

乙烯基苯基倍半硅氧烷的制备及热分解动力学研究

刘 涛, 马凤国*

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛 266042)

摘要: 利用水解-缩合法, 以苯基三甲氧基硅烷、乙烯基单封头为原料制得乙烯基苯基倍半硅氧烷。采用 ^1H NMR、FTIR 分析了倍半硅氧烷的结构。以热失重分析 (TGA) 为手段, 研究了乙烯基苯基倍半硅氧烷在氮气气氛中的热分解动力学; 利用 Kissinger 方程、Flynn-Wall-Ozawa 方程对乙烯基苯基倍半硅氧烷进行了热分解动力学研究, 得到了乙烯基苯基倍半硅氧烷的热分解活化能 E 和指前因子 A ; 将 15 种热分解机理函数分别代入 4 种动力学方程中研究了该乙烯基苯基倍半硅氧烷的热分解机理。研究表明: 制得的乙烯基苯基倍半硅氧烷中乙烯基质量分数为 2.01%, 乙烯基苯基倍半硅氧烷在氮气气氛中热分解活化能 $E = 237.62 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A = 2.90 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 最概然热分解机理为 $f(\alpha) = 1/4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-3}$, 热分解动力学方程为: $\frac{d\alpha}{dt} = 7.25 \times 10^{13} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-3} \exp(-2.85 \times 10^4/T)$ 。

关键词: 乙烯基, 苯基, 倍半硅氧烷, 热分解动力学, 活化能

中图分类号: TQ264.1⁺4 **文献标识码:** A doi:10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.003

发光二极管 (LED) 是一种能够将电能转化为光能的半导体^[1], 功率型 LED 消耗的电能仅是传统光源的 $1/10^{[2-3]}$, 具有节能、环保、体积小、轻便、寿命长等优点^[4]。从蓝光 LED 到随后的白光 LED, LED 作为固态光源发展迅速^[5-7], 近几年 LED 被广泛应用于液晶显示屏背光源、大面积图文显示、汽车照明、建筑照明、家庭普通照明、交通信号灯等领域^[8-12]。

双酚 A 型环氧树脂具有透光率高、力学性能好、耐腐蚀、成本低、操作简便等优点, 在过去的 30 多年中 90% 的 LED 均采用双酚 A 型环氧树脂进行封装^[13], 但它在固化后交联密度高, 内应力大、耐冲击性变差, 在短波辐射及热作用下容易产生黄变的现象, 并且在大电流下散热不良, 加速器件光衰, 导致器件失效, 所以无法满足新型功率型 LED 对封装材料的要求^[14-16]。有机硅材料具有折射率高、透光率好、热稳定性好、耐紫外光性强、内应力小、吸湿性低等优点, 在高温下能够长时间工作, 不易发生黄变。封装材料除了要求具有高折射率、透光率及耐紫外线辐射等性能以外, 还要求材料必须具备一定

的基本力学性能, 因此各种形态的液体硅橡胶都需要加入填料进行补强才具有实用价值^[17], 硅橡胶的主要补强填料为各种白炭黑, 且补强效果明显。用气相法白炭黑补强 LED 封装胶, 能显著提高硅橡胶的物理机械性能^[18], 但是气相法白炭黑与有机硅封装材料的折射率相差较大, 气相法白炭黑的加入会降低 LED 封装材料的透光率, 并且气相法白炭黑混炼困难、粉尘大、容易团聚, 导致加工困难。针对无机填料补强 LED 封装材料出现的种种弊端, 科研工作者着手开发了一系列有机倍半硅氧烷来补强 LED 封装胶。李豫等人采用正硅酸乙酯法制得乙烯基 MQ 倍半硅氧烷, 并用其来补强 LED 封装胶, 补强后的封装胶的硬度和黏度可调性较好, 但是拉伸伸长率和拉伸强度不够理想^[19]。陈维等人同样用正硅酸乙酯法制得了一种甲基乙烯基 MQ 倍半硅氧烷, MQ 倍半硅氧烷能够与乙烯基硅油互溶, 透

