

全内炔型含硅聚三唑树脂的制备与性能

李圆梦, 万里强, 舒达, 罗文梅, 黄发荣

(华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 利用格氏试剂法制备了苯乙炔封端型含硅芳炔 (PTPSA), 采用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 和差示扫描量热法 (DSC) 表征了其结构。以 PTPSA 和 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯 (TAMIMB) 为原料, 制备了聚三唑树脂 (P-PTA3)。利用 FT-IR、DSC、动态力学热分析 (DMA) 和热重分析 (TGA) 研究了树脂的固化行为及热性能, 通过测试凝胶时间随贮存时间的变化研究了树脂溶液的贮存稳定性。结果表明: 树脂固化物的玻璃化转变温度 (T_g) 可达 304°C , 5% 热失重温度 (T_{d5}) 达 330°C 以上。P-PTA3 树脂溶液在 35°C 和 25°C 下分别可贮存超过 20d 和 40d。单向 T700/P-PTA3 复合材料常温下的弯曲强度为 1875 MPa, 弯曲模量为 135.5 GPa, 180°C 下, 弯曲强度保留率为 75%。

关键词: 聚三唑; 热性能; 贮存稳定性; 复合材料

中图分类号: TQ322.4 ; TQ638

文献标志码: A

Preparation and Properties of Total Internal Acetylene Silicon-Containing Polytriazole Resin

LI Yuanmeng, WAN Liqiang, SHU Da, LUO Wenmei, HUANG Farong

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Silicon-containing arylacetylene terminated by phenylacetylene (PTPSA) was synthesized by Grignard reaction, its structure was characterized and verified by Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) and differential scanning calorimeter (DSC). A novel polytriazole (P-PTA3) resin was further synthesized from PTPSA and 1,3,5-tris(azidomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (TAMTMB) via 1,3-dipolar cycloaddition. The unidirectional T700 carbon fiber reinforce P-PTA3 resin composite (T700/P-PTA3) was prepared by compression molding. The curing behaviors of the resin were traced by FT-IR and DSC. The effects of mole ratio of monomers on thermal properties of P-PTA3 resin were studied by dynamic thermos mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA). The storage stability of the resin and tetrahydrofuran (THF) solution was studied by measuring the change of the gel time along with

收稿日期: 2018-04-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (222201717001)

作者简介: 李圆梦 (1992-), 女, 安徽宿州人, 硕士生, 主要研究方向为耐高温树脂基复合材料。E-mail: liyuanmeng1027@163.com

通信联系人: 万里强, E-mail: wanliqiang@163.com

storage time. The gel time was measured under 90°C. The results show that the glass transition temperature(T_g) of cured P-PTA3 resin can reach 304°C and 5% weight loss temperature(T_{d5}) is 341°C tested in nitrogen atmosphere when the molar ratio of the alkynyl and triazo is 1.1:1.0, and 5% weight loss temperature(T_{d5}) of different molar ratio of the cured P-PTA3 resins are more than 330°C. The P-PTA3 resin and THF solution can be stored for more than 20 d and 40 d at 35°C and 25°C, respectively, and the gel time of the corresponding resin at 90°C is 24 min and 42 min, respectively, which is better than the existing polytriazole resin solution in storage stability at the same storage temperature. The bending strength of T700/P-PTA3 composite achieved to 1875 MPa, the flexural module achieved to 135.5 GPa, at room temperature, the retention rate of bending strength was 75% under 180°C.

Key words: polytriazole; thermal properties; storage stability, composite material

上世纪 60 年代, Huisgen 等人系统地研究了叠氮与炔的反应, 并将其定义为 1,3-偶极环加反应^[1-2], 研究人员利用该反应合成了一系列功能性材料并应用于增白剂、胶黏剂以及抗腐蚀抑制剂^[3-7]等行业。三唑环作为一个非柔性杂环, 使其聚合物拥有优异的耐热性^[8-10]。自 2002 年以来, 本组室利用 1,3-偶极环加反应, 成功地合成了一系列可低温固化高温使用的聚三唑树脂^[11-16], 这类树脂以其良好的加工性能、力学性能和耐热性具有广阔的应用前景。

目前的聚三唑体系中存在端炔基, 这类炔基与叠氮化合物的反应速率快, 导致树脂的贮存稳定性不理想。有研究表明^[17]典型的聚三唑树脂溶液 35°C 下只能贮存 7d, 25°C 下最多贮存 21d。目前有文献表明内炔与叠氮基的反应活化能较高, 反应速率相对于脂肪族外炔和芳香族外炔较慢^[18-19], 且全内炔与叠氮化合物反应生成的聚三唑树脂(MPTA)具有良好的贮存稳定性, 但 T_g 仅为 236°C^[20]。为了提高树脂的贮存稳定性, 同时提高耐热性, 本文首先设计并合成了苯乙炔封端含硅芳炔(PTPSA), 然后引入三官能度叠氮化合物, 通过提高聚三唑树脂体系的交联密度, 从而得到更高的玻璃化转变温度。本文利用 PTSA 与 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯(TAMIMB)通过 1,3-偶极环加反应制备了新型聚三唑树脂(P-PTA3)树脂, 并表征了单体的结构, 测试了树脂的性能, 得到的 P-PTA3 树脂具有较好的耐热性和良好的贮存稳定性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

