

功能材料

聚十二烷基三苯乙炔基硅烷树脂的制备与热性能

王艳丽, 汪 猛, 陈佰倍, 叶丽红, 苏 蕙, 谭德新*

(岭南师范学院 化学化工学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 以镁条、溴乙烷、苯乙炔和十二烷基三氯硅烷为原料, 通过 Grignard 反应制得十二烷基三苯乙炔基硅烷单体 (DTPES)。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振波谱 (^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si NMR) 对 DTPES 结构进行了表征; 利用差示扫描量热法 (DSC) 确定了 DTPES 的最佳固化工艺。通过热聚合法制得聚十二烷基三苯乙炔基硅烷树脂 (PDTPEs), 利用 TG-DTG 分析了 PDTPEs 树脂的热稳定性, 并采用 6 种方法 (Kissinger、Ozawa、Achar、Coast-Redfern、Friedman 和 Vyazovkin-Weight 法) 对树脂的热分解行为进行了探究。结果表明, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, PDTPEs 树脂质量损失 5% 的温度 (T_{d5}) 为 $440\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下残炭率为 48.1%。动力学分析显示, 不同分析方法下, PDTPEs 树脂的热分解活化能 (E_a) 分别为 182.76、181.53、179.48、179.45、187.53 和 178.33 kJ/mol , 指前因子 (A) 分别为 1.05×10^{12} 、 3.40×10^{10} 、 3.79×10^{12} 、 1.88×10^{11} 、 5.73×10^{11} 和 $1.52\times 10^{11}\text{ s}^{-1}$, 并求得热分解动力学方程。

关键词: 十二烷基三苯乙炔基硅烷; 固化工艺; 热聚合; 热分解; 动力学; 功能材料

中图分类号: O633.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0199-07

Preparation and Thermal Properties of Polydodecyl-(triphenylethynyl) silane

WANG Yan-li, WANG Meng, CHEN Bai-bei, YE Li-hong, SU Hui, TAN De-xin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong, China)

Abstract: Dodecyltris(2-phenylethynyl) silane (DTPES) was synthesized via Grignard reaction of dodecyl trichlorosilane and phenyl acetylene in the presence of magnesium and ethyl bromide. Its chemical structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR). Its curing process was obtained by differential scanning calorimetry (DSC). Subsequently, polydodecyl (triphenylethynyl) silane (PDTPEs) was synthesized by thermal polymerization of DTPES monomer. The thermal decomposition behavior was analyzed by TG and DTG and the corresponding kinetics parameters and thermal decomposition characteristics were discussed by six kinetics methods, i.e., Kissinger, Ozawa, Achar, Coast-Redfern, Friedman and Vyazovkin-Weight methods. The results showed that the decomposition temperature at 5% weight loss (T_{d5}) of the resin was $440\text{ }^\circ\text{C}$ and the char yield was 48.1% at $800\text{ }^\circ\text{C}$ under a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The activation energy E_a and the pre-exponential factor A were 182.76, 181.53, 179.48, 179.45, 187.53 and 178.33 kJ/mol , and 1.05×10^{12} , 3.40×10^{10} , 3.79×10^{12} , 1.88×10^{11} , 5.73×10^{11} and $1.52\times 10^{11}\text{ s}^{-1}$, respectively, by the above methods. The thermal decomposition kinetics equation was also proposed.

Key words: dodecyltris(2-phenylethynyl)silane; curing process; thermal polymerization; thermal decomposition; kinetics; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51303005); Natural Science Foundation of Guangdong Province (2017A030307028); Foundation of Lingnan Normal University (ZL1822, ZL1604)

近年来, 用于合成树脂的含硅芳炔单体引起了人们广泛关注^[1-3], 此类芳炔单体可通过自身热聚合

收稿日期: 2018-04-17; 定用日期: 2018-08-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180278

基金项目: 国家自然科学基金 (51303005); 广东省自然科学基金 (2017A030307028); 岭南师范学院校级基金 (ZL1822, ZL1604)

作者简介: 王艳丽 (1978—), 女, 博士, 教授。联系人: 谭德新 (1977—), 男, 副教授, 博士, E-mail: tdxin@163.com。

固化形成交联网状结构而没有挥发物逸出。固化树脂具有耐高温、耐辐射、热解残炭率高等特性,已成为一种高性能的树脂基体^[4-7]。关于含硅芳炔单体的合成已有诸多报道,Wrackmeyer等^[8]将合成方法归为两类:一类是传统的氯硅烷和炔基锂(炔基镁)反应^[9-12];另一类是较为复杂的催化脱氢耦合反应,如Liu等^[13]借助氯化亚铜/胺催化剂引发硅烷和炔烃发生脱氢交叉耦合反应、Kownacki等^[14]用 $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2/\text{NEt}(i\text{-Pr})_2$ 催化三取代硅烷和多种端芳基炔反应。这些合成方法大多要求无水无氧条件,且原料十分昂贵,仅限于实验室研究。而Grignard反应是一种常用的有机增碳反应,原料价廉易得,且反应条件温和^[15],部分含硅芳炔单体已通过Grignard反应成功制备^[16-19]。相关工作主要研究单体的合成、固化反应及热稳定性,而对含硅芳炔树脂的热分解性能研究鲜见报道。

