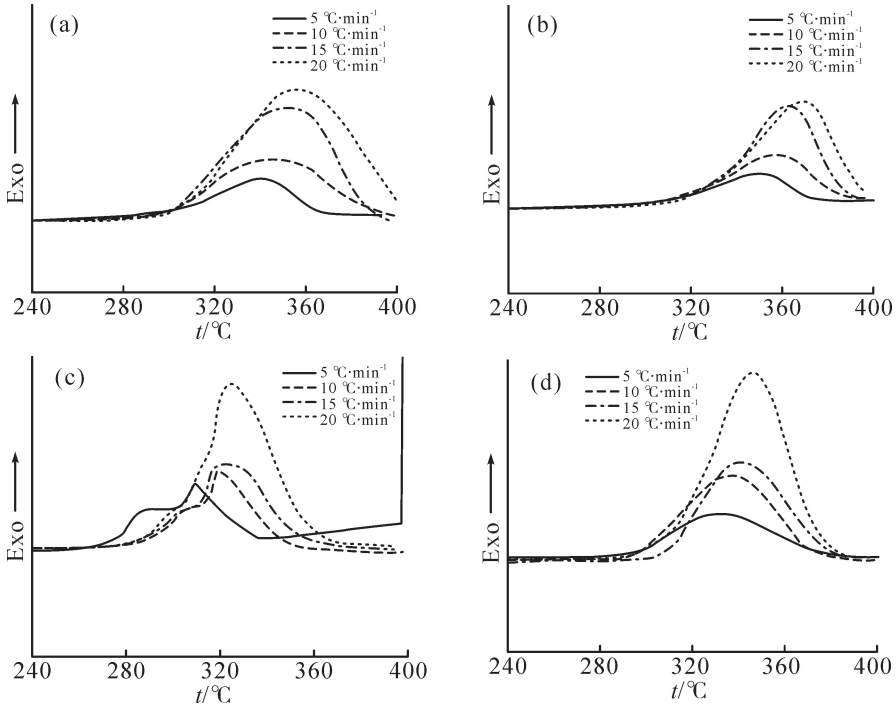


Fig. 5 DSC curves of various reaction systems at different heating rates: (a) PTAI-O; (b) PTAI-M; (c) PTAI-S; (d) PTAI-K

2.3.1 Kissinger 法:Kissinger 方程是当前最常见的微分处理方法之一[8,9],计算基于式(1)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)=-\frac{E_\alpha}{RT_p}+\ln\left(\frac{AR}{E_\alpha}\right) \quad (1)$$

式中:β——升温速率,K/min;R——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);T_p——DSC 的峰值反应温度;A——指前因子;E_α——表观活化能,kJ/mol。

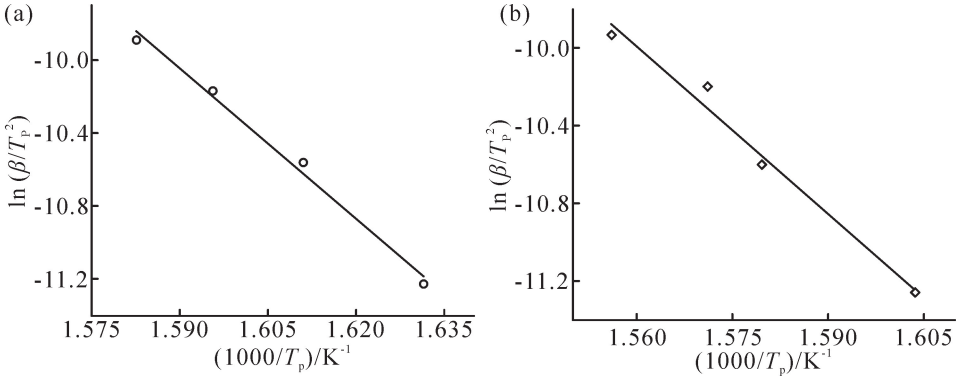
Kissinger 法的优点在于,此公式计算活化能不受反应机理的限制,不同升温速率下的 T_p 对应不同的 $\ln(\beta/T_p^2)$,通过对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 作图并线性拟合,所得直线斜率即为 $(-E_\alpha/R)$,截距即为 $\ln(AR/E_\alpha)$,由此可求得反应对应的活化能和反应级数。