溴乙烷(分析纯): 上海凌峰化学试剂有限公司; 镁粉(分析纯): 上海泰坦科技有限公司; 1,3-二乙炔基苯: 实验室自制; 二氯二甲基硅烷(分析纯): 上海阿拉丁试剂有限公司; 苯乙炔(分析纯): 阿达马斯试剂有限公司; 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯(TAMIMB)(纯度 99.7%): 实验室自制; 盐酸(分析纯)、乙酸(分析纯)、甲醇(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)、甲苯(分析纯)、碳纤维: T700SC-12K, 日本东丽公司。

1.2 分析测试方法

红外光谱 (FT-IR): 美国 NICOLET 公司的 5700 型红外光谱仪, 固体样品采用 KBr 压片法, 液体样品采用涂膜法, 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 0.09 cm^{-1} , 扫描次数 32。核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$): 美国 BRUKA 公司 AVANCE 400 高分辨傅里叶变换核磁共振波谱仪进行测试, 工作频率为 400 Hz, 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 四甲基硅烷 TMS 为内标。凝胶色谱 (GPC): 美国 Waters 1515 型凝胶色谱分析仪, 以聚苯乙烯为标样, THF 为流动相, 流速为 1 mL/min , 检测温度为 40°C 。差示扫描量热分析 (DSC): 美国 TA Q2000 型差示量热分析仪, 升温速率为 10°C/min 。动态力学热分析 (DMA): 瑞士 METTLER DMA1 动态力学热分析仪, 双悬臂梁模式, 升温速率为 3°C/min , 振频为 11 Hz, 测试温度为室温 $\sim 320^\circ\text{C}$ 。热失重分析 (TGA): 瑞士 METTLER TGA/DSC1 型热失重分析仪, 在 N_2 气氛中进行, 气体流速为 60 mL/min , 测试温度为室温 $\sim 900^\circ\text{C}$, 升温速率为 10°C/min 。凝胶时间测定参照 ASTM D3056 和 GB/T14074-2006 标准, 利用平板小刀法, 取 1 g 左右树脂, 放置于加热至 90°C , 带有控温装置的金属板上放置, 开始计时, 测试过程中不停搅拌, 使树脂受热均匀, 当树脂交联, 呈凝胶状态时停止计时, 记录时间。复合材料弯曲性能分析: DDL100 型拉力机, 采用三点弯曲的方式, 参照 GB/T3356-1999 测试。

1.3 实验过程

1.3.1 苯乙炔封端含硅芳炔 (PTPSA) 的合成 采用两步法进行苯乙炔封端含硅芳炔的制备。第一步: 氮气保护下, 在已进行过除氧除水的反应装置中加入镁粉 11.46 g 和 50 mL THF 搅拌溶解, 缓慢滴加溴乙烷 41.64 g 和 100 mL THF 进行格氏试剂引发, 引发后迅速转移到冰水浴中并继续滴加至结束, 40°C 下保温 2 h。转移至冰水浴中, 缓慢滴加二乙炔基苯 22.7 g 和 100 mL THF, 70°C 下保温 3 h。滴加二氯二甲基硅烷 38.36 g 和 100 mL THF, 70°C 下保温 5 h。将溶液倒入烧杯中放入干燥器中静置一晚, 过滤收集滤液备用。第二步, 氮气保护下, 在已进行过除氧除水反应装置中加入镁粉 7.15 g 和 50 mL THF 搅拌溶解, 缓慢滴加溴乙烷 26.6 g 和 100 mL THF 进行格氏试剂引发, 引发后迅速转移到冰水浴中并继续滴加至结束, 40°C 下保温 2 h。转移至冰水浴中, 缓慢滴加 25.5 g 苯乙炔和 100 mL THF 混合液, 70°C 下保温 2 h, 加入上一步得到的滤液, 70°C 下保温 3 h。反应结束后, 改为蒸馏装置, 蒸出体系中的 THF, 加入 100 mL 甲苯, 并加入 30 mL 冰醋酸和 50 mL 盐酸终止格氏反应。分液取上层的油相用去离子水洗至中性。用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 除去溶剂, 得橙棕色黏稠状树脂, 用甲醇洗除剩过量的苯乙炔, 在 90°C 下抽真空即得到产物。合成路线如图 1 所示。