收稿日期: 2014-03-29。

作者简介: 刘涛 (1987—), 男, 硕士生, 主要从事有机硅合成研究。

* 联系人, E-mail: fgma@qust.edu.cn。

明性优良,补强效果较好,但MQ倍半硅氧烷折射率不高,易导致LED取光效率降低^[20]。针对上述补强材料存在的不足,本课题组开发制备了一种新型LED封装补强用乙烯基苯基倍半硅氧烷,利用FTIR和¹H NMR分析了乙烯基苯基倍半硅氧烷的结构及质量分数,利用TG-IR研究了乙烯基苯基倍半硅氧烷的热分解产物,采用TGA方法研究了该倍半硅氧烷的非等温热分解过程,采用Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa法对倍半硅氧烷在非等温条件下的热分解数据进行分析,求得其热分解反应活化能及指前因子,并推测得到了倍半硅氧烷的最概热分解机理及动力学方程。

1 实验

1.1 主要原料

苯基三甲氧基硅烷(PTMS):工业品,仙桃市格瑞化学工业有限公司;二甲基乙烯基乙氧基硅烷(乙烯基单封头):工业品,青岛九盛化工科技有限公司;异丙醇:AR,莱阳经济技术开发区精细化工厂;浓盐酸:AR,烟台三和化学试剂有限公司。

1.2 乙烯基苯基倍半硅氧烷的制备

称取苯基三甲氧基硅烷和乙烯基单封头预先混合组成油相、称取异丙醇、去离子水和浓盐酸组成水相,加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的250 mL四口圆底烧瓶中,通氮气保护,搅拌下油浴升温到75℃,反应10 h,静置将上层酸水倒出,加入100 mL去离子水,在60℃搅拌下水洗至中性,将水洗至中性的倍半硅氧烷倒入培养皿中,在100℃/-0.1 MPa下,真空干燥10 h,即得乙烯基苯基倍半硅氧烷。

1.3 性能测试与表征

红外分析:采用BRUKER公司的TENSOR 27傅里叶红外光谱分析仪分析(KBr压片法);¹H NMR:采用BRUKER公司的AV500核磁共振氢谱仪测试,溶剂为氘代氯仿;热失重分析:采用ETTLE TOLEDO公司的TGA/DSC 1热失重TGA/DSC同步热分析仪测试,升温速率分别为5、10、15、20及30 K/min,氮气氛围,气体

流速为60 mL/min,升温范围25~900℃,样品质量3~5 mg。

2 结果和讨论

2.1 红外分析

图1为乙烯基苯基倍半硅氧烷的红外光谱。

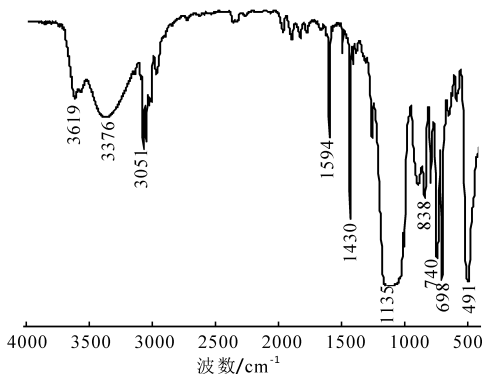


图1 乙烯基苯基倍半硅氧烷红外光谱图

图1中,产物在3 200~3 620 cm⁻¹和830~930 cm⁻¹区域内吸收峰为Si—OH的特征吸收峰,表明生成的乙烯基苯基倍半硅氧烷上有端基Si—OH;1 000~1 200 cm⁻¹处出现较宽的单峰,为Si—O—Si结构的特征吸收峰;732 cm⁻¹、696 cm⁻¹和499 cm⁻¹出现强窄吸收峰,是Si—Ph的吸收峰;Si—Vi上的C=C剪式振动在1 430 cm⁻¹处出现尖锐吸收峰;2 969 cm⁻¹处吸收峰为Si—CH₃上C—H不对称伸缩振动吸收峰;3 051 cm⁻¹处宽吸收峰为苯环上的C—H和乙烯基上的C—H吸收峰。由红外分析可知,制备得到的乙烯基苯基倍半硅氧烷结构中含有乙烯基基团及残留的Si—OH。