根据 Fig.5 中各体系的非等温 DSC 曲线,得到 Tab.1 中的各项数值。

Tab. 1　DSC parameters of various systems at different heating rates

System	β/(℃·min^{-1})	T_p/K	$\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln\beta$	$1/T_p\times10^3$/K^{-1}
PTAI-O	5	612.9	−11.23	1.61	1.63143
	10	620.7	−10.56	2.30	1.61103
	15	626.7	−10.17	2.71	1.59546
	20	631.8	−9.89	3.00	1.58261
PTAI-M	5	623.5	−11.26	1.61	1.60375
	10	633.1	−10.6	2.30	1.57958
	15	636.5	−10.2	2.71	1.57119
	20	642.6	−9.93	3.00	1.55608
PTAI-S	5	581.9	−11.12	1.61	1.71856
	10	591.1	−10.46	2.30	1.69173
	15	595.4	−10.07	2.71	1.67954
	20	597.5	−9.79	3.00	1.67358
PTAI-K	5	605.2	−11.21	1.61	1.65246
	10	611.6	−10.53	2.30	1.63511
	15	614.6	−10.13	2.71	1.62670
	20	619.2	−9.86	3.00	1.61488

通过 Kissinger 方程,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图并进行线性拟合,得到 Fig.6 中 4 种体系的线性拟合图和 Tab.2 中相关参数。



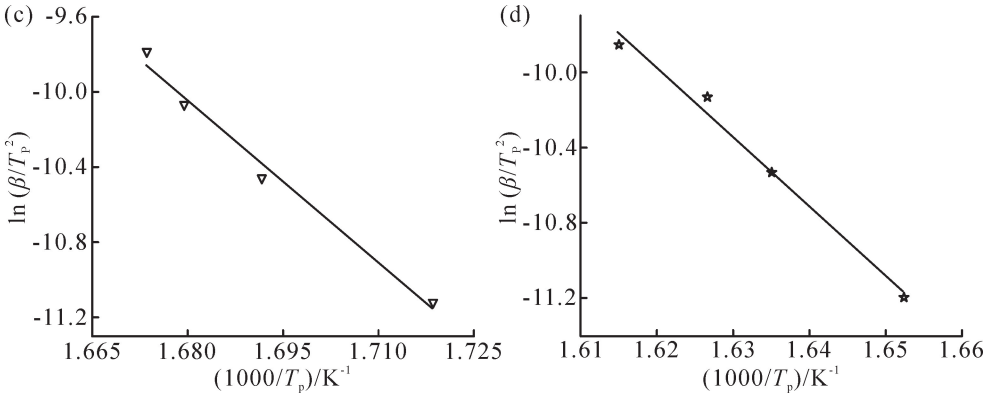


Fig. 6 Linear relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ for different systems by Kissinger method: (a) PTAI-O; (b) PTAI-M; (c) PTAI-S; (d) PTAI-K

Tab. 2 Kinetic parameters of each reaction system obtained by Kissinger method

System	Slope	Intercept	R^2	E/(kJ·mol^{-1})	A/(min^{-1})
PTAI-O	−27.49	33.66	0.9916	228.56	1.14×10^{19}
PTAI-M	−28.66	34.85	0.9824	238.27	3.94×10^{19}
PTAI-S	−29.97	38.10	0.9863	249.17	1.05×10^{21}
PTAI-K	−31.53	45.78	0.9878	262.14	2.38×10^{24}

通过 Tab.2 中数据，PTAI-O, PTAI-M, PTAI-S 和 PTAI-K 4 种体系的反应活化能分别为 228.56 kJ/mol，238.27 kJ/mol，249.17 kJ/mol 和 262.14 kJ/mol，其中含刚性及吸电子性特征基团的反应体系所需活化能较高（特征基团刚性 —O— ≈ —CH_2— < —SO_2— < —CO—；特征基团吸电子性 —O— < —CH_2— < —CO— < —SO_2—），可以初步得出结论，刚性及吸电子性特征基团不利于反应进行。各反应体系拟合后直线的 R^2 均大于 0.98，数据具有很好的线性关联程度，因此，Kissinger 法得到的各动力学参数具有很高的参考价值[10]。

