

http://pmse.scu.edu.cn

不同结构聚三唑的固相聚合反应动力学

叶涛¹, 吴雪莹², 光善仪¹, 徐洪耀²

(1. 东华大学 化学与化工学院 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学 分析测试中心及材料学院 纤维改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 以4,4'-二叠氮二苯甲烷(DAM)分别与DIAH, BPDIA, DIAO, BADIA不同酰亚胺炔在本体热聚合条件下制备了不同结构的聚三唑, 利用红外和差示扫描量热法研究了其聚合反应工艺及其动力学之间的差异, 通过外推法求出特征温度, 用Kissinger和Ozawa法计算出相关动力学参数, 并研究了催化剂对聚合反应动力学的影响。结果表明, 聚合体系中含有柔性结构或者引入侧基结构会降低反应起始温度、反应峰值温度和反应所需的活化能, 4种体系的反应级数均为0.95, 可认为叠氮与炔基的反应是一级反应, 向体系中加入催化剂可以有效地降低反应所需的活化能, 不同催化剂的催化效果有着明显差异, 使用Cu(PPh₃)₂Br作为催化剂时, 体系的反应活化能为138.92 kJ/mol, 催化效果最好。

关键词: 聚合反应动力学; 酰亚胺炔; 活化能; 4,4'-二叠氮二苯甲烷

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0087-10

“点击反应”具有反应高效、原子经济性好等特征, 可用于制备不同结构的三唑类聚合物。早在20世纪60年代, Baldwin等^[1]就报道了炔基和叠氮的1,3-偶极环加成聚合反应, 反应产物同时含有1,4-取代和1,5-取代的1,2,3-三唑环同分异构体。2002年, Sharpless^[2]和 Meldal^[3]的研究小组分别独立报道了以Cu(I)为催化剂, 通过催化炔基和叠氮点击聚合, 在温和条件下制备得到了具有区域选择性的1,4-取代的三唑环。三唑环是一个刚性的五元芳香杂环, 结构稳定、耐热, 含有可形成氢键的原子结构, 同时具有较强的瞬间偶极, 与其他结构具有较好的黏合性, 从而被广泛应用于生物学、电化学、光学材料和材料合成等领域^[4-10]。

聚三唑材料的性能取决于三唑中单体的分子结构, 在结构中引入苯环、联苯等刚性单元或在主链中引入醚键、亚甲基等柔性基团能有效提高聚合物的耐热性能和加工性能。因此设计合适的叠氮单体

和炔单体, 研究其聚合工艺和聚合动力学对得到性能优良的聚三唑材料至关重要, 目前对于不同结构单体对叠氮-炔环加成反应聚合动力学的研究报道较少。

因此, 本文通过分子设计, 通过在芳环单体分子中引入联苯、醚键及侧基等方法, 设计了不同结构的酰亚胺炔, 采用非等温差示扫描量热法(DSC)系统讨论了不同结构的酰亚胺炔与4,4'-二叠氮二苯甲烷(DAM)本体无催化热聚合反应动力学之间的差异, 此外, 还研究了催化体系中不同催化剂对聚合反应动力学的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

二氯甲烷、碘化亚铜、三(三苯基膦)溴化亚铜[Cu(PPh₃)₂Br]: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 4,4'-二叠氮二苯甲烷(DAM)、均苯四甲酸二酰亚

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0031

收稿时间: 2024-02-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52372282)

通讯联系人: 光善仪, 主要从事功能材料研究, E-mail: syg@dhu.edu.cn;

