

氯丙基三苯乙炔基硅烷的制备及其固化分析

谭德新 梁家仪 宁明月 余素颖 张佩琪 王艳丽*

(岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

摘 要 以苯乙炔、镁条、氯丙基三氯硅烷和溴乙烷为原料,通过 Grignard 反应成功制备氯丙基三苯乙炔基硅烷(CPTPES)单体。利用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)对单体进行结构表征;通过差示扫描量热仪(DSC)确定单体的固化工艺,采用 Kissinger 法、Ozawa 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法探究单体的固化特性,并预测固化反应机理。实验结果表明:CPTPES 的熔点为 75°C ,反应活化能 E_a 为 146.75kJ/mol ,指前因子 $\ln A$ 为 26.33,反应级数 m 为 0.47, n 为 1.61,固化机理与自催化反应机理相符。

关键词 苯乙炔,氯丙基三氯硅烷,Grignard 反应,氯丙基三苯乙炔基硅烷,固化动力学,固化机理

中图分类号 TQ324.21

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0191-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.044

Preparation and curing kinetics analysis of CPTPES

Tan Dexin Liang Jiayi Ning Mingyue Yu Suying Zhang Peiqi Wang Yanli

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

Abstract Chloropropyl(triphenylethynyl)silane (CPTPES) monomer was synthesized via Grignard reaction of phenylacetylene, magnesium, chloropropyltrichlorosilane and ethylbromide. Its chemical structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). Its curing process was obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and the curing kinetic parameters were discussed by four well-known kinetic methods, i. e., Kissinger, Ozawa, Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods. Results shown that the melting was 75°C , the reaction activation energy E_a was 146.75kJ/mol , the pre-exponential factor $\ln A$ was 26.33 and the reaction order m and n were 0.47 and 1.61 respectively. The curing mechanism was in accordance with autocatalytic reaction.

Key words phenylacetylene, chloropropyltrichlorosilane, Grignard reaction, chloropropyl (triphenylethynyl) silane, curing kinetics, curing mechanism

含硅芳炔树脂是芳炔类单体或预聚物通过自身热聚合固化形成的高度交联三维网状结构聚合物,具有耐高温、耐辐射、热解残炭率高等特性,受到科研工作者广泛关注^[1-4]。关于含硅芳炔单体的合成已有诸多报道,一类是传统的 Grignard 反应或丁基锂反应^[5-8],一类是较为复杂的催化脱氢偶合反应。如 Liu 等^[9]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^[10]用($[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]/\text{NEt}(i\text{-Pr})_2$)催化剂催化三取代硅烷和多种端芳基炔,实验结果表明具有较好的收率。其中丁基锂反应或脱氢偶合反应都要求严格的无水无氧条件,且原料十分昂贵,因此仅限于实验室研究。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^[11],通

过 Grignard 反应已成功制备出含硅芳炔单体^[12-15],而氯丙基三苯乙炔基硅烷(CPTPES)单体的合成目前还未见报道。

本研究以氯丙基三氯硅烷、苯乙炔为原料,通过 Grignard 反应成功制备 CPTPES 单体,并采用动态差示扫描量热法对单体的固化特性进行了讨论,推测其固化反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯丙基三氯硅烷,上海吉来德有限公司;镁条,成都科龙化工试剂厂;溴乙烷,德州润昕实验仪器有限公司;苯乙炔,山东淄博汉王科技有限公司;盐酸、甲苯、四氢呋喃,国药集团化学试剂有限公司。实验

基金项目:广东省自然科学基金(2017A030307028);岭南师范学院校级基金(ZL1822,ZL1604);广东省科技创新战略专项基金(2018A01005)