热分析动力学研究的目的在于定量表征反应过程,确定其遵循的最概然机理函数,求出动力学三因子:活化能(E_a)、指前因子(A)、微分机理函数 $[f(\alpha)]$,为新型材料的有效使用寿命、最佳生产工艺确定、反应过程中速率定量描述和机理推断提供科学依据^[20]。含硅芳炔树脂作为一种新型耐高温树脂材料,通常温度变化能刺激树脂体系发生物理、化学变化,如热分解、交联、结晶和玻璃化转变等。虽然芳炔树脂具有高的残炭率和优良的耐热性能,但在使用过程中由于三维交联网络结构的存在使体系脆性大、粘接能力差,受温度变化易发生界面断裂,断裂处物质的热分解导致体系热稳定性变差,使用寿命降低^[21]。因此,了解芳炔类树脂的热分解特性及分解过程中结构变化与热稳定性的关系,是该类树脂应用于耐高温复合材料基体的前提。

基于此,本文以十二烷基三氯硅烷为原料,通过Grignard反应成功制备了十二烷基三苯乙炔基硅烷单体(DTPES),通过热聚合制备了聚十二烷基三苯乙炔基硅烷树脂(PDTPES),利用TG-DTG曲线结合热分析动力学方法对PDTPES树脂的热分解行为进行了详细分析,推测树脂在热分解过程中温度变化与热稳定性关系,为含硅芳炔树脂在高温环境中的应用提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

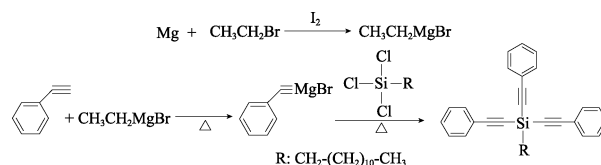
十二烷基三氯硅烷,上海吉来德新材料有限公司;溴乙烷、四氢呋喃,天津博迪化工股份有限公司;苯乙炔,山东淄博汉王公司;镁条,成都市科龙化工试剂厂;盐酸,国药集团化学试剂有限公司;

甲苯,苏州诚享化学材料有限公司。以上试剂均为AR。

Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; AVANCE AV-400 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司; Q2000 差示扫描量热分析仪,美国 TA 公司; STA 449F3 热分析仪,德国 NETZSCH 公司; GSL 1700X 真空管式炉,合肥科晶股份有限公司。

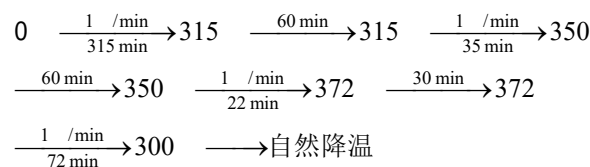
1.2 DTPES 的合成

在高纯氮气下,将 6.0 g 镁条(先剪成小细片)、一小粒碘、搅拌子和 50 mL 四氢呋喃加入到 500 mL 三口烧瓶中。通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 50 mL 四氢呋喃和 19 mL 溴乙烷混合液,滴加完毕后,加热回流 3 h(温度在 25~40 °C)。反应物冷却后,在冰水浴下缓慢滴加 50 mL 四氢呋喃和 27 mL 苯乙炔混合液,滴加完毕后再加热回流 3 h(温度在 25~30 °C)。待反应物冷却后,在冰水浴下缓慢滴加 50 mL 四氢呋喃和 24.5 mL 十二烷基三氯硅烷混合液,滴加完毕后加热回流 3 h(温度在 25~30 °C),待反应物冷却后,缓慢加入 60 mL HCl 溶液(1 mol/L),无气泡产生后加入 40 mL 甲苯进行萃取,依次通过洗涤(用蒸馏水洗至中性)、分液、无水氯化钙干燥、减压蒸馏,得到黄色油状粗产物,低温下用适量无水乙醇多次重结晶,得到 DTPES 白色粉末,产率为 63.4%。合成路线如下所示。



1.3 DTPES 的固化

采用真空管式炉在程序控温下使单体完成固化,工艺流程如下所示。



1.4 测试与表征

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试: 采用 KBr 压片法, 在傅里叶变换红外光谱上进行。核磁共振 ($^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、 $^{29}\text{Si NMR}$) 采用超导脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪进行分析(其中, $^1\text{H NMR}$ 400 MHz, $^{13}\text{C NMR}$ 100.61 MHz, $^{29}\text{Si NMR}$ 79.49 MHz, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标)。差示扫描量热分析 (DSC) 采用美国 Q2000 分析仪测定, 升温速率

为 5 °C/min, 氮气流速为 20 mL/min。树脂热稳定性在热分析仪上进行, 升温速率为 5、10、15、20 °C/min, 气氛为氮气, 流速为 20 mL/min, 升温范围: 室温~800 °C。

2 结果与讨论

2.1 单体固化工艺条件的确定

单体 DTPES 的 DSC 曲线见图 1。

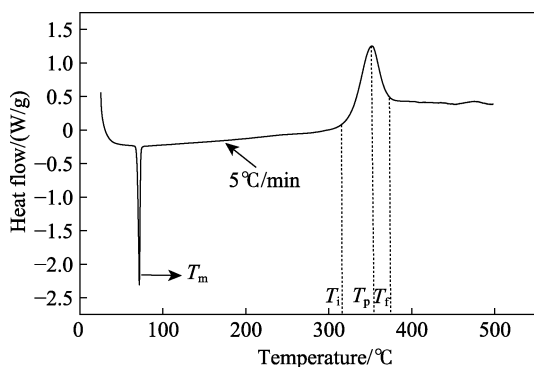


图 1 DTPES 单体的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of DTPES monomer