徐洪耀, 主要从事功能材料研究, E-mail: hongyaoxu@dhu.edu.cn

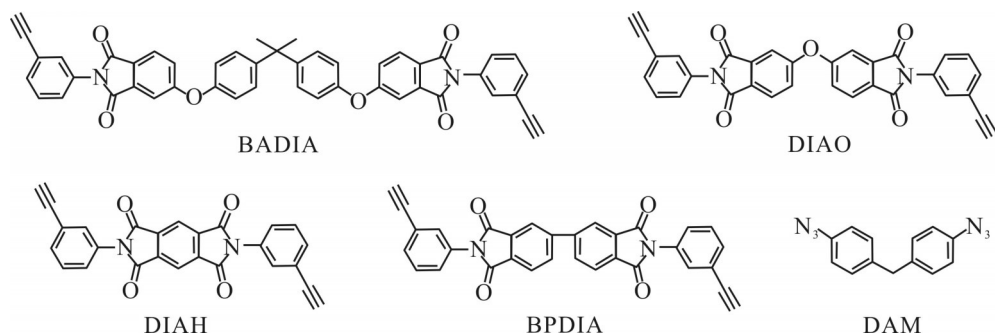


Fig. 1 Structural formulae for different monomers

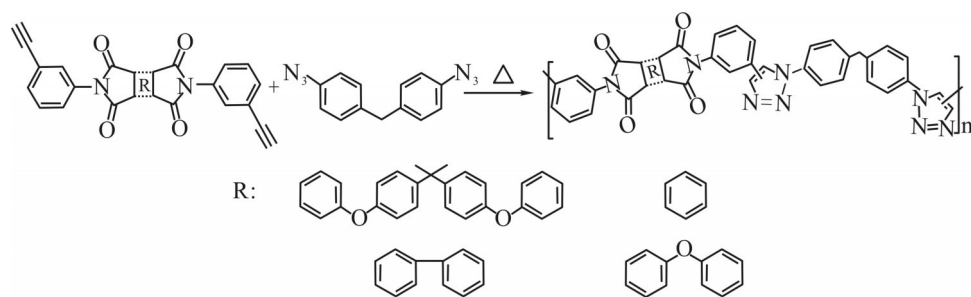


Fig. 2 Synthesis routes for the polymerization of DAM with different imide alkyne monomers

胺炔(DIAH)、联苯二甲酸二酰亚胺炔(BPDIA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酰亚胺炔(DIAO)、双酚A型二酰二酰亚胺炔(BADIA):实验室自制。

1.2 实验过程

1.2.1 酰亚胺炔的制备:以双酚A型二酰二酰亚胺炔(BADIA)为例介绍制备过程:氮气气氛中,向装有磁力搅拌器的三口烧瓶中加入0.004 mol双酚A型二酰二酰二酰(BPAD)和10 mL N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),充分搅拌溶解,然后将0.008 mol 3-氨基苯乙炔(APA)和剩余量的DMAc加入反应体系,使得溶液的固含量约为15%,在冰浴下反应4 h,然后缓慢滴加0.024 mol乙酸酐和0.008 mol三乙胺,滴加完毕后,继续过夜反应12 h,所得产物用滴管逐滴滴入放有冰块的500 mL烧杯中,待产物全部析出,进行抽滤,水洗醇洗多次,然后80 °C真空干燥12 h,得到白色粉末状固体2.6155 g,产率为90.97%,其余三种酰亚胺炔合成方法类似。

1.2.2 4,4'-二叠氮二苯甲烷(DAM)的制备:在装有0.5948 g (3 mmol) 4,4'-二氨基二苯甲烷的三口烧瓶中,加入20 mL去离子水和浓度为12 mol/L的浓盐酸12 mL,进行搅拌,然后在冰浴下逐滴滴加一定浓度的亚硝酸钠水溶液9 mL(0.6210 g, 9 mmol),搅拌

至反应物为均相,溶液呈淡黄色,搅拌1 h后,使用冰浴,逐滴滴加一定浓度的叠氮化钠水溶液9 mL (0.5851 g, 9 mmol),有氮气放出,随着反应的进行,体系逐渐有淡黄色沉淀产生,搅拌4 h后停止反应,静置约12 h,将反应产物抽滤,水洗多次,并将产物冷冻干燥12 h,得到淡黄色粉末状固体0.4955 g,产率为65.99%。

1.2.3 聚三唑样品的制备:在室温使用磁力搅拌器将等物质的量的二叠氮单体和二炔基单体加入少量二氯甲烷溶剂混合均匀,室温过夜自然烘干溶剂,在DSC坩锅中放入5~10 mg单体混合物,以空坩锅作为参比,通过差示扫描量热仪分别以5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min的升温速率在N₂氛围中进行升温,最终得到不同升温速率下不同结构的二炔基单体与二叠氮单体聚合反应的DSC曲线。将聚合物DAM-BADIA, DAM-DIAH, DAM-DIAO和DAM-BPDIA依次命名为BAM-PTA, HM-PTA, OM-PTA和BPM-PTA。Fig.2为DAM与不同酰亚胺炔单体聚合反应的合成路线。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析:采用美国PE公司Pectrum Two型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)。样品紧贴于ATR