作者简介:谭德新(1977-),男,博士,副教授,从事功能高分子材料研究工作。

联系人:王艳丽(1978-),女,博士,教授,研究方向为聚合物基纳米复合材料。

用试剂均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 380 型), 美国 Nicolet 公司; 核磁共振氢谱仪 [$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, Avance AV-400 型, 氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标]; 德国 Bruker 公司; 核磁共振碳谱仪 [$^{13}\text{C-NMR}$, 100.61MHz, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标]; 德国 Bruker 公司; 差示扫描量热仪 (DSC, Q2000 型), 美国 TA 公司。

1.2 单体 CPTPES 的合成

单体 CPTPES 的合成方法见参考文献[6]。在高纯氮气氛围下, 将镁条、四氢呋喃、碘和搅拌子加入到三口烧瓶中。通过恒压滴液漏斗缓慢滴加溴乙烷/四氢呋喃混合液, 温度控制在 $25\sim 40^\circ\text{C}$, 回流 3h 冷却后继续滴加苯乙炔/四氢呋喃混合液, 回流 3h 后在冰水浴下滴加氯丙基三氯硅烷/四氢呋喃混合液, 回流 3h。冷却后加入 HCl 稀溶液, 无气泡产生后加入甲苯进行萃取, 通过洗涤、分液、干燥、减压蒸馏后得到黄色油状粗产物, 无水乙醇重结晶后得到 CPTPES 白色粉末, 合成产率为 62.5%, 单体 CPTPES 固化后得到聚氯丙基三苯乙炔基硅烷 (PCPTPES) 树脂。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析单体 CPTPES 的物相结构; 采用核磁共振氢谱仪、核磁共振碳谱仪对单体 CPTPES 结构进行表征; 采用差示扫描量热仪分析单体的热分解行为, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $25^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛, 流速为 $20\text{mL}/\text{min}$, 升温范围室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构分析

2.1.1 CPTPES、PCPTPES 树脂的 FT-IR 分析

单体 CPTPES、PCPTPES 树脂的 FT-IR 谱图见图 1。由单体 CPTPES 的 FT-IR 谱图可以看出: 3060cm^{-1} 处为苯环的 C—H 伸缩振动吸收峰; 2956cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 处为氯丙基上 C—H 的伸缩振动峰; 2161cm^{-1} 处强而尖锐的峰为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰; 1637cm^{-1} 、 1488cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动峰; 758cm^{-1} 处为 Si—C 的伸缩振动峰; 3441cm^{-1} 处为单体 CPTPES 中水分子的吸收峰。由 PCPTPES 树脂的 FT-IR 谱图可以看出: 2161cm^{-1} 处吸收峰完全消失, 表明炔键全部参与反应; 而在 3061cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处吸收峰有所增强, 为聚合后形成的苯环双键的特征吸收峰, 表明热聚合过程中三键可能发

生环三聚或 D-A 反应形成双键。

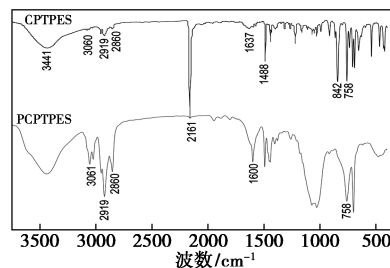


图 1 单体 CPTPES、PCPTPES 树脂的 FT-IR 谱图

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

单体 CPTPES 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。由图可知, 苯环上氢的化学位移在 $7.38\sim 7.59$ 之间变化, 氯丙基上氢的化学位移在 $1.28\sim 3.75$ 之间变化。与炔基相连的苯环邻位氢 (m, 6H, $\text{PhH}-\text{C}\equiv\text{C}$)、苯环间位氢、对位氢 (m, 9H, PhH) 对应的峰面积比, 与硅相连的亚甲基上的氢 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)、与氯原子相连的亚甲基上的氢 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$)、氯丙基其余氢 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$) 对应的峰面积比为 6:9:2:2:2。这与单体 CPTPES 中 5 种氢的个数相同, 初步证明合成产物为目标产物。