1.2 核磁共振分析

Si—Me的化学位移与一般有机化合物差别比较大,可以通过化学位移 $\delta=0$ 附近是否出峰及峰值强弱对甲基硅氧烷进行定性和定量分析,在Si—R(R为C ≥ 2 的烷基)中,对Si为 α 位的氢核Si—CH,其中 $\delta=0.5\sim 1.5$;而 β 位以上的氢核,化学位移值与一般的有机化合物一样,Si—H在 $\delta=4\sim 5$ 位移处出峰,Si—Ph与一般芳香族化合物类似,在 $\delta=7\sim 8$ 位移处出峰,Si—OH受溶剂及其它组分的影响,会有一些位移。

采用氕代氯仿为溶剂，测试了乙烯基苯基倍半硅氧烷的氢核磁共振氢谱，结果如图2所示。

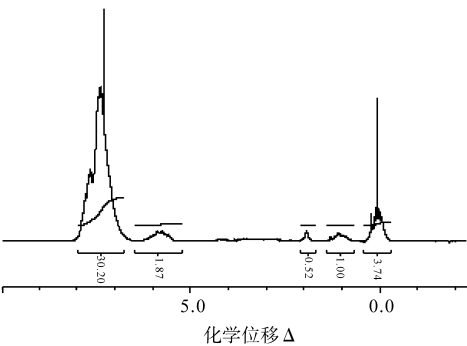


图2 乙烯基苯基倍半硅氧烷的¹H NMR谱

由图2可见，在化学位移 $\delta=0.3\sim0.3$ 、 $1.2\sim0.8$ 处的峰为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_3^1\text{H}$ 的信号峰， $\delta=1.95\sim1.9$ 处为 $\text{Si}-\text{OH}$ 上 ^1H 的信号峰， $\delta=6.3\sim5.6$ 处为 $\text{Si}-\text{Vi}$ 上 ^1H 的信号峰， $\delta=7.9\sim7.0$ 处为苯环上 ^1H 的信号峰。

通过¹H NMR可以直接测定出倍半硅氧烷中各基团中的质子数之比进而可求得各基团组成之比^[21]。根据核磁共振积分面积，求得乙烯基苯基倍半硅氧烷的乙烯基质量分数为2.01%。

2.3 热分解动力学分析

2.3.1 动力学分析

乙烯基苯基倍半硅氧烷在氮气气氛中不同升温速率（5、10、15、20、30 K/min）下的热失重曲线（TGA曲线）、微分热重曲线（DTG曲线）如图3和图4所示。

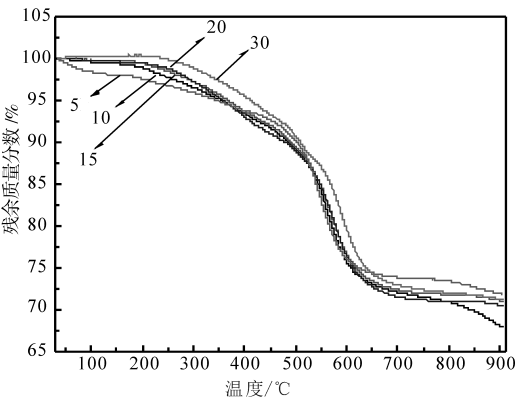


图3 乙烯基苯基倍半硅氧烷的TGA曲线

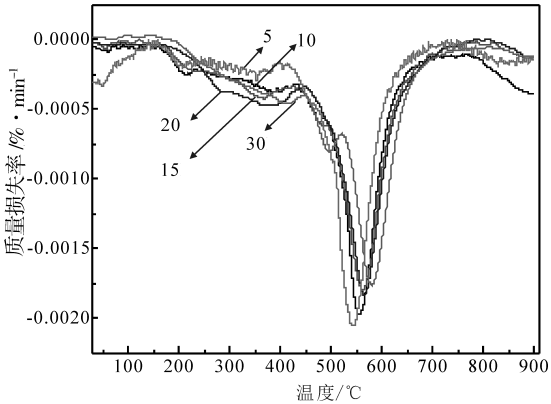


图4 乙烯基苯基倍半硅氧烷的DTG曲线

固体物质热分解反应的动力学方程通常用式1表示^[22]。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp(-E/RT)f(\alpha) \tag{1}$$

在线性升温速率下，即 $\beta = dT/dt$ ，则式1可转化成如式2所示的非均相非等温动力学方程^[23]。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{1}{\beta} \right) = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)f(\alpha) \tag{2}$$