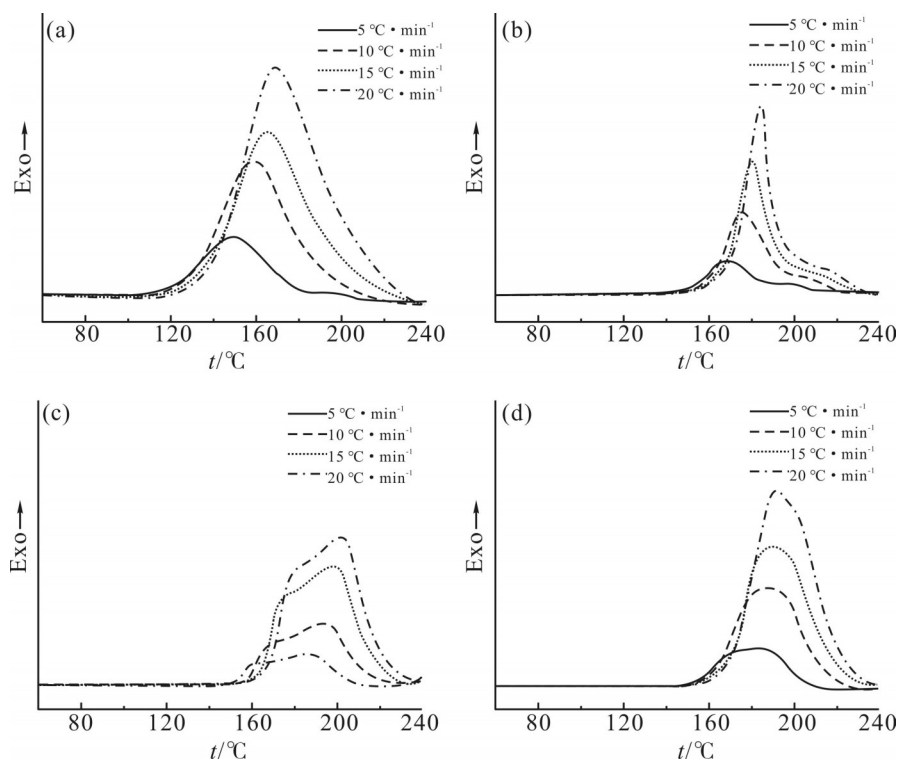


Fig. 3 DSC curves of each system at different heating rates
(a): BAM-PTA ; (b): OM-PTA ; (c): HM-PTA ; (d): BPM-PTA

Tab. 1 Characteristic reaction temperatures of each system at different heating rates

System	$\beta / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$
BAM-PTA	5	107.2	150.7	216.6
	10	117.7	159.8	225.3
	15	124.8	165.6	229.7
	20	128.6	169.7	234.3
OM-PTA	5	137.8	168.9	216.6
	10	148.4	176.2	224.9
	15	155.4	180.8	231.8
	20	160.8	184.9	235.8
HM-PTA	5	147.2	187.7	212.6
	10	155.2	194.8	220.6
	15	159.1	198.4	226.7
	20	162.5	201.9	230.4
BPM-PTA	5	150.3	184.1	212.4
	10	157.3	187.5	221.2
	15	161.1	189.5	226.2
	20	164.8	192.1	230.5

附件的红外透光晶体面上,扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 差示扫描量热分析:采用美国沃特世科技有限公司 Q20 型 TA 差示扫描量热仪(DSC)。称取 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品, N_2 气氛, 升温速率分别为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应过程研究

Fig.3 为不同升温速率下 BAM-PTA 体系、OM-PTA 体系、HM-PTA 体系和 BPM-PTA 体系的非等温 DSC 曲线。可以发现, 各体系在不同升温速率下的放热曲线大致相同, 反应的放热峰温度与升温速率有着密切的关系, 随着升温速率的增大, 反应放热

峰向高温方向移动, 主要是由于提高升温速率, 单位时间内产生的热效应增加, 导致温度差变大, 从而使反应曲线向高温方向移动, 该现象也称为“滞后”现象^[11]。

通过 Fig.3 中 DSC 曲线可得到 Tab.1 中不同升温速率下各个体系的特征反应温度, 其中 β 为升温速率, T_i 为起始反应温度, T_p 为峰值反应温度, T_f 为终止反应温度, 为了消除升温速率的影响, 将 Tab.1 中各体系在不同升温速率下的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_f)分别对升温速率(β)作图, 并线性拟合得到 Fig.4, 然后通过外推法外推至 β 为 0, 得到 Tab.2 中不同反应体系的特征温度^[12]。

由 Tab.2 中的特征反应温度分析单体结构对聚

Tab. 2 Characteristic reacting temperature of each system

System	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
BAM-PTA	101.8	145.8	212.1
OM-PTA	131.6	164.6	211.2
HM-PTA	143.6	184.2	207.7
BPM-PTA	146.6	181.8	207.8