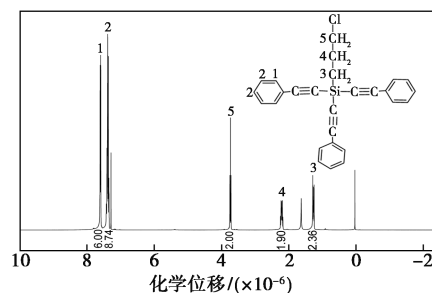


图 2 单体 CPTPES 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.1.3 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析

单体 CPTPES 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图见图 3。由图可知: 苯环上碳原子的化学位移位于 $122.1\sim 132.4$ 处, 与苯环相连的乙炔基碳原子 ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$) 的化学位移位于 106.5 处; 与硅相连的乙炔基碳原子 ($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$) 的化学位移位于 87.5 处; 化学位移 $14.6\sim$

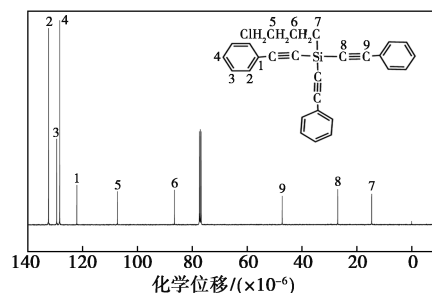


图 3 单体 CPTPES 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

47.2 处的峰对应与硅相连的氯丙基上碳原子($\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$)。 ^{13}C -NMR 分析证明,合成的产物为 CPTPES。

2.2 单体 CPTPES 固化反应研究

图 4 为不同升温速率条件下单体 CPTPES 的 DSC 曲线图。由图可知,单体 CPTPES 的熔点(T_m)为 75°C ,随着升温速率的提高,固化反应的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_f)均向着高温方向移动,相应的固化时间(C_t)逐渐缩短,

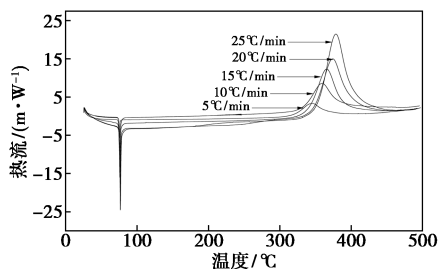


图 4 不同升温速率条件下单体 CPTPES 的 DSC 曲线图

由 13.4min 缩短到 4.84min。

固化温度和固化时间等工艺条件对热固性树脂的加工具有重要意义。以外推法确定热固性树脂工艺条件为常用方法,即温度(T)和升温速率(β)之间存在线性关系。采用外推法通过线性拟合可推导出升温速率 $\beta=0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的温度,即静态固化工艺温度。不同升温速率条件下单体 CPTPES 的 T - β 关系曲线图见图 5,单体 CPTPES 的固化反应参数见表 1。

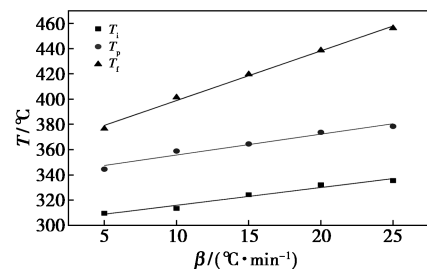


图 5 不同升温速率下单体 CPTPES 的 T - β 关系曲线图

表 1 不同升温速率条件下单体 CPTPES 的固化反应参数

项目	$\beta/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$						线性拟合方程	R^2
	0	5	10	15	20	25		
$T_i/^\circ\text{C}$	301	309.58	313.39	324.23	332.19	335.45	$y=301.8+1.410x$	0.9589
$T_p/^\circ\text{C}$	339	344.51	358.91	364.53	373.75	378.46	$y=339.2+1.654x$	0.9510
$T_f/^\circ\text{C}$	360	376.63	401.47	419.77	438.81	456.37	$y=359.5+3.936x$	0.9940
C_t/min		13.41	8.81	6.37	5.33	4.84		
$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		188.2	198.9	157.7	173.8	171.9		