式中， α 为 t 时物质已反应的分率，%； β 为线性升温速率，K/min； A 为表观指前因子， s^{-1} ； E 为反应活化能，J/mol； R 为普适气体常数， $8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ； $f(\alpha)$ 为机理函数的微分形式。

可以通过热分解动力学描述某一个反应方程（式1和式2）中的活化能 E 、指前因子 A 以及模型函数 $f(\alpha)$ 。在理论上，对于同一个热分解反应体系，在误差允许范围内，利用不同的动力学分析方法获得的结果应该基本一致，但实际情况往往并非如此。因此，通常会采用多种动力学分析方法并用的方式，选择能够使不同方法所得活化能 E 值最为接近，并且线性优良的机理函数及相应的活化能 E 值作为正确的结果。为获得动力学参数及最可能的热分解机理，本实验采用表1中的方程^[24-27]来求解乙烯基苯基倍半硅氧烷热分解过程的活化能 E 和指前因子 A 。

表 1 动力学分析方法

分析方法	方程式
Satava-Sestak 法	$\lg G(\alpha) = \lg(A_s E_s / R\beta) - 2.315 - 0.4567 E_s / RT$ (3)
Coats-Redfern 法	$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT$ (4)
Ordinary Integral 法	$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln[(AR/\beta E)(1 - 2RT/E)] - E/RT$ (5)
Flynn-Wall-Ozawa 法	$\lg\beta = \lg[AE/\int RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567 E/RT$ (6)
Kissinger 法	$\ln(\beta_i/T_{pi}^2) = \ln(A_k R/E_k) - E_k/RT_{pi} \quad i=1,2,3,\dots$ (7)
Maccallum-Tanner 法	$\lg G(\alpha) = \lg(AE/R\beta) - 0.4828E^{0.4357} - (0.449 + 0.217E)/0.001T$ (8)

由 Kissinger 公式知, 式 7 中升温速率 T_{pi} 是 β_i 时的峰温 (K)。由 $\ln(\beta/T_{pi}^2)$ 对 $1/T_{pi}$ 作图, 得到一条斜率为 $-E/R$ 、截距为 $\ln(AR/E)$ 的直线, 活化能 E 和指前因子 A 分别由直线的斜率和截距求得。根据 Flynn-Wall-Ozawa 公式, 式 3~式 6 中 $G(\alpha)$ 是机理函数的积分形式, 与 Kissinger 法类似, 求取动力学参数是由 $\lg\beta$ 对 $1/T_p$ 作图求取 E 值。与其它方法相比, Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法可以在不考虑反应机理函数的情况下直接求解活化能 E 值, 能够避免

因反应机理函数的不同假设而可能造成的误差, 所以, 用这两种方法求得的活化能常被用来检验其他方法的合理性。

由图 3 和图 4 可知, 在不同升温速率 (5、10、15、20、30 K/min) 下, 随着升温速率的提高, 热失重曲线向高温方向偏移, 在低升温速率下, 树脂对温度的变化敏感, 而在较大升温速率下, 热量扩散缓慢, 要达到反应平衡需要更长的时间, 因此整个热失重曲线向高温方向移动。表 2 为乙烯基苯基倍半硅氧烷热分解动力学数据。

表 2 乙烯基苯基倍半硅氧烷动力学基础数据

$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_p/K	$1/T_p/1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$	Kissinger $\ln(\beta/T_p^2)/\text{K}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	FWO 法 $\lg\beta$
5	820.46	1.218828	-11.8102924	0.698970004
10	833.92	1.199156	-11.14968986	1.000000000
15	842.68	1.186690	-10.76512438	1.176091259
20	847.35	1.180150	-10.48849539	1.301029996
30	863.28	1.158373	-10.12028079	1.477121255

根据 Kissinger 方程, 采用最小二乘法得到拟合曲线, 求得乙烯基苯基倍半硅氧烷的热分解活化能为 237.22 kJ/mol, 指前因子为 $2.92 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$; 根据 FWO 法, 用最小二乘法求得乙烯基苯基倍半硅氧烷的热分解活化能为 238.89 kJ/mol。两者求得的活化能基本一致, 说明所选用的热分解动力学方法合理。