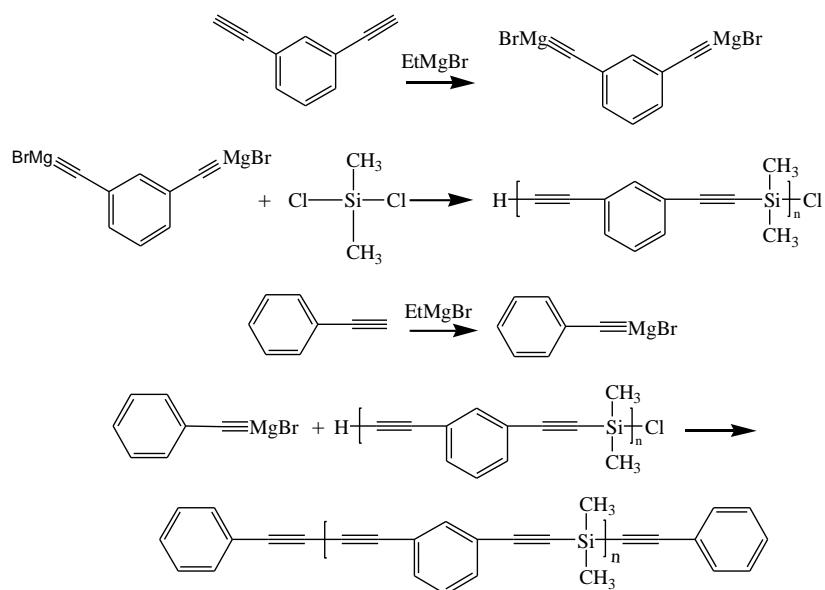


图 1 PTPSA 的合成

Fig.1 Synthesis of the PTPSA

1.3.2 P-PTA3 树脂的制备及固化 将 PTPSA 与 TAMIMB 按照不同的官能团物质的量之比（炔基与叠氮基团物质的量之比分别为 1.1:1, 1.2:1, 1.3:1, 1.5:1）加入单口烧瓶中，然后加入适量 THF 配制成质量分数为 70% 的溶液，加热搅拌，至 THF 回流，反应 4 h 得到黄棕色的树脂预聚液。将减压脱除溶剂后的预聚液浇铸至已在 80°C 下预热的模具中，真空脱泡约 1 h，待体系稳定不再有气泡时，将烘箱温度升至 90°C 固化 12 h。然后按一定的固化工艺对树脂进行后处理，最终得到完全固化的样品，反应过程如图 2 所示。

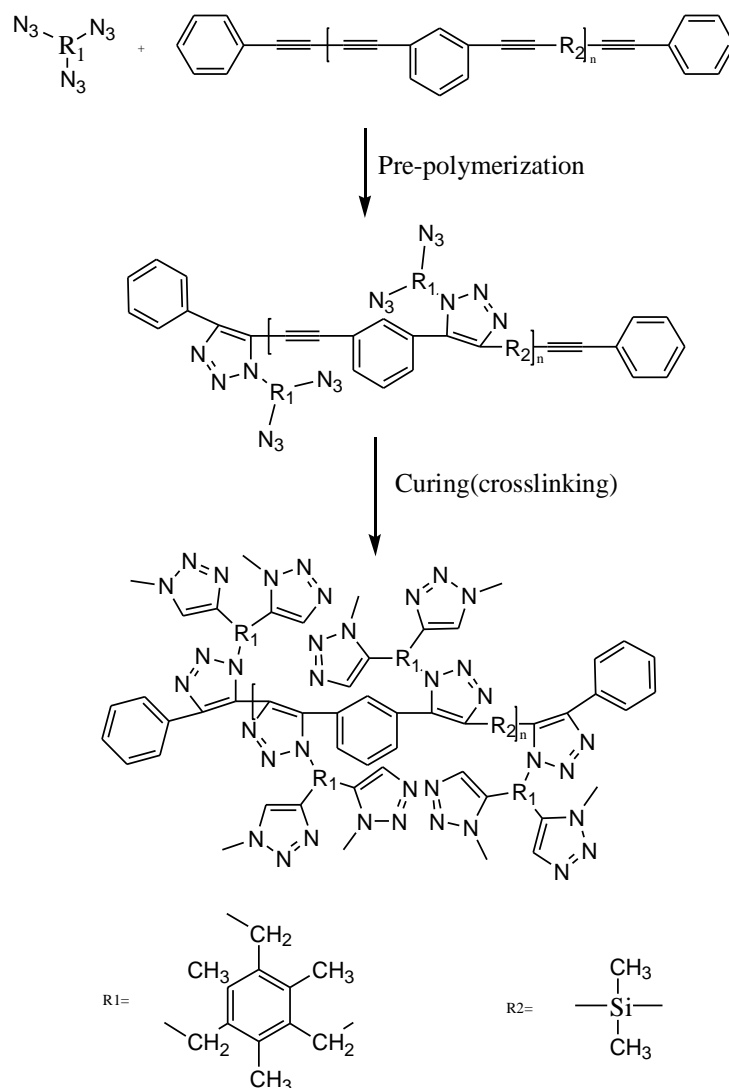


图2 P-PTA3 树脂交联反应

Fig.2 Crosslinking reaction of P-PTA3 resin

1.3.3 P-PTA3 树脂溶液贮存稳定性 按照 1.3.2 节的实验方法制得预聚液（炔基与叠氮基团摩尔比为 1.1:1.0），加入一定量的 THF 配制成 50wt% 的树脂溶液。将其分别贮存在 35℃、25℃、4℃ 的条件下，每隔一段时间取出树脂，测试 90℃ 下的凝胶时间。