从图 1 可以看出, 单体的熔点 (T_m) 为 71 °C, 固化起始温度 (T_i)、固化峰温度 (T_p) 和固化终止温度 (T_f) 分别为 315、350 和 372 °C, 可知 DTPES 从融化到发生固化反应的温度差为 244 °C, 即该类单体的加工窗口为 244 °C。因此, 通过真空管式炉在程序控制温度下, 根据 DSC 曲线获得单体固化工艺条件为: 315 °C 下固化 60 min, 350 °C 下固化 60 min, 372 °C 下固化 30 min, 得到 PDT PES。

2.2 DTPES 的结构分析

DTPES 固化前、后的 FTIR 谱图如图 2 所示。

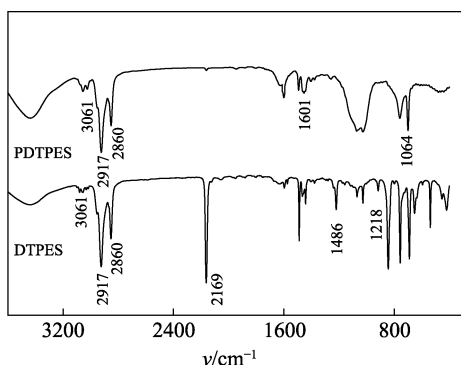
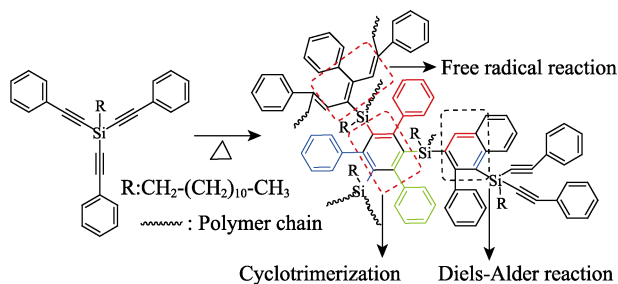


图 2 DTPES 固化前、后的 FTIR 图
Fig. 2 FTIR spectra of DTPES and PDT PES

由图 2 中 DTPES 曲线可知, 3061 cm^{-1} 处为苯环 C—H 的伸缩振动吸收峰; 2860~2917 cm^{-1} 处为十二烷基 C—H 对称和不对称伸缩振动吸收峰; 2169 cm^{-1} 处属于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;

1486 cm^{-1} 处为苯环骨架振动峰; 1218 cm^{-1} 处为 C—C 的吸收峰。由图 2 中 PDT PES 曲线可知, DTPES 固化后在 2169 cm^{-1} 处吸收峰完全消失, 而在 3061 和 1601 cm^{-1} 处吸收峰有所增强。这是由于固化过程中炔键发生 Diels-Alder 反应或环三聚反应形成更多芳环。Sastri 等^[1]和 Ratio 等^[22]通过分析键能变化发现, 对于三键反应大致可以分为 3 类: 三键发生环化反应的反应热为 (45±5) kJ/mol; 发生偶合反应的反应热为 (32±5) kJ/mol; 发生热聚合反应的反应热为 (27±2) kJ/mol。本课题组对丙基三苯乙炔基硅烷和十六烷基三苯乙炔基硅烷的热聚合反应热进行计算, 结果显示丙基三苯乙炔基硅烷和十六烷基三苯乙炔基硅烷的反应热分别为 41.32 和 56.12 kJ/mol, 反应热与环化反应相近^[23-24]。因此推测, DTPES 的热聚合反应主要发生 Diels-Alder 反应或环三聚反应, 反应机理如下。



DTPES 的 ^1H NMR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, 甲基上氢的化学位移为 δ 0.87, 亚甲基上氢的化学位移在 δ 1.07~1.74, 苯环上氢的化学位移在 δ 7.37~7.65。甲基上氢 (m, 3H, CH_3 -)、亚甲基上氢 [m, 22H, $-(\text{CH}_2)_{11}-$]、苯环上炔基邻位的氢 (m, 6H, $\text{PhH}-\text{C}\equiv\text{C}$) 以及苯环上处于炔基间、对位上的氢 (m, 9H, PhH) 的峰面积比为 3:22:6:9, 与 DTPES 单体所含 4 种氢的个数比一致。

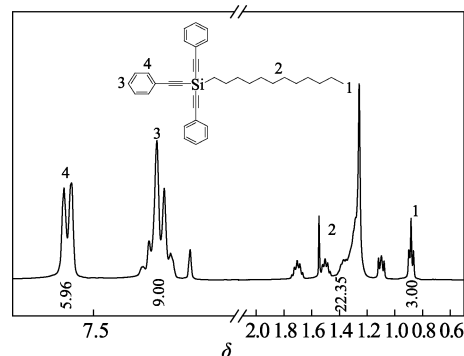


图 3 DTPES 单体的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectrum of DTPES monomer