2.3.2 最概然热分解机理的判定

首先在不同升温速率下得到的 TG 曲线上取点, 然后找出不同温度 (T) 下样品所对应的剩

余量 (w), 从而可得到其转化率 (α), 将转化率代入表 3 中 15 种常见的热分解机理函数中, 求得 $G(\alpha)$, 再将 $G(\alpha)$ 代入所使用的热分解动力学分析方程中, 进行线性回归处理, 获得乙烯基苯基倍半硅氧烷热分解过程的活化能、指前因子, 将所得结果与 Kissinger 法和 FWO 法比较, 找出使 E 值和 A 值相近所对应的机理函数即为乙烯基苯基倍半硅氧烷热分解动力学最概然机理函数 $f(a)$ 。

表 3 15 种常见的动力学机理函数

序号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
1	Mampel Power 法则	$n = 1/4$	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
2	Mampel Power 法则	$n = 1/2$	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
3	Mampel Power 法则	$n = 3/2$	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
4	Valensi 方程	二位扩散,2D	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
5	收缩球形	相界反应, $n = 1/3$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
6	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n = 1/4$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
7	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n = 1/2$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
8	Avrami-Erofeev 方程	成核和生长, $n = 4$	$[-\ln(1 - \alpha)]^4$	$1/4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3}$
9	抛物线法则	一维扩散,1D	α	$1/2\alpha^{-1}$
10	G - B 方程	三维扩散,3D	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
11	收缩圆柱体	相界反应, $n = 1/2$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
12	反应级数	化学反应	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$
13	P - T 方程	自催化反应	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$	$\alpha(1 - \alpha)$
14		$n = 2$ (二维)	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	$(1 - \alpha)^{1/2}$

将 14 种最常用的热分解机理函数 $G(\alpha)$ 在 5 种不同升温速率下的数据代入表 1 中的热分解动力学方程计算求得：对于机理函数 8，乙烯基苯基倍半硅氧烷热分解活化能 E 值与利用 Kissinger 和 FWO 法求得的 E 值最为接近， A 值与 Kissinger 法求得的 A 值最为接近，由此可得乙烯基苯基倍半硅氧烷在氮气氛围中的热分解机理为。动力学参数取不同动力学分析结果的平均值^[27-29]，求得乙烯基苯基倍半硅氧烷在氮气气氛中的热分解活化能为 $E = 237.62 \text{ kJ/mol}$ ，指前因子为 $A = 2.90 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ，将热分解机理函数 $f(\alpha) = 1/4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3}$ ， $E = 237.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $A = 2.90 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 代入式 3-1，求得热分解动力学方程为： $\frac{d\alpha}{dt} = 7.25 \times 10^{13}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3} \exp(-2.85 \times 10^4/T)$ 。

3 结论

利用水解-缩合法合成出乙烯基苯基倍半硅氧烷，FTIR、¹H NMR 确定了产物的结构，求得乙烯基苯基倍半硅氧烷的乙烯基质量分数为 2.01%。热分析研究表明，乙烯基苯基倍半硅氧烷热稳定性能优良，分解过程主要经历一个热分解阶段，在氮气气氛中的热分解活化能为 $E = 237.62 \text{ kJ/mol}$ ，指前因子为 $A = 2.90 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ，

热分解机理为成核和生长机理，反应级数为 4，热分解动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dt} = 7.25 \times 10^{13}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3} \exp(-2.85 \times 10^4/T)$ 。

参考文献

[1] 黄文润. 发光二极管封装用有机硅材料(一)[J]. 有机硅材料, 2008, 22(5): 315-324.

[2] 崔元日, 潘苏予. 第四代照明光源-白光 LED[J]. 灯与照明, 2004, 28(2): 31-34.

[3] 杨雄发, 伍川, 董红, 等. LED 封装用有机硅材料的研究进展[J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 47-50.

[4] 张鉴, 杨明武, 胡智文. LED 环氧树脂封装的光学设计与模拟[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2008, 31(10).

[5] LI Y Q, Fu S Y, MAI Y W. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency[J]. Polymer, 2006, 47(6): 2127-2132.

[6] NARENDHAN N, GU Y, FREYSSINIER J P, et al. Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs[J]. J Cryst Growth, 2004, 268(3): 449-456.

[7] BURGIN J, JUBERA V, DEBEDA H, et al. Screen-printed phosphor coatings for white LED emission[J]. J Mater Sci, 2011, 46(7): 2235-2241.