1.3.4 单向 T700 碳纤维/P-PTA3 树脂复合材料的制备 利用模压法制备 T700/P-PTA3 复合材料，将 1.3.2 节制备的树脂预聚液加入一定量的 THF，配制成质量分数为 35% 的溶液，使用纤维排布机制得 T700/P-PTA3 预浸料，室温下放置，待溶剂挥发后将其剪裁为 13 cm×10 cm 的片层，将预浸料整齐地叠压在一起，而后放入烘箱 55℃ 抽真空，脱除溶剂。将预浸料放入已经预热 90℃ 的模具中，在凝胶时间内逐渐升压至指定压力，压机的热处理工艺为 90℃/12 h+120℃/2 h+150℃/6 h+180℃/2 h+210℃/2 h，成型压力保持在 1 MPa，得到复合材料的尺寸为 130 mm×100 mm×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 PTPSA 的结构表征

通过 FT-IR 对 PTPSA 的结构进行表征, 如图 3 所示。3062 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上 C-H 的伸缩振动峰, 波数为 2964 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 的对称和反对称伸缩振动峰, 2156 cm^{-1} 处的强吸收峰为内炔基($\text{C}\equiv\text{C}$)的伸缩振动峰, 1592 cm^{-1} 和 1473 cm^{-1} 处为苯环的碳骨架振动峰, 波数 1403 cm^{-1} 和 1253 cm^{-1} 处分别为 Si- CH_3 的面内和面外弯曲振动峰。并且在 3300 cm^{-1} 附近没有出现端炔氢($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)的伸缩振动峰, 由此可以初步判断苯乙炔封端完全, 合成了预期的结构。

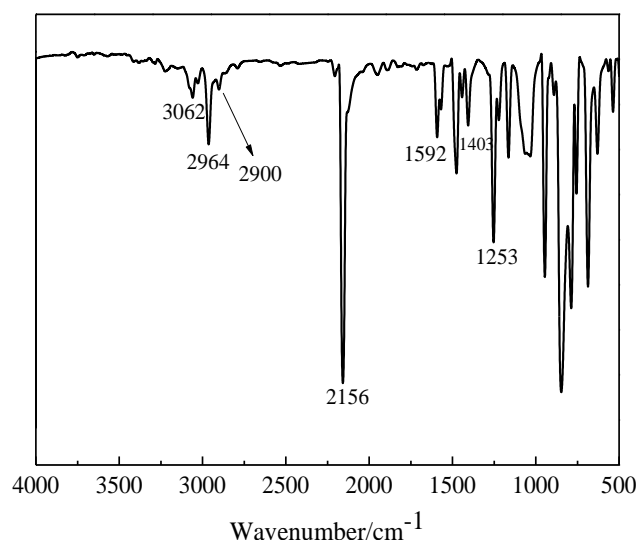


图3 PTPSA 的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of PTPSA

通过 ^1H -NMR 对 PTPSA 进行表征, 结果如图 4 所示。化学位移在 7~8 之间的为苯环上氢的共振峰, 化学位移在 0.5 左右的峰为 Si- CH_3 的共振峰, 并没有端炔氢的共振峰出现。通过核磁进一步证明了合成得到的产物为目标产物。

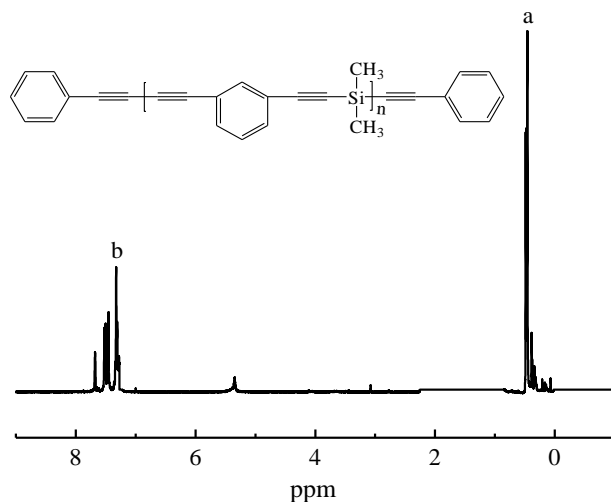


图4 PTPSA 的 ^1H -NMR 谱图

Fig.4 ^1H -NMR spectrum of PTPSA

通过 PTPSA 的 DSC 谱图可以验证其结构。从图 5 中可以看出, PTPSA 的 DSC 谱图中仅有一个放热峰, 峰顶温度在 325°C 左右, 该位置为内炔的自聚反应的放热峰, 说明体系中仅有内炔存在, 并没有端炔聚合反应放热峰的存在, 证明了合成得到的产物为目标产物。