2.3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法：Kissinger 法不考虑反应机理，且仅使用峰值反应温度，存在一定的误差，可能导致计算结果偏大[11]。为了减少计算误差，引用 Flynn-Wall-Ozawa 方程再次计算反应活化能（以下简称 FWO 法）[12]，FWO 公式基于动力学公式(2)

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}(1-\alpha)^n\right) \quad (2)$$

式中：α——反应程度，%；β——升温速率，K/min；A——指前因子，S^{-1}；E——活化能，kJ/mol；R——理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；n——反应级数。进行积分转换后得到式(3)[13]

$$\lg\beta=\lg\left[\frac{0.084A\cdot E_\alpha}{RG(\alpha)}\right]-1.0516\frac{E_\alpha}{RT} \quad (3)$$

式中：β——升温速率，℃/min；R——理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；$G(\alpha)$——动力学机理函数；T——同一反应程度时不同升温速率对应的固化反应温度；A 是指前因子；E_α——表观活化能，kJ/mol；固化度(α)可由 DSC 数据经式(4)算出

$$\alpha=\frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (4)$$

由于 α 为常数，动力学机理函数 $G(\alpha)$ 在不同的升温速率及统一固化度 α 下，为恒定值。对 $1/T$ 和 $\ln\beta$ 进行线性回归，其斜率即为反应的表观活化能。

为保证计算的精确性，选取固化度在 0.3~0.9 进行拟合作图，得到 Fig.7 中 4 种体系 FWO 法线性拟合图及 Tab.3 中相关参数值。

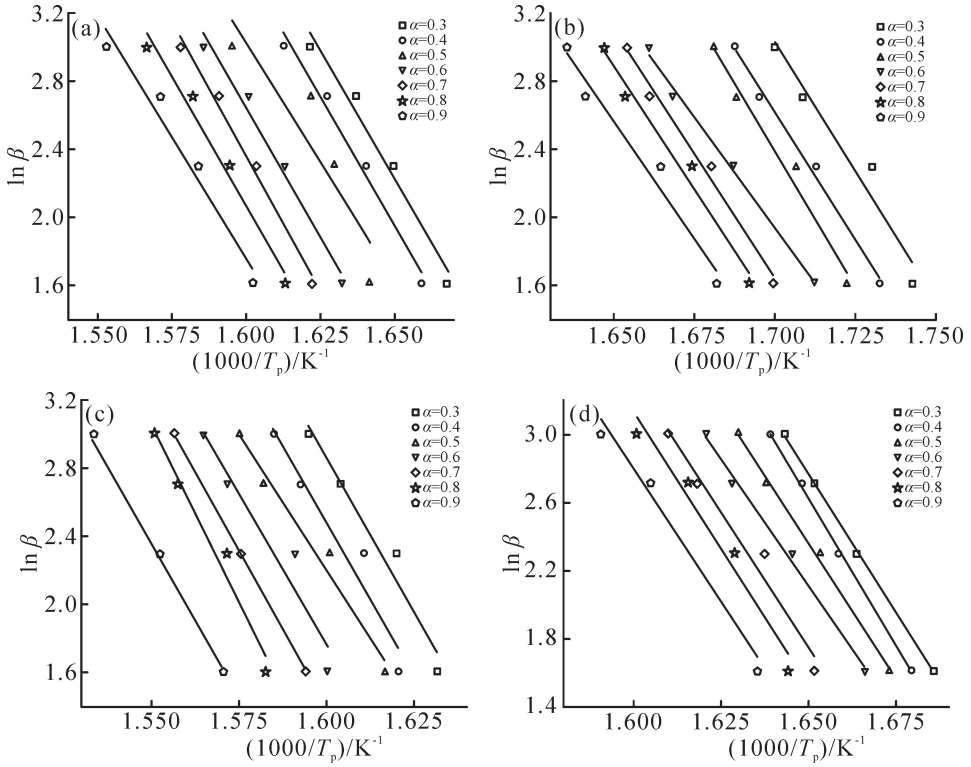


Fig. 7　Linear relationship between ln β and 1/T for different systems by FWO method: (a) PTAI-O; (b) PTAI-M; (c) PTAI-S; (d) PTAI-K