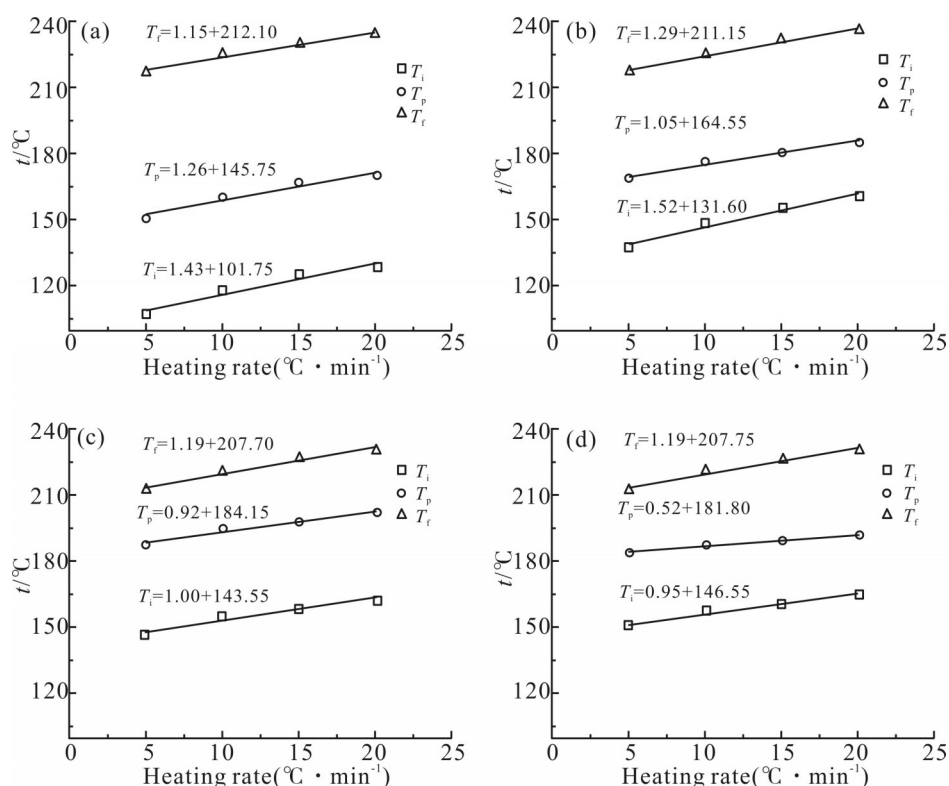


Fig. 4 Linear fitting equations for the characteristic temperatures of each system
(a): BAM-PTA ; (b): OM-PTA ; (c): HM-PTA ; (d): BPM-PTA

三唑材料热聚合工艺的影响,从BAM-PTA体系和OM-PTA体系的对比中可以看出,BAM-PTA的起始反应温度和峰值反应温度较OM-PTA体系低,并且是4个体系中最低的,从它们的单体结构可以推断,单体DIAO结构中苯环之间只有1个柔性的醚键,而单体BADIA结构中含有多个柔性的醚键和甲基键,并且甲基键处于侧链位置,会增大分子链的自由体积,降低堆积密度,更有利于炔基与叠氮的反应,因而起始反应温度和峰值反应温度较低;BPM-PTA和HM-PTA起始反应温度和峰值反应温度大致相等,并且比OM-PTA体系高,从它们的单体结构可以看出,单体DIAO结构中苯环之间的醚键使单体的柔性提高,末端炔基有更大的自由空间,容易与叠氮发生环加成反应,而单体BPDIA中的联苯结构产生的空间位阻,以及单体DIAH结构中苯环位阻的影响使炔基与叠氮的反应相对困难,因而需要的起始反应温度和峰值反应温度比OM-PTA体系高。

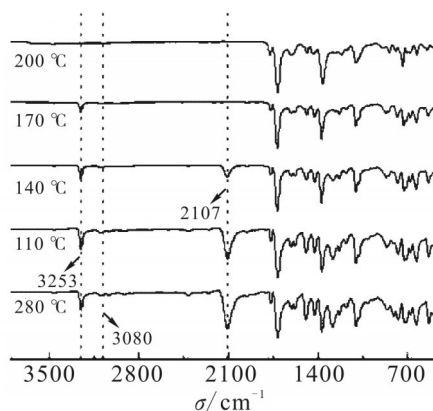


Fig. 5 Infrared tracking of the polymerization reaction process of the BPM-PTA system

Fig.5是以BPM-PTA体系为例,利用红外追踪聚合反应过程中不同阶段特征基团的变动情况,为了防止升温过快发生爆聚,设定热聚合工艺为80 °C/2 h+110 °C/2 h+140 °C/2 h+170 °C/2 h+200 °C/2 h,从图中可以发现,聚合反应开始前,原料中的炔基与叠氮化合物的特征官能团明显,2107 cm⁻¹附近是叠氮中-N₃的伸缩振动吸收峰,3253 cm⁻¹附近是乙炔基中-C≡CH的伸缩振动吸收峰,随着反应温度的升高,聚合反应开始进行,叠氮和炔基的吸收峰均逐渐减弱,在3080 cm⁻¹处出现三唑环上C-H的特征吸收峰,当体系在200 °C时反应2 h后,叠氮和炔基的吸收峰完全消失,表明聚合反应完成。

2.2 聚合动力学研究

为了更好地了解各体系在聚合过程中的反应机理,获得聚合过程中的一些信息,采用非等温DSC法研究不同结构单体反应体系的聚合反应动力学具有重要意义,通过Kissinger法^[13]、Ozawa法^[14]和Crane法^[15]可得到反应级数、指前因子、表观活化能等聚合动力学参数。

Kissinger方程:

$$\frac{d(\ln \beta / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

即
$$\frac{\ln \beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln \frac{AR}{E_a} \quad (2)$$

Ozawa方程:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -1.052 \frac{E_a}{R} \quad (3)$$