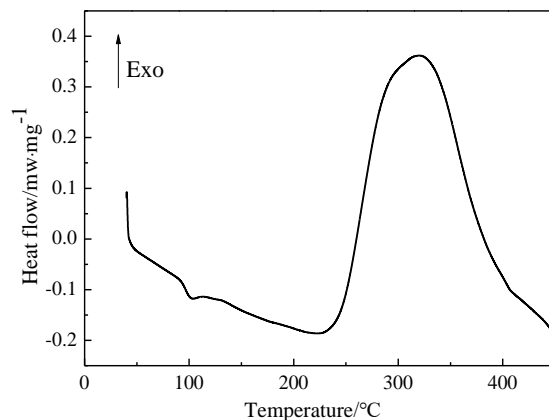


图 5 PTPSA 的 DSC 谱图

Fig.5 DSC spectrum of PTPSA

2.2 P-PTA3 固化行为分析

为了研究 P-PTA3 的固化特性, 对树脂体系(炔基与叠氮基物质的量之比为 1.1:1.0)进行了 DSC 测试, 结果如图 6 所示。从图中曲线 b 可以看出, 50°C 左右出现树脂的熔融的吸热峰, 反应放热峰的起峰位置在 90°C 左右, 峰顶温度在 170°C, 固化结束温度为 220°C, 反应的放热量为 640 J/g。由该结果可以看出固化的起始温度为 90°C。而一般的聚三唑(PTA)树脂, 其 DSC 曲线为曲线 a, 起始固化温度为 70~80°C, 这也说明内炔基与叠氮基反应较慢, 主要是由于在内炔与叠氮反应得到的交联结构体系中, 内炔树脂具有较大的空间位阻, 因此得到的交联结构其连段运动需要克服更高的运动能垒。但固化反应在 220°C 可以结束, 因此仍然能够实现低温固化。由于反应的放热量较大, 为避免固化过程中局部过热引起爆聚, 采用 90°C 下固化较长一段时间再逐步升高温度, 因此选择固化工艺为 90°C/12 h+120°C/2 h+150°C/6 h+180°C/2 h+210°C/2 h。由 DSC 曲线 c 可以看出, 经过该固化工艺处理后, 树脂体系中无放热峰出现, 可认为固化完全。

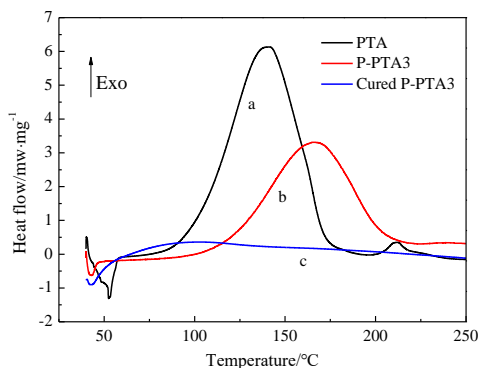


图 6 P-PTA3 树脂与 PTA 树脂的 DSC 谱图

Fig.6 DSC spectrum of P-PTA3 and PTA

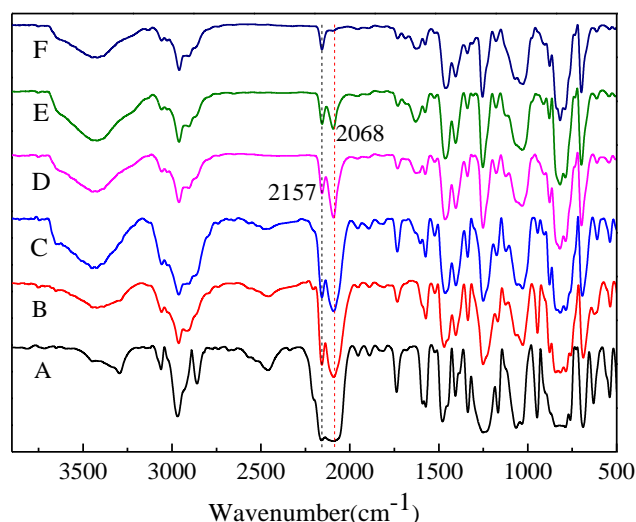
通过 FT-IR 对 PTPSA 与 TAMIMB 固化反应过程中的特征官能团进行了研究, 树脂

的特征官能团红外光谱在聚合过程中的变化如图 7 所示。2068 cm^{-1} 处为叠氮基($-\text{N}_3$)的伸缩振动峰, 2157 cm^{-1} 处为内炔基($\text{C}\equiv\text{C}$)的伸缩振动峰。由图中可以看出, 随着固化反应的进行, 2068 cm^{-1} 和 2157 cm^{-1} 的吸收峰逐渐减弱, F 阶段时叠氮基的吸收峰已不存在。表明固化完全, 与 DSC 的测试结果相吻合。