Tab. 3　Kinetic parameters of each reaction system obtained by FWO method

System	α	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
PTAI-O	R^2	0.9704	0.9631	0.9641	0.9697	0.9699	0.9938	0.9848
	Slope	−28.47	−27.96	−27.49	−29.14	−26.55	−28.75	−24.92
	E/(kJ·mol^{-1})	225.09	221.05	217.34	230.38	209.51	227.30	197.02
	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})				218.24			
PTAI-M	R^2	0.9808	0.9723	0.9898	0.9670	0.9995	0.9867	0.9981
	Slope	−28.29	−28.66	−30.41	−27.12	−28.20	−30.96	−28.42
	E/(kJ·mol^{-1})	223.66	226.59	240.42	214.41	222.95	244.77	224.69
	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})				228.21			
PTAI-S	R^2	0.9739	0.9889	0.9898	0.9968	0.9929	0.9964	0.9832
	Slope	−30.70	−30.91	−28.89	−30.95	−30.43	−31.92	−30.69
	E/(kJ·mol^{-1})	242.72	244.38	228.41	244.69	240.58	252.36	242.64
	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})				242.25			
PTAI-K	R^2	0.9995	0.9992	0.9986	0.9967	0.9979	0.9826	0.9872
	Slope	−31.47	−34.78	−31.94	−29.81	−30.97	−32.24	−31.79
	E/(kJ·mol^{-1})	248.80	274.97	252.52	235.68	244.85	254.89	251.33
	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})				251.86			

Tab.3 中列出了各反应体系在不同固化度时对应的反应活化能值,为保证计算的准确性,以所得各参数的平均值代表反应体系活化能。4 种体系 PTAI-O,PTAI-M,PTAI-S 和 PTAI-K 的平均反应活化能分别为 218.24 kJ/mol, 228.21 kJ/mol, 242.25 kJ/mol 和 251.86 kJ/mol。各体系反应活化能大小与 Kissinger 法计算的值相差不大(误差约 10 kJ/mol),且活化能大小随着反应原料特征基团的刚性和吸电子性提升而增大的规律不变,这代表着以此 2 种方法所得数据作为参考进行理论计算和分析具有很高的可靠性。

2.3.3 Coats-Redfern 法:Coats-Redfern 方程也可计算活化能[14],且可以根据活化能确定反应机理[15]。

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{5}$$

式中:A——频率因子。由 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 进行线性拟合,其斜率可评估表观活化能。

Tab.4 给出了常见固相反应的理想反应机理和动力学模型[16, 17]。

Tab. 4 Ideal reaction mechanism and kinetics model of solid phase reaction[16, 17]

Number	Reactionmechanism	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	1-D interface reaction (sheet-like particles)	1	α
2	2-D interface reaction (columnar particles)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
3	3-D interface reaction (spherical particles)	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
4	Nucleation(Avrami)	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
5	Nucleation(Erofe'ev)	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
6	1-D nucleation-uniform growth	α	$\ln\alpha$
7	Random nucleation-rapid growth	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
8	1-D diffusion (sheet-like particles)	$1/2\alpha$	α^2
9	2-D diffusion (columnar particles)	$-1/[\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
10	3-D diffusion (Jander equation)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
11	3-D diffusion	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$

由于各体系的反应基团相同,假定 4 种反应的机理相同,首先对 PTAI-O 体系进行研究。

Tab.5 为各反应模型代入 Coats-Redfern 方程计算得到 PTAI-O 体系在不同加热速率下的活化能和相关参数。

Fig.8 为机理 7 方程代入 Coats-Redfern 方法后得到的 PTAI-O 体系 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的线性拟合关系图。

通过 Tab.5 所得活化能数据,反应机理 8 所得活化能值与 Kissinger 法、FWO 法所得活化能数据对比后最为接近,活化能数据对比见 Tab.6,以此确定反应遵循随机形核-快速生长机理。

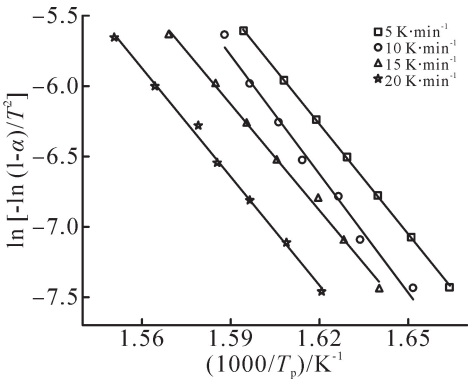


Fig. 8 Linear relationship between $\ln[g(\alpha)/T^2]$ and $1/T$ in PTAI-O system obtained by Coats Redfern method at different heating rates