DTPES 单体的 ^{13}C NMR 谱图如图 4 所示。

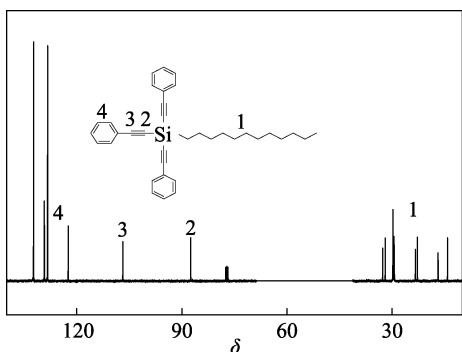


图 4 DTPES 单体的 ¹³C NMR 谱图
Fig. 4 ¹³C NMR spectrum of DTPES monomer

由图 4 可知, DTPES 中主要特征峰对应的化学位移如下: δ 14.32~32.91 处的峰对应十二烷基上的碳原子 [Si-(CH₂)₁₁-CH₃]; δ 87.5 处的峰对应与硅原子相连的乙炔基碳原子 (Si-C≡C); δ 106.5 处的峰对应于与苯环相连的乙炔基碳原子 (Ph-C≡C); δ 122.35~132.81 处的峰对应苯环上碳原子。

DTPES 单体的 ²⁹Si NMR 谱图见图 5。图中唯一特征吸收峰 δ -61.78 与 DTPES 单体中硅原子所处的化学环境一致。

通过上述谱图分析可知, DTPES 被成功合成。

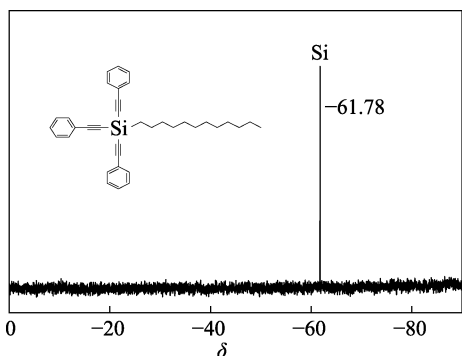


图 5 DTPES 单体的 ²⁹Si NMR 谱图
Fig. 5 ²⁹Si NMR spectrum of DTPES monomer

2.3 PDTPE 树脂热性能分析

PDTPE 树脂在不同升温速率下的热重曲线见图 6。

由图 6a 可以看出, 随着升温速率的增加, 树脂的热分解温度向高温方向移动, 分解温度在 400 °C 以上, 800 °C 下残炭率在 50% 左右。以升温速率为 10 °C/min 为例, PDTPE 树脂质量损失 5% 的温度 (T_{d5}) 为 440 °C, 800 °C 下残炭率为 48.1%, 显示树脂具有较好的耐热性能。而苯基三苯乙炔基硅烷树脂和乙烯基三苯乙炔基硅烷树脂 800 °C 下残炭率在 80% 左右^[25], 表明 DTPES 单体中含有较多的烷烃链结构, 固化后的树脂热稳定性较好, 但烷烃链受热容易分解发生断链反应。虽然 PDTPE 的热稳

定性低于苯基和乙烯基芳炔树脂, 但单体的熔点 (71 °C) 低于乙烯基三苯乙炔基硅烷 (84 °C) 和苯基三苯乙炔基硅烷 (116 °C), 加工窗口的起始温度更低, 可以在更低的温度下作为复合材料基体使用^[26]。从 DTG 曲线 (图 6b) 可以看出, 随着升温速率的增加, 最大分解速率向高温方向移动, 从 475 °C 增加到 512 °C, 且热分解过程只有一个分解放热峰, 这可以解释为极限传热效应: 升温速率较低时, 样品需要更长的时间达到平衡温度; 升温速率较高时, 样品反应时间缩短, 热分解温度升高, 导致其最大分解速率向高温方向移动^[27]。

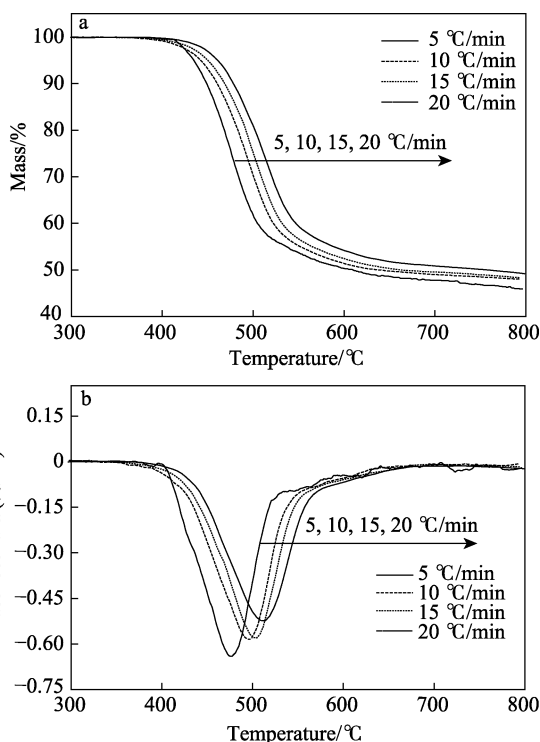


图 6 PDTPE 树脂不同升温速率下 TG (a)、DTG (b) 曲线
Fig. 6 TG(a) and DTG(b) curves of PDTPE at different heating rates