为定量地研究不同固化阶段树脂的固化程度, 选定在固化过程中不参与反应的 1591 cm^{-1} 处苯环基团上碳碳双键的吸收峰作为内标, 通过标定在固化反应过程中叠氮基团的吸收峰强度变化, 可以得到不同固化阶段的反应程度 σ 。

$$\sigma = 1 - \frac{\alpha_t \alpha_{o\text{标}}}{\alpha_o \alpha_{t\text{标}}} \quad (1)$$

式(1)中, α_t 与 $\alpha_{t\text{标}}$ 分别为固化 t 阶段 2068 cm^{-1} 处 $-\text{N}_3$ 和 1591 cm^{-1} 处苯环上碳碳双键的吸收峰的积分面积, α_o 与 $\alpha_{o\text{标}}$ 分别为未固化时 $-\text{N}_3$ 与苯环上碳碳双键的吸收峰的积分面积。其中 t 为 B~F 阶段, 对图 7 进行定量分析得到结果如表 1 所示。



A—树脂; B—90℃, 12h; C—90℃, 12h、120℃, 2h; D—90℃, 2h、120℃, 2h、150℃, 6h; E—90℃, 12h、120℃, 2h、150℃, 6h、180℃, 2h; F—90℃, 12h、120℃, 2h、150℃, 6h、180℃, 2h、210℃, 2h

图 7 P-PTA3 树脂红外谱图

Fig.7 FT-IR spectrum of P-PTA3 resin

表 1 P-PTA3 树脂的固化程度

Table 1 Curing degree of P-PTA3 resin

Curing stage	A	B	C	D	E	F
Curing degree/%	0	15	36	70	85	99.6

2.3 P-PTA3 树脂固化物的热性能

通过 DMA 与 TGA 研究了不同官能团配比的 P-PTA3 树脂固化物的热性能, 图 8a,

b, c, d 分别为炔基与叠氮基配比为 1.1:1.0, 1.2:1.0, 1.3:1.0, 1.5:1.0 的固化物 DMA 谱图, 由图 2.6 可知固化物的玻璃化转变温度 T_g 分别为 304°C、300°C、277°C、245°C, 随着炔基与叠氮基的比例接近 1:1, 固化物的 T_g 逐渐增高。由于随着两种官能团比例的接近, 体系的交联密度越来越大, 交联点间的链段越短, 空间位阻变大, 链段运动越来越困难, 因此 T_g 逐渐升高。