Tab. 5　Activation energies and related parameters of different mechanisms calculated by Coats Redfern method at different heating rates

Reaction mechanism number	5 K·min^{-1}		10 K·min^{-1}		15 K·min^{-1}		20 K·min^{-1}		
	E/(kJ·mol^{-1})	R^2	E/(kJ·mol^{-1})	R^2	E/(kJ·mol^{-1})	R^2	E/(kJ·mol^{-1})	R^2	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})
1	126.87	0.9861	134.54	0.9847	131.28	0.9921	122.06	0.9976	128.69
2	166.53	0.9962	178.38	0.9948	160.41	0.9947	178.25	0.9938	170.89
3	182.15	0.9996	192.65	0.9931	186.37	0.9998	179.77	0.9892	189.74
4	104.29	0.9999	113.54	0.9992	107.23	0.9995	100.97	0.9979	97.03
5	69.01	0.9999	71.15	0.9999	69.31	0.9987	66.58	0.9896	67.76
6									
7	218.86	0.9999	233.37	0.9958	219.74	0.9981	215.81	0.9987	221.95
8	258.90	0.9867	264.16	0.9842	260.16	0.9872	247.55	0.9723	254.62
9	305.87	0.9930	309.59	0.9915	306.57	0.9921	302.14	0.9852	306.04
10	369.47	0.9982	372.52	0.9977	370.15	0.9867	364.58	0.9842	369.18
11	171.19	0.9959	173.52	0.9989	172.18	0.9799	147.63	0.9916	166.32

Tab. 6　Reaction activation energy of PTAI-O system calculated by three calculation methods

Methods	E/(kJ·mol^{-1})
Kissinger	228.56
FWO	218.24
Coats-Redfern	221.95

使用随机形核-快速生长机理模型对其余 3 种反应的活化能进行计算,结果见 Tab.7。

由 Tab.7 中各方法计算出的平均活化能可以看出,3 种方法计算得到的结果在误差内基本吻合,可以确定此类聚合反应机理为随机形核-快速生长机理。4 种结构三唑酰亚胺聚合物的活化能数值:PTAI-K > PTAI-S > PTAI-M> PTAI-O。

Tab. 7　Activation energies of various systems obtained by three calculation methods

System	$\bar{E}$/(kJ·mol^{-1})		
	Kissinger	FWO	Coats-Redfern
PTAI-O	228.56	218.24	221.95
PTAI-M	238.27	228.21	236.11
PTAI-S	249.17	242.25	247.19
PTAI-K	262.14	251.86	254.41

2.4　特征基团对反应活化能的影响

三唑酰亚胺聚合物的反应基团为三唑小分子的氨基基团与 BPADA 的酸酐基团,在此反应中,氨基的氮原子作为亲核试剂(带负电荷),攻击酸酐中的酰基碳原子,取代掉酸酐中的酰基部分,生成酰胺键并于脱水后形成酰亚胺基团。

从电荷分布角度分析,作为原料的 4 种三唑分子中,苯环、三氮唑环内部均存在 π-π 共轭效应,因此,分子中的苯环-三氮唑环-苯环结构成为一个共轭系统。OPTD 的特征基团为醚键,与苯环相连下发生 p-π 共轭,共轭效应强于诱导效应,作用于整个共轭系统,呈供电子性,最终使得对位氨基处电子云密度增加,提高反应活性;MPTD 分子中亚甲基与苯环相连的情况下仅存在很弱的 σ-π 超共轭效应,呈很弱的供电子性,对反应的影响极小;SPTD 和 KPTD 的特征基团分别为砜基和酮基,二者均有着很高的