即
$$\ln \beta = \frac{-1.052 E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad (4)$$

Crane方程:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p\right) \quad (5)$$

当有 $E_a/nR \geq 2T_p$ 时,则

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (6)$$

式中: β ——升温速率, °C/min; T_p ——峰值反应温度, °C; A ——指前因子; E_a ——表观活化能, kJ/mol; R ——理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。利用Fig.3中的非等温DSC曲线可求得Tab.3中的各项数值。通过Kissinger方程以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图并线性拟合, 通过Ozawa方程以 $\ln \beta$ 对 $1000/T_p$ 作图并线性拟合, 得到Fig.6中4种体系的线性拟合方程。

由Kissinger和Ozawa方程线性拟合得到的曲线斜率, 计算得出相应的表观活化能, 然后取二者的平均值; 指前因子可由Kissinger方程截距求得; 反应级数(n)可由Crane方程求得; 结果如Tab.4所示。

由Tab.4各体系反应活化能的变化可以看出, 使用Kissinger法和Ozawa法得到的活化能基本是吻合的, 4个反应体系的反应级数均为0.95, 表明反应级数与酰亚胺炔单体的结构没有太大关系, 并且反应级数接近于1, 可以认为炔基与叠氮基的反应为一级反应, 通过不同反应体系的活化能可以看出, 不同反应体系在反应活化能方面具有显著差异, 活化能大

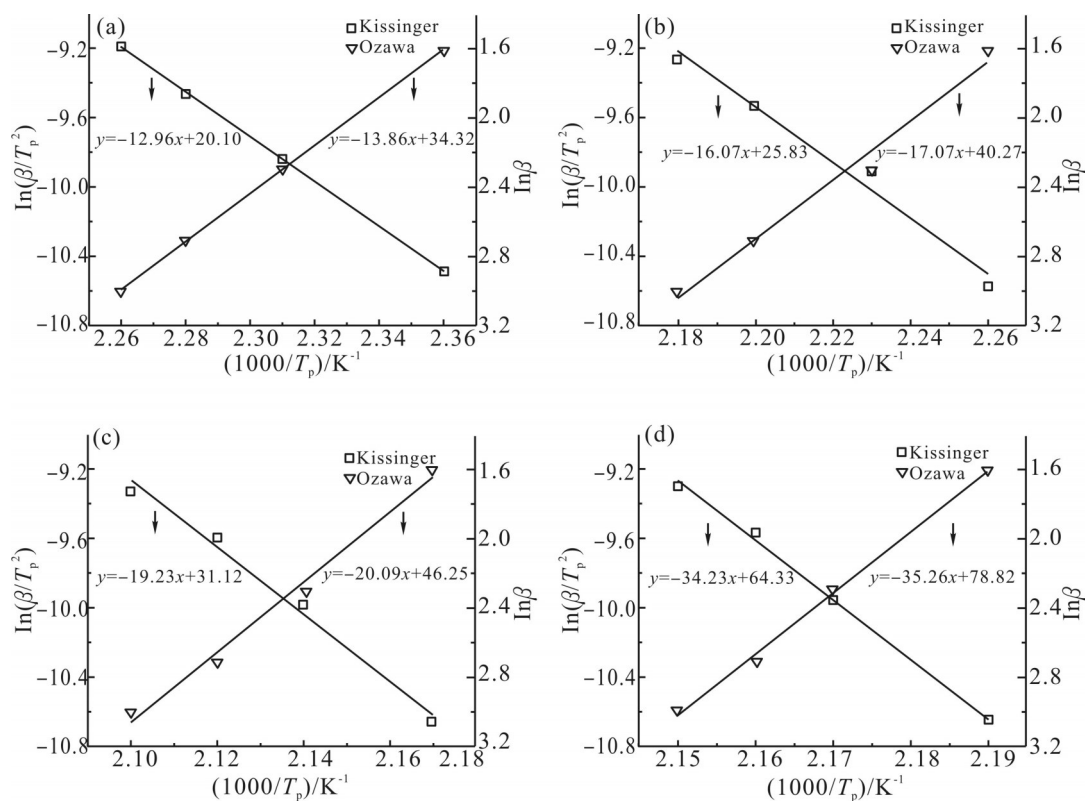


Fig. 6 Kissinger and Ozawa curve fitting
 (a): BAM-PTA ; (b): OM-PTA ; (c): HM-PTA ; (d): BPM-PTA