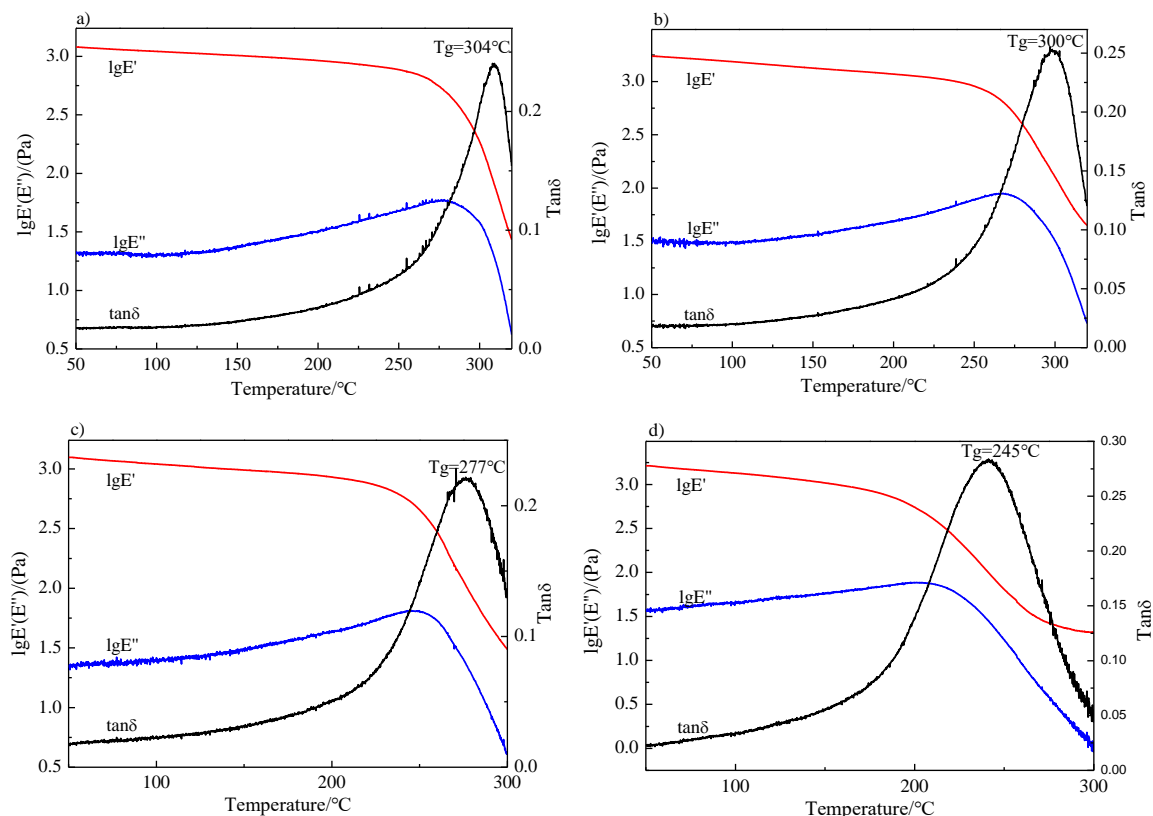


图 8 不同官能团配比制备 P-PTA3 树脂固化物的 DMA 谱图

Fig.8 DMA spectrum of P-PTA3 resin of different ratio

图 9 为不同官能团摩尔配比下 P-PTA3 树脂固化物的 TGA 谱图, 在氮气气氛下, 固化物的 T_{d5} (质量损失 5%时的温度)均可达到 330°C以上, 其中 1.1:1.0 的 T_{d5} 为 341°C, 说明 P-PTA3 具有良好的热稳定性。

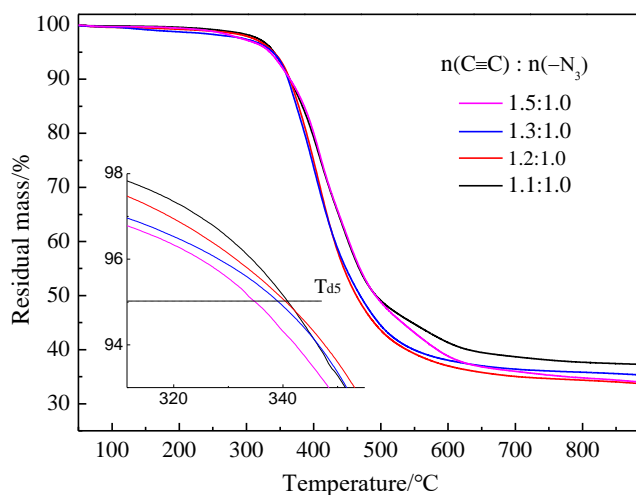


图9 不同官能团配比 P-PTA3 树脂固化物的 TGA 曲线 (N₂)Fig.9 TGA curves of P-PTA3 resin of different ratio(N₂)

2.4 P-PTA3 树脂溶液的贮存稳定性

由图 10 可以看出,随着贮存时间的延长,树脂的凝胶时间逐渐缩短,4℃下树脂的凝胶时间变化比较平缓,因此可以说低温下树脂的贮存性能好。25℃下树脂在贮存 49d 后凝胶时间有 12 min,树脂的黏度增大很多,树脂溶液开始变浑浊,此时的加工窗口变窄,故 25℃下 P-PTA3 树脂溶液可以贮存超过 40d。在 35℃贮存条件下,树脂随着贮存时间的延长,凝胶时间的变化幅度较大,树脂贮存至 28d 时,凝胶时间只有 10 min,树脂开始变浑浊,且树脂黏度较大,故 35℃下树脂可以贮存超过 20d。较常用的 PTA 树脂在 35℃、25℃分别最多贮存 7d 和 21d, P-PTA3 树脂的贮存稳定性较好。

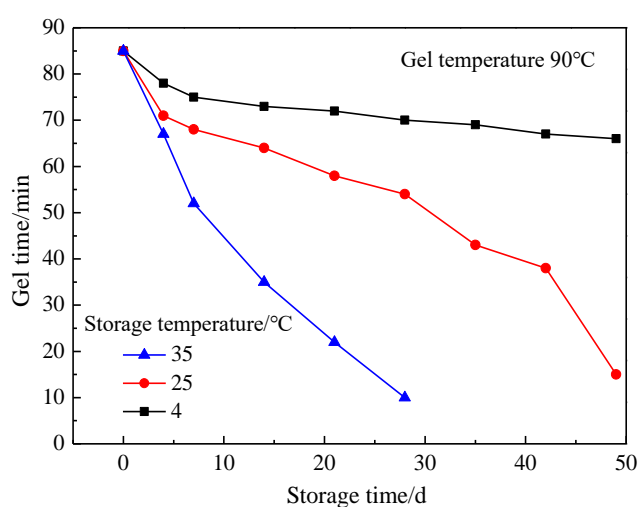


图 10 不同贮存条件下 P-PTA3 树脂凝胶时间(90℃)与贮存时间关系

Fig.10 Gel time of P-PTA3 resin with storage time (90°C) at different storage temperature

2.5 单向 T700 碳纤维/P-PTA3 树脂复合材料的力学性能

由表 2 可以看出, T700/P-PTA3 复合材料在常温下的弯曲强度为 1875 MPa 左右, 弯曲模量为 135.5 GPa 左右, 180℃下的弯曲强度保留率为 75%, 具有一定的耐高温性和良好的力学性能。