2.4 PDTPE 树脂热分解动力学分析

为了进一步探究 PDTPE 的热分解行为, 采用动力学方法计算树脂分解的动力学参数, 并推导热分解机理。

Kissinger 法^[28]为微分处理法, 该法避开了反应机理而采用每个升温速率下最大失重速率下的温度来计算活化能, 其微分方程如式 (1) 所示。

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

式中: β 为升温速率, °C/min; T_p 为 DTG 曲线的峰值温度, K; A 为指前因子, s⁻¹; E_a 为反应活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(K·mol)。

Ozawa 法^[29]利用不同升温速率下相同失重率来求解活化能, 同样不需要考虑反应机理而通过公式直接计算出物质的反应活化能, 方程如式(2)所示。

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right) - 0.4567 \frac{E_a}{RT} - 2.315 \quad (2)$$

式中: α 为失重率, %; T 为反应温度, K; $g(\alpha)$ 为积分机理函数; 其他参数物理意义同上, 但两种方法计算所得结果有一定偏差^[30]。其中, α 可通过式(3)进行定义。

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (3)$$

式中: w_0 为样品初始质量, mg; w_t 为 t 时刻质量, mg; w_∞ 为反应终止质量, mg。

借助 Kissinger 和 Ozawa 法, 并结合 TG-DTG 数据得到拟合曲线如图 7、8 所示。由 Kissinger 法(图 7) 计算得到树脂分解 E_a 为 182.76 kJ/mol, 指前因子 $\lg A$ 为 12.02。由 Ozawa 法(图 8) 计算得到转化率在 5%~80%内拟合曲线相关性较好, 数据见表 1。线性相关系数 r^2 在 0.9694 以上, 选择转化率在 5%~80%作为 PDTPEs 树脂主要分解阶段, 计算得到反应活化能平均值为 181.53 kJ/mol, 与 Kissinger 法相近。

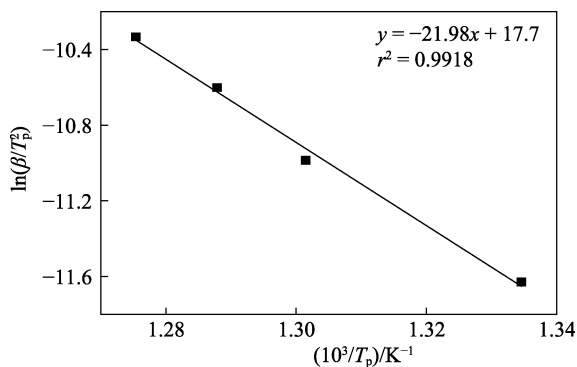


图 7 Kissinger 法 $\ln(\beta/T_p^2)-10^3/T_p$ 拟合线
Fig. 7 $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $10^3/T_p$ by Kissinger

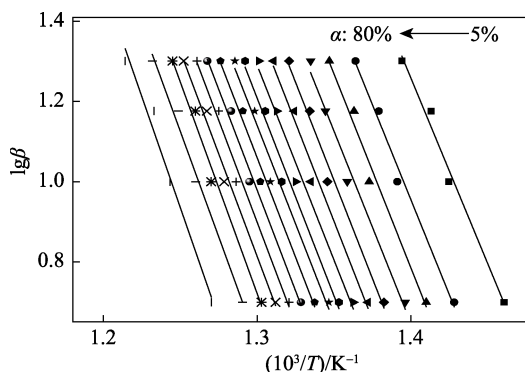


图 8 Ozawa 法 $\ln\beta-10^3/T$ 图
Fig. 8 $\ln\beta$ vs. $10^3/T$ by Ozawa

表 1 Ozawa 法计算 PDTPEs 热分解过程参数
Table 1 Characteristic parameters of thermal decomposition of PDTPEs by Ozawa

$\alpha/\%$	$E_a/(\text{kJ/mol})$	r^2	$\alpha/\%$	$E_a/(\text{kJ/mol})$	r^2
5	168.63	0.9805	50	180.80	0.9834
10	172.48	0.9843	55	183.02	0.9879
15	176.12	0.9747	60	185.27	0.9851
20	174.52	0.9779	65	186.27	0.9860
25	178.16	0.9800	70	192.17	0.9827
30	178.66	0.9757	75	191.73	0.9849
35	176.93	0.9780	80	201.33	0.9722
40	179.63	0.9749	Average	181.53	
45	178.76	0.9694			

2.4.1 模型拟合法

模型拟合法是借助微分函数 $f(\alpha)$ 和积分函数 $g(\alpha)$ 对树脂分解过程进行机理分析及机理函数推测的一种方法。通常对于同一机理函数, 要求微分法和积分法计算得到的 E_a 和 $\lg A$ 分别相近, 满足 $0 < E_a < 400$ kJ/mol, 并要求与 Kissinger 法计算得到的 $\lg A_k$ 比较, 满足 $|\lg A - \lg A_k|/\lg A_k \leq 0.2$; 与 Ozawa 法计算得到的活化能 E_{ao} 比较, 满足 $|(E_{ao} - E_a)/E_{ao}| \leq 0.1$, 而且相关系数均大于 0.97。筛选出满足此条件的机理函数一般认定为疑似机理函数^[31-32]。本文将 TG-DTG 实验数据中 T 、 α 、 da/dT 代入热分解的 47 种机理函数的 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 中^[20], 采用 Achar 微分法^[33] 和 Coast-Redfern 积分法^[34] 计算动力学参数 E_a 和 $\lg A$, 数据见表 2。根据计算结果筛选得到疑似机理函数为 26 号, 即 $f(\alpha) = \frac{2}{3}\alpha^{\frac{1}{2}}$ 和 $g(\alpha) = \alpha^{\frac{3}{2}}$ 。