Tab. 3 DSC parameters of each system at different heating rates

System	$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$\ln(\beta/T_p^2)$	$\ln \beta$	$(1/T_p \times 10^3)/\text{K}^{-1}$
BAM-PTA	5	423.88	-10.49	1.61	2.36
	10	432.95	-9.84	2.30	2.31
	15	438.7	-9.46	2.71	2.28
	20	442.85	-9.19	3.00	2.26
OM-PTA	5	442.08	-10.57	1.61	2.26
	10	449.32	-9.91	2.30	2.23
	15	453.91	-9.53	2.71	2.20
	20	458.06	-9.26	3.00	2.18
HM-PTA	5	460.85	-10.66	1.61	2.17
	10	467.91	-9.99	2.30	2.14
	15	471.58	-9.60	2.71	2.12
	20	475.07	-9.33	3.00	2.10
BPM-PTA	5	457.23	-10.64	1.61	2.19
	10	460.68	-9.96	2.30	2.17
	15	462.63	-9.57	2.71	2.16
	20	465.21	-9.29	3.00	2.15

Tab. 4 Reaction activation energies, reaction levels and finger forward factors for different systems

System	Reaction activation energy / (kJ·mol ⁻¹)			<i>n</i>	<i>A</i>
	Kissinger	Ozawa	Average		
BAM-PTA	107.75	109.54	108.65	0.95	6.95×10 ¹²
OM-PTA	133.61	134.90	134.26	0.95	2.65×10 ¹⁵
HM-PTA	159.88	158.77	159.33	0.95	6.30×10 ¹⁷
BPM-PTA	284.59	278.66	281.63	0.95	2.97×10 ³²

Tab. 5 DSC parameters of different catalytic systems of BPM-PTA at different heating rates

System	$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p / K	$\ln(\beta / T_p^2)$	$\ln \beta$	$(1/T_p \times 10^{-3}) / \text{K}^{-1}$
BPM-PTA (CuI)	5	459.32	-10.65	1.61	2.18
	10	466.67	-9.99	2.30	2.14
	15	471.92	-9.61	2.71	2.12
	20	474.37	-9.33	3.00	2.11
BPM-PTA (Cu(PPh ₃) ₃ Br)	5	457.58	-10.64	1.61	2.19
	10	465.54	-9.98	2.30	2.15
	15	468.90	-9.59	2.71	2.13
	20	473.72	-9.33	3.00	2.11

Tab. 6 Comparison of Kissinger, Ozawa activation energy and reaction order number for different catalysis reacting systems

	CuI	Cu(PPh ₃) ₃ Br	No catalyst
Kissinger $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	152.81	138.51	284.59
Ozawa $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	153.24	139.33	278.66
Average $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	153.03	138.92	281.63
<i>n</i>	0.95	0.95	0.95
<i>A</i>	1.08×10 ¹⁷	2.78×10 ¹⁵	1.09×10 ³²

小顺序依次为 BPM-PTA > HM-PTA > OM-PTA > BAM-PTA, BPM-PTA 体系的活化能最大,可能是因为其单体 BPDIA 刚性比较强,联苯结构空间位阻比较大,使其与叠氮基反应几率降低;HM-PTA 体系的活化能比 OM-PTA 大,可能是由于 HM-PTA 体系的单体 DIAH 中的苯环结构有一定的空间位阻,一定程度上阻碍了其叠氮基的反应,而 OM-PTA 体系的单体 DIAO 中含有柔性的醚键,降低了分子的刚性,使其与叠氮基反应几率增大;而 BAM-PTA 体系相对于其它体系,活化能最低,原因可能有两方面,一方面分子主链中引入了侧基,使分子链的规整性下降,减弱了分子间的强烈作用,另一方面是因为分子中

含有醚键、甲基等柔性键,赋予分子两端的乙炔基更大的“自由空间”来与叠氮基反应。

2.3 不同催化剂对聚三唑聚合动力学的影响

根据上文的分析可以发现,炔基与叠氮的聚合反应所需的活化能较高,通常需要加入合适的催化剂来促进反应的进行,考虑到 BPM-PTA 体系的活化能较高,因此选择该体系作为研究对象,向等物质的量的 BPDIA 和 DAM 单体中分别加入摩尔分数 1% 的三(三苯基膦)溴化亚铜(Cu(PPh₃)₃Br)和碘化亚铜(CuI)催化剂混合均匀,以非等温 DSC 法研究了不同催化剂对聚三唑热聚合反应动力学的影响。

Fig.7 为不同催化体系在不同升温速率下的

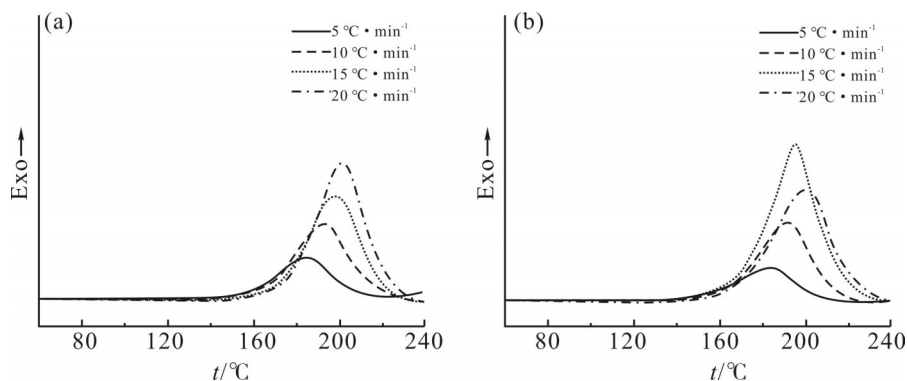


Fig. 7 DSC curves of different catalytic systems at different heating rates
(a): BPM-PTA (CuI) ; (b): BPM-PTA (Cu(PPh₃)₃Br)