表 2 T700/P-PTA3 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of carbon fiber(T700)-reinforced P-PTA3 resin composite

$T/^{\circ}\text{C}$	Bending strength	Flexural modulus	Retention rate
	/MPa	/GPa	/%
RT	1875±30	135.5±5	--
180	1406±15	126.4±4	75

3 结论

(1)利用格氏试剂法制备了苯乙炔封端型含硅芳炔 (PTPSA), 产率 82.5%, 并采用

FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 DSC 表征了 PTPSA 的结构。

(2)以 PTPSA 和 TAMIMB 为原料, 制备了新型聚三唑树脂 (P-PTA3), 以 $90^\circ\text{C}/12\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+150^\circ\text{C}/6\text{ h}+180^\circ\text{C}/2\text{ h}+210^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 为固化工艺, 其固化物有良好的热性能, T_g 可达 304°C , 随炔基比例的增加, T_g 逐渐减小, 在氮气气氛中 T_{d5} 均可达到 330°C 以上。

(3)P-PTA3 树脂溶液在 35°C 和 25°C 下分别可以贮存超过 20d 和 40d, 比典型的聚三唑树脂溶液的贮存性能更好。

(4)T700/P-PTA3 复合材料在常温下的弯曲强度为 1875 MPa 左右, 弯曲模量为 135.5 GPa 左右, 180°C 下的弯曲强度保留率为 75%, 具有一定的耐高温性和良好的力学性能。

参考文献:

- [1] HUISGEN R. 1, 3-dipolar cycloadditions: Past and future[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1963, 2(10): 565-598.
- [2] HUISGEN R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloaddition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1963, 2: 633-645.
- [3] KATRITZKY A R, MEHER N, CIARAMITAR D, *et al.* Preparation and characterization of 1, 2, 3-triazole-cured polymers from endcapped azides and alkynes[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2008, 46 (1) : 238-256.
- [4] SONG S M, CHO K, PARK C E, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble polymeric adhesion promoter for epoxy resin/copper joints[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(10): 2202-2210.
- [5] HUYNH N, BOTTLE S E, SCHWEINSBERG D P, *et al.* Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(6): 1257-1276.
- [6] ACCURSO A A, DELANEY M, O'BRIEN J, *et al.* Improved Metal-Adhesive Polymers from Copper (I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2014, 20: 10710-10719.
- [7] HELMS B, MYANR J, L HAWEKER C J, *et al.* Dendronized linear polymers via "click chemistry"[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126(46):15020-15021.
- [8] LEE J W, KIM J H, KIM B K, *et al.* Convergent synthesis of PAMAM dendrimers using click chemistry of azide-functionalized PAMAM dendrons[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(39): 9193-9200.
- [9] DKAZ D D, PUNNA S, HOLZER P, *et al.* Click chemistry in materials synthesis: 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2004, 42(17): 4392- 4403.
- [10] YANG Y W, HENTSCHEL J, CHEN Y C, *et al.* "Clicked" fluoropolymer elastomers as robust materials for potential microfluidic device applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 1100-1106.
- [11] XU Z Y, WAN L Q, DU L, *et al.* Synthesis and characterization of a novel thermostable

- polyether-based elastomeric polytriazole via click reaction [J]. *Soft Materials*. 2013, 11(3): 245-260.
- [12] TIAN J J, WAN L Q, HUANG J Z, *et al.* Synthesis and characterization of a novel polytriazole resin with low-temperature curing character[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(7):556-561.
- [13] E Y P, WAN L Q, HUANG F R, *et al.* New heat-resistant polytriazole adhesives: Investigation of adhesion of polytriazole resins to metal [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27(16): 1767-1777.
- [14] 吴长伟, 杜磊, 唐磊, 等. 新型共聚聚三唑树脂体系的研究[J]. *绝缘材料*, 2013, 46(4): 1-4.
- [15] 韩冬菁, 万里强, 汪洋洋, 等. 含联炔多炔丙基化合物的合成及聚三唑树脂的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1):28-33.
- [16] 叶绿原, 万里强, 马明明, 等. 基于酚醛结构的聚三唑树脂及其复合材料[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3):1-7.
- [17] 许建文. 聚三唑树脂聚合过程的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014: 27-33.
- [18] LUO Y H, HU Y H, WAN L Q, *et al.* Cure kinetics study of the polymerization of *N, N, N* ' *N* ' -tetrapropargyl-*p, p* ' -diamino diphenyl methane with 1, 1 ' -bezidomethyl-4, 4 ' -biphenyl[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chines*, 2006, 27(1):170-173.
- [19] LIU R P, WAN L Q, HUANG F R, *et al.* Kinetic study of the thermal polymerization reactions between diazide and internal diyne[J]. *Internal Journal of Chemical Kinetics*, 2015, 47(2): 124-132.
- [20] 黎迎春, 万里强, 等. 基于甲基三苯乙炔基硅烷新型聚三唑树脂的制备与性能[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2):233-239.