电负性,呈强吸电子效应,降低了共轭体系的电子密度,使得反应活性降低。

从立体效应角度分析此反应,4 种三唑分子中,OPTD 的特征基团为醚键,具有较高的柔性和较小的体积,利于分子的旋转和接触,反应难度很低;MPTD 分子中相应位置为亚甲基,空间位阻很小,对于分子的立体效应影响很弱,同样利于分子的旋转和接触;SPTD 的特征基团为砜基,砜基的结构有着较大的刚性及大的体积,表现为较大的空间位阻,阻碍反应的进行,但由于其拥有 2 个氧,其相邻分子仍具有一定的旋转能力和自由体积;KPTD 的特征基团为酮基,具有较大的体积和 4 种结构中最大的刚性,其相邻分子基本没有自由旋转的能力,甚至会导致分子结构呈平面化,表现为极大的空间位阻和小的自由体积,不利于反应进行。

结合以上 2 种角度分析,4 种体系的反应活化能的大小规律符合公式计算结果,OPTD 中的醚键与 MPTD 分子中的亚甲基对反应的立体效应影响均很弱,而醚键的供电子性较亚甲基更强,故 OPTD 体系具有最低的反应活化能,其 Kissinger 法、FWO 法和 Coats-Redfern 法所得活化能分别为 228.56 kJ/mol,218.24 kJ/mol 和 221.95 kJ/mol;MPTD 体系次之,为 238.27 kJ/mol,228.21 kJ/mol 和 236.11 kJ/mol;而对于 SPTD 与 KPTD,二者特征基团分别为砜基和酮基,均为强吸电子基团,对反应的影响近似,均不利于反应进行。在立体效应方面,虽然砜基中的硫原子本身较大,但结构中的硫原子与 2 个氧原子通过双键连接,在较大的空间结构中提供了一定的自由体积,其 Kissinger 法、FWO 法和 Coats-Redfern 法所得活化能分别为 249.17 kJ/mol,242.25 kJ/mol 和 247.19 kJ/mol;酮基的结构虽相对较小,但其碳氧双键不具备可调节的旋转自由度,导致分子形成一定的平面化结构,具有极大的空间位阻效应,故酮基的立体效应显著强于砜基,KPTD 体系具有最高的活化能,3 种方法所得活化能分别为 262.14 kJ/mol,251.86 kJ/mol 和 254.41 kJ/mol。

3 结论

本文以 4 种叠氮单体为原料,制备了 4 种具有不同特征基团的三唑分子,利用三唑分子和 BPADA,通过两步法成功制备了 4 种结构不同的三唑酰亚胺聚合物,利用傅里叶变换红外检测验证了产物,使用万能试验机测试了聚合物薄膜的拉伸性能,通过非等温 DSC 分析研究了不同结构三唑酰亚胺聚合物的固相聚合反应动力学。

利用 Kissinger 法、FWO 法计算此类体系 4 种不同结构产物聚合反应的活化能和指前因子,Kissinger 法计算得到的反应体系 PTAI-O,PTAI-M,PTAI-S 和 PTAI-K 的反应活化能分别为 228.56 kJ/mol,238. 27 kJ/mol,249.17 kJ/mol 和 262.14 kJ/mol;指前因子分别为 1.14×10^{19} min^{-1},3.94×10^{19} min^{-1},1.05×10^{21} min^{-1} 和 2.38×10^{24} min^{-1};FWO 法计算得到的活化能与 Kissinger 法近似。利用 Coats-Redfern 法验证反应活化能,与 Kissinger 法及 FWO 法得到的活化能吻合,将活化能代入常用固-固反应动力学模型后,可以确定此类反应的反应机理为随机形核-快速生长机理,4 种结构三唑酰亚胺聚合物的反应活化能数值:PTAI-K > PTAI-S > PTAI-M> PTAI-O,对 4 种体系通过电荷分布与立体效应两方面进行综合分析,确定了反应原料特征基团的刚性及吸电子性对反应活化能的影响,为未来该类材料的制备和应用奠定了理论基础。

参考文献:

[1] Tang J, Wan L, Zhou Y, *et al*. Synthesis and performance study of a novel sulfonated polytriazole proton exchange membrane[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 21: 725-734.

[2] Kun C, Zhen H L, Fa H, *et al*. Preparation and performances of polyether polytriazole elastomers based on click chemistry[J]. Polymers, 2022, 14: 3538-3538.

[3] Al A R M, Khalyfeh K A, Taher D, *et al*. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ferrocenyl-based 1, 4-disubstituted-1, 2, 3-triazole derivatives[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2024, 1013: 123170.