2.4.2 非模型拟合法

为了进一步核实模型拟合法推导出的机理正确性, 采用非模型拟合法对模型拟合法求出的结果进行验证。将所得活化能与模型拟合法比较, 符合活化能相近的机理即为该树脂的分解机理^[28]。本文采用 Friedman^[35] 和 Vyazovkin-Weight (V-W) 法^[36] 对模型拟合法推算出的 26 号机理函数进行验证, 具体方程如式(4)和(5)所示。

$$\text{Friedman 法: } \ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[Af(\alpha)] \quad (4)$$

$$\text{V-W 法: } \ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中参数物理意义同上。

根据这 2 种动力学方程计算得到 $\ln(\beta \cdot da/dT)-1/T$ 和 $\ln(\beta/T^2)-1/T$ 拟合曲线, 如图 9 和 10 所示。通过计算得出不同转化率下对应的活化能如表 3 所示。

表 2 第 26 号机理计算所得参数值
Table 2 Parameters obtained by No.26 mechanism function

	$\beta/(\text{°C}/\text{min})$	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\lg A$	r^2	$ (E_{a0}-E_a)/E_{a0} $	$ (lgA-lgA_k)/lgA_k $
Achar	5	177.54	13.0197	0.9524	0.0220	0.0829
	10	178.63	13.4643	0.9041	0.0160	0.1199
	15	182.85	13.8444	0.9114	0.0073	0.1515
	20	178.89	13.9848	0.8950	0.0145	0.1632
Average		179.84	13.5783	0.9157	0.0151	0.1294
Coast-Redfern	5	172.32	10.7701	0.9398	0.0507	0.1042
	10	181.96	11.4206	0.9590	0.0024	0.0501
	15	183.03	11.5570	0.9599	0.0083	0.0387
	20	180.47	11.3536	0.9409	0.0058	0.0557
Average		179.45	11.2753	0.9499	0.0168	0.0622

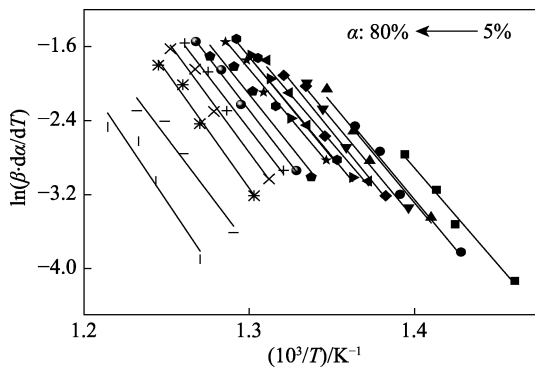


图 9 Friedman 法 $\ln(\beta \cdot da/dT)-10^3/T$ 图
Fig. 9 $\ln(\beta \cdot da/dT)$ vs. $10^3/T$ by Friedman

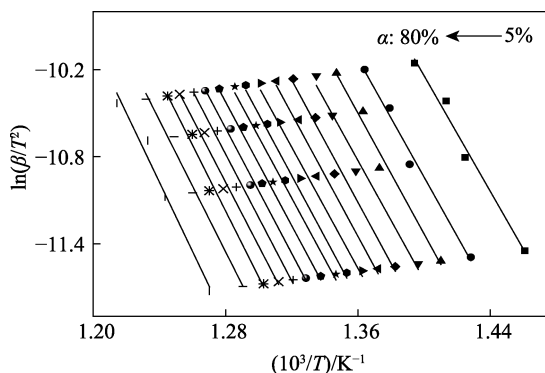


图 10 Vyazovkin-Weight 法 $\ln(\beta/T^2)-10^3/T$ 图
Fig. 10 $\ln(\beta/T^2)$ vs. $10^3/T$ by Vyazovkin-Weight

从图 9、10 和表 3 可以看出，通过非模型拟合 Friedman 和 Vyazovkin-Weight 法计算出 PDTPEs 树脂热分解过程的平均活化能分别为 187.53 和 178.33 kJ/mol，与上述其他 4 种方法计算得到的结果相差不大，证明第 26 号机理函数即为 PDTPEs 树脂热分解机理函数。将第 26 号机理函数代入到上述 6 种方法计算得到热分解活化能 E_a 和指前因子 $\lg A$ 如表 4 所示。

为了求解 PDTPEs 在非等温条件下转化率与温度关系方程，将动力学模型与 Arrhenius 的速率常数-温度关系式联立，可得动力学方程式 (6) [37]：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

表 3 Friedman 和 Vyazovkin-Weight 法计算得到的参数值
Table 3 Parameters obtained by Friedman and Vyazovkin-Weight methods

$\alpha/\%$	Friedman		Vyazovkin-Weight	
	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	r^2	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	r^2
5	171.76	0.9624	165.70	0.9559
10	178.86	0.9322	169.48	0.9645
15	178.64	0.9187	173.16	0.9434
20	178.69	0.9430	171.36	0.9504
25	182.97	0.8827	175.06	0.9549
30	173.36	0.9276	175.50	0.9454
35	178.39	0.9395	173.58	0.9504
40	180.95	0.8675	176.34	0.9436
45	176.86	0.9728	175.37	0.9314
50	185.74	0.9090	177.42	0.9624
55	192.84	0.9859	179.67	0.9724
60	192.66	0.9526	181.96	0.9663
65	201.93	0.9528	182.92	0.9683
70	209.06	0.9551	189.04	0.9610
75	196.33	0.8640	188.44	0.9657
80	221.45	0.8392	198.33	0.9376
Average	187.53	0.9249	178.33	0.9545