注: ΔH 为反应焓; R 为相关系数。

从表 1 可以看出,当升温速率 $\beta=0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,单体 CPTPES 的 T_i 、 T_p 和 T_f 分别为 301°C 、 339°C 和 360°C ,因此在氮气保护下,通过真空管式炉在程序控温下完成单体固化反应,反应条件如下: 301°C 固化 1h, 339°C 固化 2h, 360°C 固化 1h。单体 CPTPES 固化后得到 PCPTPES 树脂。研究表明,快键环化反应的反应热为 $189\text{kJ}/\text{mol}$ ^[16],而单体 CPTPES 的固化反应热为 $178.1\text{kJ}/\text{mol}$,与环化反应聚合热相近,表明快键在热聚合过程中发生环化反应。

2.3 单体 CPTPES 的非等温固化动力学研究

Kissinger 法是利用热失重速率(DTG)曲线峰值温度与升温速率的关系进行动力学参数计算^[16], Kissinger 方程见式(1); Ozawa 法^[17]为等转化率法,其方程见式(2)。

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

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - 1.052\left(\frac{E_a}{RT}\right) - \ln f(\alpha) - 5.331 \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$; T_p 为峰值温度, K; R 为摩尔气体常数,取 $8.314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; α 为固化度, %; $f(\alpha)$ 为固化机理函数; A 为指前因子, s^{-1} ; T 为反应温度, K。

根据式(1),以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 T_p 作图,得到 $\ln(\beta/T_p^2)$ - T_p 关系曲线图(见图 6),由斜率求得单体 CPTPES 的反应活化能为 $148.31\text{kJ}/\text{mol}$ 。根据式

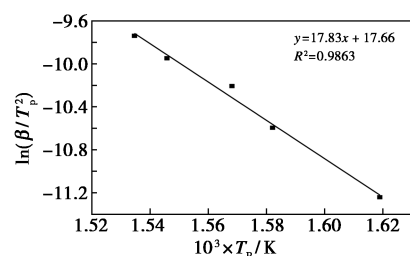
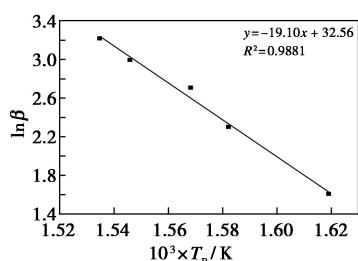


图 6 采用 Kissinger 法得到的 $\ln(\beta/T_p^2)$ - T_p 关系曲线图

图 7 采用 Ozawa 法得到的 $\ln\beta$ - T 关系曲线图

(2) 以 $\ln\beta$ 对 T 作图, 得到 $\ln\beta$ - T 关系曲线图 (见图 7), 由斜率求得单体 CPTPES 的反应活化能为 150.95 kJ/mol。

Flynn-Wall-Ozawa 法^[18] 是假设固化过程中反应活化能及指前因子均是固化度函数的一种等转化率法, 其方程见式(3):

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 1.052\left(\frac{E_a}{RT}\right) - 5.331 \quad (3)$$

式中, $g(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

根据式(3)得到 $\ln\beta$ - $1/T$ 关系曲线图 (见图 8)。根据 Flynn-Wall-Ozawa 法计算得到的热分解动力学参数见表 2。从表中可以看出, 固化度 α 为 15%~80% 时, 线性拟合的相关系数 $R^2 \geq 0.9550$, 说明相关性较好。通过计算得到固化度 α 为 15%~80%

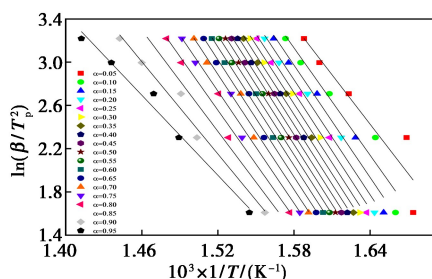
图 8 采用 Flynn-Wall-Ozawa 法得到的 $\ln\beta$ - $1/T$ 关系曲线图