[4] Dang H T, Nguyen V D, Haug G C, *et al*. Decarboxylative triazolation enables direct construction of triazoles from carboxylic acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 3: 813-822.

[5] Devaraj N K, Finn M G. Introduction: click chemistry[J]. Chemical Reviews, 2021, 121: 6697-6698.

[6] 张雨晴, 张锋锋, 王锦艳, 等. 非等温 DSC 法研究 TSPZ-EP 环氧树脂的固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 77-85.
Zhang Y Q, Zhang F F, Wang J Y, *et al*. Study on the curing kinetics of TSPZ-EP epoxy resin by non-isothermal DSC method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37

(11): 77-85.

[7] Benz M, Klapotke T M, Krumm B, *et al*. Nitrocarbamoyl azide $O_2NN(H)C(O)N_3$: a stable but highly energetic member of carbonyl azide family maximilian[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 1323-1327.

[8] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702-1708.

[9] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540: 1-6.

[10] 李伟捷, 光善仪, 徐洪耀. 不同固化剂复配的耐高温环氧树脂体系性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 69-80.
Li W J, Guang S Y, Xu H Y. Performance of high-temperature resistant epoxy resin system with different curing agents[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 69-80.

[11] 宝冬梅, 方丽, 文竹, 等. 磷腈阻燃环氧树脂的制备及热分解动力学研究[J]. 功能材料, 2018, 49(11): 11089-11095.
Bao D M, Fang L, Wen Z, *et al*. Preparation and thermal decomposition kinetics of phosphonitrile flame retardant epoxy resin[J]. Functional Material, 2018, 49(11): 11089-11095.

[12] Ozawa T. A new met hod of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38: 1881-1885.

[13] 杨宁, 窦金孝, 张春霞, 等. 负载复合金属催化剂的活性半焦脱除烟气中 NO 的非等温动力学研究[J]. 煤炭转化, 2017, 40(6): 56-62.
Yang N, Dou J X, Zhang C X, *et al*. Non-isothermal kinetics of NO removal from flue gas by active semi-coke loaded with composite metal catalysts[J]. Coal Conversion, 2017, 40(6): 56-62.

[14] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201: 68-69.

[15] Yilmaz M S, Figen A K, Piskin S. Study on the dehydration kinetics of tunellite using non-isothermal methods[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41: 1893-1906.

[16] Trittschack R, Grobéty B, Brodard P. Kinetics of the chrysotile and brucite dehydroxylation reaction: a combined non-isothermal/isothermal thermogravimetric analysis and high-temperature X-ray powder diffraction study[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2014, 41: 197-214.

[17] Punyodom W, Limwanich W, Meepowpan P, *et al*. Ring-opening polymerization of ε-caprolactone initiated by tin(II) octoate/n-hexanol: DSC isoconversional kinetics analysis and polymer synthesis[J]. Designed Monomers and Polymers, 2021, 24: 89-97.

Preparation and Polymerization Kinetics of a Class of Triazole Imide Polymers

Xingyu Yang[1], Shanyi Guang[2], Hongyao Xu[1]

(*1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: To improve the mechanical properties of traditional triazole compounds, a compound containing 1, 2, 3-triazole ring and imide group was designed in this experiment. Four types of diamine monomers containing triazole ring were prepared using 4, 4′- diazide diphenyl ether, 4, 4′ - diazide diphenyl methane, 4, 4 ′- diazide diphenyl sulfone, and 4, 4′ - diazide diphenyl ketone as raw materials, and reacted with bisphenol A type diethyl ether dianhydride (BPADA) by a two-step method to generate triazole imide polymers, the polymer films were prepared by the casting method. The Fourier transform infrared test was used to verify the products, testing the tensile properties of the polymer films by universal testing machine, and differential scanning calorimetry (DSC) was combined with three kinetics analysis methods (Kissinger method, Flynn Wall Ozawa (FWO) method, and Coats Redfern method) to study and discuss the polymerization kinetics of the triazolimide polymers. The activation energy and pre-exponential factor were calculated, and the reaction mechanism was speculated based on the obtained data. The results show that the reaction mechanism of this type of reaction is random nucleation rapid growth mechanism, laying a theoretical foundation for the preparation and development of this kind of material in the future.

Keywords: triazole ring; imide group; activation energy; reaction mechanism