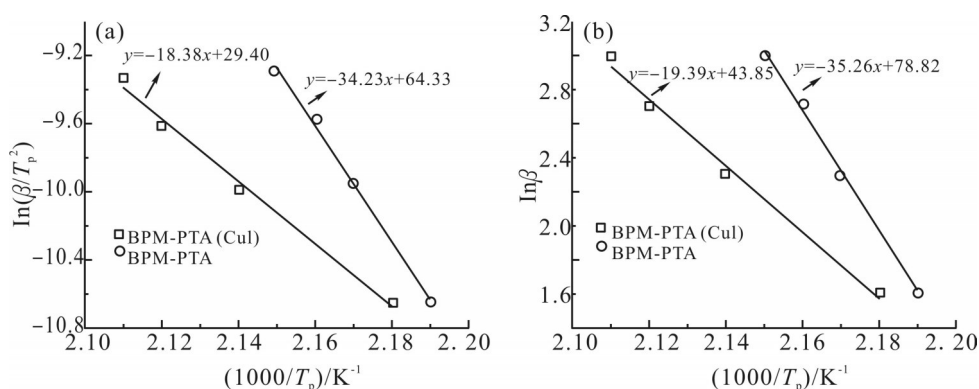


Fig. 8 Comparison of reacting systems between BPM-PTA (CuI) and BPM-PTA
(a): Kissinger curve fitting; (b): Ozawa curve fitting

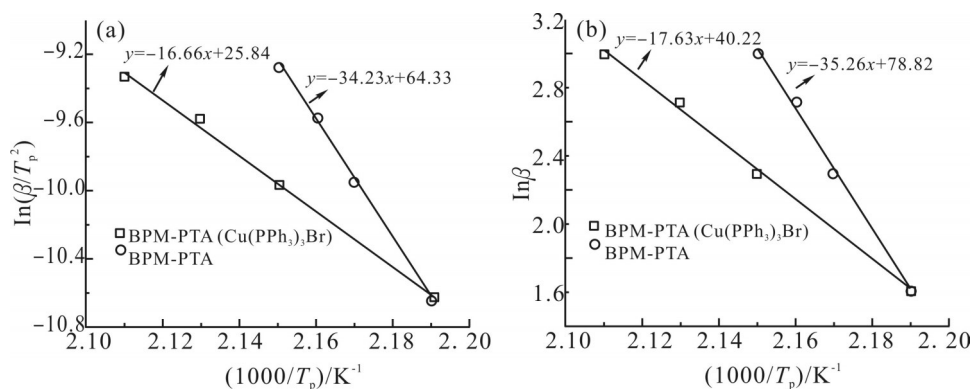


Fig. 9 Comparison of reacting systems between BPM-PTA (Cu(pPh₃)₃Br) and BPM-PTA
(a): Kissinger curve fitting; (b): Ozawa curve fitting

DSC 曲线, 利用 Fig.7 中的非等温 DSC 曲线, 可求得 Tab.5 中的各项数值。根据 Tab.5 中各项数值进行作图并线性拟合, 并与没有加催化剂的反应体系对比, 结果如 Fig.8 和 Fig.9 所示。由 Kissinger 和 Ozawa 方程线性拟合得到的曲线斜率计算活化能、反应级数等参数, 得到 Tab.6 中的各项数据。

Tab.6 为 BPM-PTA 体系在不同催化剂下的反应活化能和反应级数的对比, 从表中可以发现, BPM-PTA 体系中加入催化剂没有改变反应级数, 说明在 BPM-PTA 体系中反应级数与这 2 种催化剂没有太大关系, 从活化能的对比可以看出, 催化剂的加入可以大大降低烷基与叠氮反应的活化能, 使反应更容易

进行,不同催化剂的催化效果存在明显的差异,向体系中加入 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 降低的活化能比加入 CuI 的要多, $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 的催化效果比 CuI 好,可能的原因主要有两方面:一方面是 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 的溶解性相对较好,能更好地与聚合体系混合均匀,而 CuI 的溶解性相对较差,在一定程度上影响了其催化效果;另一方面 CuI 以稳定的簇合物的形式存在,需要在较高的温度才能得到具有催化活性的亚铜离子,而 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 周围存在 3 个位阻较大的三苯基膦基,能够有效地抑制簇合作用的产生,因此更容易生成炔铜从而促进反应的进行。此外,指前因子的变化可以推测 Cu(I) 参与了反应,改变了叠氮与炔基的反应机理,使叠氮与炔基的反应更容易进行。