表 2 根据 Flynn-Wall-Ozawa 法计算得到的热分解动力学参数

$\alpha/\%$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$\alpha/\%$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
5	120.16	0.8425	55	144.88	0.9873
10	130.57	0.9193	60	138.00	0.9849
15	136.65	0.9550	65	142.49	0.9812
20	139.94	0.9728	70	140.03	0.9760
25	142.13	0.9819	75	136.32	0.9705
30	143.49	0.9865	80	130.84	0.9668
35	144.33	0.9889	85	123.28	0.9688
40	144.99	0.9898	90	112.42	0.9762
45	145.33	0.9898	95	97.50	0.9810
50	145.33	0.9890			

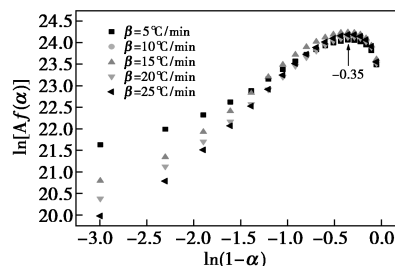
时, 单体 CPTPES 的平均活化能为 140.98 kJ/mol, 与 Kissinger 法 (148.31 kJ/mol) 和 Ozawa 法 (150.95 kJ/mol) 计算得出的平均活化能接近。

2.4 固化反应动力学模型

热固性树脂的固化机理通常有 2 种: n 级反应和自催化反应^[19]。本研究采用 Friedman 法检测固化机理^[20], Friedman 表达式如下:

$$\ln[Af(\alpha)] = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (4)$$

式中, n 为反应级数, 若 $\ln[Af(\alpha)]$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 作图成线性关系, 则固化机理符合 n 级反应; 如果 $\ln[Af(\alpha)]$ 与 $\ln(1-\alpha)$ 作图在 -0.51 和 -0.22 之间出现最大值 (即 α 在 $0.2\sim 0.4$), 则固化机理属于自催化反应^[21]。单体 CPTPES 在不同升温速率条件下的 $\ln[Af(\alpha)]$ - $\ln(1-\alpha)$ 关系曲线见图 9。由图可知, $\ln[Af(\alpha)]$ 在 -0.35 处出现最大值, 即 CPTPES 的固化机理为自催化反应机理。通常认为空气中的氧在高温下形成过氧化物或氢过氧化物自由基引发反应, 反应放热会加速反应进行^[22]。

图 9 单体 CPTPES 在不同升温速率条件下的 $\ln[Af(\alpha)]$ - $\ln(1-\alpha)$ 关系曲线图

当单体 CPTPES 固化反应过程符合自催化反应机理时, 由式(5)和式(6)推导出单体 CPTPES 的固化动力学公式 [见式(7)]:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m \quad (5)$$

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E_a}{RT} = m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) + \ln A \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{\ln A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \alpha^m \quad (7)$$

式中, m, n 均为反应级数。

式(6)中以 $\ln\alpha$ 和 $\ln(1-\alpha)$ 为自变量, $\ln[d\alpha/dt] + E_a/(RT)$ 为因变量, 通过多重线性回归方程得到单体 CPTPES 的固化动力学参数 (见表 3)。

将表 3 中 n, m 和 $\ln A$ 的平均值代入式(6), 对 Kissinger 法 (148.31 kJ/mol)、Ozawa 法 (150.95 kJ/mol) 和 Flynn-Wall-Ozawa 法 (140.98 kJ/mol) 求得的活化能取平均值, 得到单体固化反应的平均活化能为 146.75 kJ/mol, 进而求得单体 CPTPES

表 3 根据 Friedman 法得到的单体 CPTPES 固化动力学参数

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln A$	n	m
5	26.03	1.20	0.36
10	25.75	1.28	0.27
15	26.68	1.76	0.58
20	26.47	1.80	0.53
25	26.74	2.02	0.62