表 4 6 种动力学方法计算 PDTPEs 树脂热分解动力学参数
Table 4 Kinetics parameters obtained by six methods of PDTPEs

Methods	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\lg A$	A/s^{-1}
Kissinger	182.76	12.0227	1.05×10^{12}
Ozawa	181.53	10.5311	3.40×10^{10}
Achar	179.48	13.5783	3.79×10^{12}
Coast-redfern	179.45	11.2753	1.88×10^{11}
Friedman	187.53	11.7581	5.73×10^{11}
V-W	178.33	11.1811	1.52×10^{11}
Average	181.51	11.7244	9.65×10^{11}

根据表 4，将 PDTPEs 树脂热分解过程中反应活化能平均值 181.51 kJ/mol 及指前因子的平均值 $9.65 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 代入式 (6) 中，得到 PDTPEs 树脂热分解反应动力学方程：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{9.65 \times 10^{11}}{\beta} \exp\left(-\frac{181.51 \times 10^3}{RT}\right) \cdot \frac{2}{3} \alpha^{-\frac{1}{2}}$$

3 结论

(1) 以苯乙炔和十二烷基三氯硅烷为原料，通

过 Grignard 反应成功制备 DTPEs, 产物结构经 FTIR 和 NMR 确证, 该方法能够实现该系列单体在温和条件下的简易合成, 利于产品的工业化生产。

(2) 热重分析显示, PDTPEs 树脂在升温速率为 10 °C/min 下的 T_{d5} 分解温度为 440 °C, 800 °C 下树脂残炭率在 48.1%, 树脂具有较好的热稳定性, 能够满足高温材料树脂基体的使用要求, 有望成为耐高温复合材料用树脂基体。

(3) 通过 Kissinger、Ozawa、Achar、Cosat-Redfern、Friedman 和 Vyazovkin-Weight 法这 6 种热分解动力学方法求得树脂的热分解活化能 E_a 分别为 182.76、181.53、179.48、179.45、187.53 和 178.33 kJ/mol, 活化能相差不大; 指前因子分别为 1.05×10^{12} 、 3.40×10^{10} 、 3.79×10^{12} 、 1.88×10^{11} 、 5.73×10^{11} 和 $1.52 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, 分解过程符合第 26 号机理函数, 即随机成核和随后生长, 其微分式为: $f(\alpha) =$

$\frac{2}{3} \alpha^{-\frac{1}{2}}$; 积分式为: $g(\alpha) = \alpha^{\frac{3}{2}}$; 热分解动力学方程

为: $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{9.65 \times 10^{11}}{\beta} \exp\left(-\frac{181.51 \times 10^3}{RT}\right) \cdot \frac{2}{3} \alpha^{-\frac{1}{2}}$ 。通过

热分析动力学的分析显示, 树脂分解活化能较高, 形成的网络交联结构紧密, 树脂分解过程中显示随机性, 不是单一方向的断链反应。

参考文献:

- [1] Sastri S, Armistead J, Keller T. Cure kinetics of a multisubstituted acetylenic monomer[J]. *Polymer*, 1995, 36(7): 1449-1454.
- [2] Chen M, Liu C, Lin J. Correlation of cross-linked structures and properties in the characterization of dimethyl-diphenylethynyl-silane using DSC, TGA and Py-GC/MS analysis[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 112: 35-42.
- [3] Han M, Guo K, Wang F, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of thermosets based on the curing of an acetylene-terminated liquid-crystal and silicon-containing arylacetylene oligomer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(33): 45141-45151.
- [4] Itoh M, Inoue K, Iwata K, *et al.* A heat-resistant silicon-based polymer[J]. *Adv Mater*, 1997, 9(15): 1187-1190.
- [5] Chen H, Xin H, Lu J, *et al.* Synthesis and properties of poly(dimethylsilylene-ethynylene-phenoxyphenylene-ethynylene)[J]. *High Perform Polym*, 2016, 29(5): 1-7.
- [6] Bu X, Zhou Y, Huang F. The strengthening and toughening effects of a novel octa (propargylpropylsulfide) POSS (OPPSP) on silicon-containing arylacetylene (PSA) resin[J]. *Mater Lett*, 2016, 174: 21-23.
- [7] GuYuanbo (顾渊博), HuYanhong (扈艳红), Du Lei (杜磊), *et al.* Reinforcement and toughness of quartz fiber/siliconcontainingarylacetylene with heatresistantpolyetherimide macromolecular coupling agent[J]. *Chem J Chin U (高等学校化学学报)*, 2017, 38(9): 1670-1677.
- [8] Wrackmeyer B, Bayer S, Tok O, *et al.* Alkynylsilanes and alkynyl (vinyl) silanes. Synthesis, molecular structures and multinuclear magnetic resonance study[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2010, 65(6): 725-744.
- [9] Chen Qi (陈麒), Li Yang (李扬), Dai Zeliang (戴泽亮), *et al.* Synthesis and characterization of methyl-di (phenylethynyl) silane and its network polymer[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2005, 63(3): 254-258.
- [10] Tan D, Wu X, Wang Y, *et al.* Synthesis, characterization and curing behavior of propyl-tri (phenylethynyl) silane[J]. *Iran Polym J*, 2016, 25(8): 687-695.
- [11] Kim C, Jeong K, Jung I. Progress toward limiting generation of dendritic ethynylsilanes (PhC≡C)_n-Me_nSi (n= 0-2)[J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38(15): 2749-2759.
- [12] Zhou Q, Feng X, Ni L, *et al.* Novel heat resistant methyl-tri (phenylethynyl) silane resin: synthesis, characterization and thermal properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(3): 2488-2492.
- [13] Liu H, Harrod J. Copper (I) chloride-catalyzed cross-dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds: A new method for the copolymerization of silanes and alkynes[J]. *Can J Chem*, 1990, 68(7): 1100-1104.
- [14] Kownacki I, Orwat B, Marciniak B, *et al.* A new and efficient route for the synthesis of alkynyl functionalized silicon derivatives[J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(2): 548-550.
- [15] Iwasaki T, Shimizu R, Imanishi R, *et al.* Copper-catalyzed regioselective hydroalkylation of 1, 3-dienes with alkyl fluorides and grignard reagents[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(34): 9347-9350.
- [16] Chen Mingfeng (陈明锋), Zhou Quan (周权), Ni Lizhong (倪礼忠), *et al.* Synthesis and fluorescence properties of conjugated monomers containing phenylacetylene[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2013, 29(12): 1-4.
- [17] Tan D, Wang Y, Li Z, *et al.* Synthesis and cure kinetics of diphenyl (diphenylethynyl)silane monomer[J]. *Res Chem Intermed*, 2013, 39(7): 3427-3440.
- [18] Tan D, Wu X, Wang Y, *et al.* Synthesis, characterization and curing behavior of methyl-tri (phenylethynyl)silane[J]. *Res Chem Intermed*, 2016, 42(5): 4669-4681.
- [19] Zhou Q, Feng X, Ni L, *et al.* Thermal characteristics and pyrolysis of methyl-di (phenylethynyl) silane resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(1): 605-610.
- [20] Hu Rongzu (胡荣祖), Gao Shengli (高胜利), Zhao Fengqi (赵凤起). *Thermal analysis kinetics[M]*. Beijing: Beijing Science Press (北京科学出版社), 2008: 151-159.
- [21] Guo K, Li Y, Zhu Y, *et al.* Thermal curing and degradation behavior of silicon-containing arylacetylene resins[J]. *Polym Degrad Stab*, 2016, 131: 98-105.
- [22] Ratio J, Dynes P, Hammeresh C. The synthesis and thermal polymerization of 4, 4'- diethynylphenylether[J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 1980, 18(3): 1035-1046.
- [23] Wu Xiaole (吴小乐). Synthesis, cure kinetics and properties of triphenylethynylsilane[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology (安徽理工大学), 2016.
- [24] Xu Yuan (徐远). Synthesis, kinetics and property of arylalkynylsilane resin[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology (安徽理工大学), 2017.
- [25] Tan Dexin (谭德新). Preparations, structures and properties of triphenylethynylsilanes and their SiC/C (TiN/C) composite woodceramics[D]. Hefei: Hefei University of Technology (合肥工业大学), 2011.
- [26] Tan D, Shi T, Li Z. Synthesis, characterization and non-isothermal curing kinetics of two silicon-containing arylacetylenic monomers[J]. *Res Chem Intermed*, 2011, 37(8): 831-845.
- [27] Naktiyok J, Bayrakceken H, Özer A, *et al.* Kinetics of thermal decomposition of phospholipids obtained from phosphate rock[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 116(4): 158-164.
- [28] Kissinger H. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [29] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881-1886.
- [30] Vlase T, Vlase G, Birta N, *et al.* Comparative results of kinetic data obtained with different methods for complex decomposition steps[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2007, 88(3): 631-635.
- [31] Ren Y, Cheng B, Zhang J, *et al.* Thermal degradation kinetics of N, N'-di (diethoxythiophosphoryl)-1, 4-phenylenediamine[J]. *Chem Res Chinese U*, 2008, 24(5): 628-631.
- [32] Vyazovkin S, Wight C. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. *Thermochim Acta*, 1999, 340/341: 53-68.
- [33] Díaz-Celorio E, Franco L, Márquez Y, *et al.* Thermal degradation studies on homopolymers and copolymers based on trimethylene carbonate and glycolide units[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528: 23-31.
- [34] Gao J, Tang Q, Chen X. Decomposition kinetics and process experiments on dolomite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(23): 3194-3196.
- [35] Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry[J]. *J Polym Sci Part C: Polym Symp*, 1964, 6(1): 183-195.
- [36] Vyazovkin E. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature[J]. *J Comput Chem*, 1997, 18: 393-402.
- [37] Zhang Laying (张腊莹), Zhu Xinhua (朱欣华), Qing Hui (卿辉), *et al.* Thermal behavior and non-isothermal decomposition kinetics of 3, 4-bis (3', 5'-dinitrophenyl-1'-vl) furoxan[J]. *Journal of Solid Rocket Technology (固体火箭技术)*, 2011, 34(5): 623-627.