3 结论

本文以 4,4'-二叠氮二苯甲烷(DAM)为二叠氮单体,分别与 DIAH, BPDIA, DIAO 和 BADIA 不同结构的二炔基单体在热引发条件下进行本体聚合反应。研究发现,分子链中引入一些醚键等柔性单元或在链中引入侧基结构降低了起始反应温度和峰值反应温度。

通过 Kissinger 法和 Ozawa 法对 4 种不同反应体系的聚合反应动力学进行探究,表明叠氮和炔基的反应为一级反应,活化能大小显示,主链中含有刚性结构的体系反应所需的活化能高于主链中含有柔性结构的体系。此外,在催化体系研究中发现 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 催化剂效果更好。该工作为未来高性能聚三唑的新型材料设计提供了重要的理论和实验基础。

参考文献:

- [1] Baldwin M, Johnson K, Lovinger J, *et al.* 1, 3- Dipolar cycloaddition polymerization of compounds containing both azido and acetylene groups[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1967, 5: 803-806.
- [2] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, *et al.* A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper (I)- catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41: 2596-2599.
- [3] Tornøe C W, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 67: 3057-3064.
- [4] Wang L, Huang S, Wang M, *et al.* Synthesis and self-assembly of alternating heterodinucleoside polytriazoles[J]. Macromolecules, 2020, 54: 341-350.
- [5] Lang M- N, Chi W- W, Han T, *et al.* Synthesis of functional hyperbranched poly (methyltriazolylcarboxylate) s by catalyst-free click polymerization of butynoates and azides[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38: 1171-1177.
- [6] Ghorai A, Roy S, Das S, *et al.* Chemically stable sulfonated polytriazoles containing trifluoromethyl and phosphine oxide moieties for proton exchange membranes[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2: 2967-2979.
- [7] Li B, Hu R, Qin A, *et al.* Copper-based ionic liquid-catalyzed click polymerization of diazides and diynes toward functional polytriazoles for sensing applications[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 2006-2014.
- [8] Roy S, Ghanti B, Ghosh D, *et al.* Sterically hindered pyridine-linked sulfonated polytriazoles: fabrication of membranes and investigation of single fuel cell performance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 7450-7462.
- [9] Ma K, Jin X, Gao H. Monodisperse hyperbranched polytriazoles as unimolecular nanocontainers for encapsulation of functional payloads[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44: 2300121.
- [10] Shi H L, Zhang H, Wang J N, *et al.* On line construction of carbon nanotube/polytriazole composite films with high tensile and heat resistant properties[J]. Carbon, 2024, 218: 118726.
- [11] 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.
- [12] Li W J, Guang S Y, Xu H Y. Properties of high temperature resistant epoxy resin systems with different curing agents[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 69-80.
- [13] 任志东, 郝思嘉, 邢悦, 等. 氧化石墨烯改性环氧树脂及其复合材料的性能[J]. 航空材料学报, 2019, 39(2): 25-32.
- [14] Ren Z D, Hao S J, Xing Y, *et al.* Properties of graphene oxide modified epoxy resin and its composites[J]. Journal of Aerospace Materials, 2019, 39(2): 25-32.
- [15] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702-1706.
- [16] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [17] Crane L W, Dynes P, Kaelble D. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973, 11: 533-540.

Solid-Phase Polymerization Kinetics of Polytriazoles with Different Structures

Tao Ye¹, Xueying Wu², Shanyi Guang¹, Hongyao Xu²

(1. Key Laboratory of Eco-Textile Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Analytical Testing Centre and School of Materials and State Key Laboratory of Fibre Modification, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: Polytriazoles with different structures were prepared by using 4,4'-diazidodiphenylmethane (DAM) with four imide alkynes, DIAH, BPDIA, DIAO, and BADIA, respectively, under the conditions of intrinsic thermal polymerization. And the differences between their polymerization processes and their kinetics were studied by IR and differential scanning calorimetry. The characteristic temperatures were found out through extrapolation, and the relevant kinetics parameters were calculated by Kissinger and Ozawa method. And the effect of the addition of catalyst on the kinetics of the polymerization reaction was also investigated. The results show that the inclusion of flexible structure or the introduction of side group structure in the polymerization system would reduce the initial reaction temperature, peak reaction temperature and activation energy required by the reaction. The reaction level of all four systems is 0.95, which can be considered that the reaction between azide and alkyne is a first-order reaction. And the addition of catalyst to the system can effectively reduce the activation energy required for the reaction. The catalytic effect of different catalysts is obviously different. The reaction activation energy of the system when using $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ as catalyst is 138.92 kJ/mol, which has the better catalytic effect.

Keywords: polymerization reaction kinetics; imide alkyne; activation energy; 4,4'-diazidodiphenylmethane