注: $\ln A$ 平均值为 26.33; n 平均值为 1.61; m 平均值为 0.47。

的固化反应动力学模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{26.33} \exp\left(-\frac{146.75 \times 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{1.61} \alpha^{0.47}$$

3 结论

(1) 以溴乙烷、镁条、氯丙基三氯硅烷、苯乙炔为原料, 通过 Grignard 反应成功制备出单体 CPTPES, FT-IR、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 分析表明, 成功合成目标产物。

(2) 采用动力学分析方法 Kissinger、Ozawa 和 Flynn-Wall-Ozawa 法计算出单体 CPTPES 的固化反应平均活化能为 146.75 kJ/mol。通过 Friedman 法研究单体的固化机理, 研究表明单体 CPTPES 的固化机理与自催化反应机理相符, 结合多重线性回归方程得出 CPTPES 的固化反应动力学模型为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{26.33} \exp\left(-\frac{146.75 \times 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{1.61} \alpha^{0.47}。$$

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] Itoh M, Inoue K, Iwata K, et al. A heat-resistant silicon-based polymer[J]. *Adv Mater*, 1997, 9(15): 1187-1190.
- [3] Bu X, Zhou Y, Huang F. The strengthening and toughening effects of a novel octa(propargylpropylsulfide) POSS (OPP-SP) on silicon-containing arylacetylene (PSA) resin[J]. *Mater Lett*, 2016, 174: 21-23.
- [4] Han M, Guo K, Wang F, et al. Synthesis, characterization, and properties of thermosets based on the cocuring of an acetylene-terminated liquid-crystal and silicon-containing arylacetylene oligomer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(33): 45141-45151.
- [5] 陈麒, 李扬, 戴泽亮, 等. 甲基二苯乙炔基硅烷及其网络聚合物的合成与表征[J]. *化学学报*, 2005, 63(3): 254-258.
- [6] Tan Dexin, Wu Xiaole, Wang Yanli, et al. Synthesis, characterization and curing behavior of propyl-tri(phenylethynyl) silane[J]. *Iran Polym J*, 2016, 25(8): 687-695.
- [7] Kim C, Jeong K, Jung I. Progress toward limiting generation of dendritic ethynylsilanes ($\text{PhC}\equiv\text{C}$) $_{4-n}\text{Me}_n\text{Si}$ ($n=0-2$) [J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38(15): 2749-2759.
- [8] Zhou Quan, Feng Xia, Ni Lizhong, 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 陈明锋, 周权, 倪礼忠, 等. 含苯乙炔基共轭单体的合成及荧光性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(12): 1-4.
- [13] Tan Dexin, Wang Yanli, Li Zi, et al. Synthesis and cure kinetics of diphenyl(diphenylethynyl) silane monomer[J]. *Research on Chemical Intermediat*, 2013, 39(7): 3427-3440.
- [14] Tan Dexin, Wu Xiaole, Wang Yanli, et al. Synthesis, characterization and curing behavior of methyl-tri(phenylethynyl) silane[J]. *Research on Chemical Intermediat*, 2016, 42(5): 4669-4681.
- [15] Zhou Quan, Feng Xia, Ni Lizhong, et al. Thermal characteristics and pyrolysis of methyl-di(phenylethynyl) silane resin [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(1): 605-610.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-159.
- [19] Jubsilp C, Punson K, Takeichi T, et al. Curing kinetics of benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry [J]. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(6): 918-924.
- [20] 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.
- [21] Hatsuo Ishida, Tarek Agag. Handbook of benzoxazine resins [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 167-168.
- [22] 周权, 耐高温苯乙炔硅烷及苯乙炔封端聚(甲基硅烷碳硼烷)的合成、表征及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2006.

收稿日期: 2018-12-12

修回日期: 2020-03-17