[8] REN F, CHEN D. Apromising red-emitting phosphor

- for white-light-emitting diodes prepared by a modified solid-state reaction[J]. *Optics Laser Technol*, 2010, 42(1): 110–114.
- [9] SHINDE K N, DHOBLE S J, KUMAR A. Synthesis of novel dyactivated phosphate phosphors for NUV excited LED[J]. *J Lumin*, 2011, 131(5): 931–937.
- [10] PARK J Y, JUNG H C, SEETA R R G, et al. Tunable luminescence and energy transfer process between Tb^{3+} and Eu^{3+} in GYAG: Bi^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} phosphors[J]. *Solid State Sci*, 2010, 12(5): 719–724.
- [11] YANG S C, LIN P, WANG C P, et al. Failure and degradation mechanisms of high-power white light emitting diodes[J]. *Microelectronic Reliab*, 2010, 50: 959–964.
- [12] SUN Y, GU A, LIANG G, et al. Preparation and properties of transparent zinc oxide/silicone nanocomposites for the packaging of high-power light-emitting diodes[J]. *J Appli Polym Sci*, 2011, 121(4): 2018–2028.
- [13] HUANG J C, CHU Y P, WEI M, et al. Comparison of epoxy resins for applications in light-emitting diodes[J]. *Adv Polym Tech*, 2004, 23(4): 298–306.
- [14] NAKAMURA S. InGaN-based blue/green LEDs and laser diodes[J]. *Adv Mater*, 1996, 8(8): 689–692.
- [15] 吴启保, 青双桂, 熊陶, 等. 大功率 LED 器件封装材料的研究现状[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(2): 15–17.
- [16] BARTON D L, OSINSKI M, PERLIN P, et al. Single-quantum well InGaN green light emitting diode degradation under high electrical stress[J]. *Microelectron Reliability*, 1999, 39(8): 1219–1227.
- [17] 黄文润. 液体硅橡胶 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2009: 102–151.
- [18] MIYOSHI K. LED devices and silicone resin composition therefor; US, 7595113[P]. 2009–09–29.
- [19] 李豫, 胡新嵩, 林晓丹, 等. 有机硅灌封胶补强用乙烯基苯基倍半硅氧烷及其制备方法; CN, 101875725B[P]. 2010–07–14.
- [20] 陈维, 张燕, 王建斌, 等. 一种甲基乙基 MQ 倍半硅氧烷合成方法; CN, 103524741A[P]. 2014–01–22.
- [21] 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991: 118–140.
- [22] RODANTE F, VECCHIO S, TOMASSETTI M. Kinetic analysis of thermal decomposition for penicillin sodium salts: model-fitting and model-free methods[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2002, 29(6): 1031–1043.
- [23] AL-OTHMAN A A, AL-FARHAN K A, MAHFOUZ R M. Kinetic analysis of nonisothermal decomposition of $(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O/5Cr_2O_3)$ crystalline mixture[J]. *J King Saud University - Sci*, 2009, 21(2): 133–143.
- [24] YI J, ZHAO F, GAO, et al. Preparation characterization non-isothermal reaction kinetics, thermodynamic properties, and safety performances of high nitrogen compound: Hydrazine 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one complex [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 153(1): 261–268.
- [25] YI J, ZHAO F, XU S, et al. Effects of pressure and TEGDN content on decomposition reaction mechanism and kinetics of DB gun propellant containing the mixed ester of TEGDN and NG[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 165(1): 853–859.
- [26] MA H, YAN B, LI J, et al. Molecular structure, thermal behavior and adiabatic time-to-explosion of 3,3-dinitroazetidinum picrate[J]. *J Mol Struct*, 2010, 981(1): 103–110.
- [27] MA H X, YAN B, LI Z N, et al. Synthesis, molecular structure, non-isothermal decomposition kinetics and adiabatic time to explosion of 3,3-dinitroazetidinum 3,5-dinitrosalicylate [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 95(2): 437–444.
- [28] 徐芬, 孙立贤, 谭志诚, 等. 阿司匹林的热解机理及热动力学研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(1): 50–54.
- [29] 祝远蛟, 陈小鹏, 王琳琳, 等. 脱氢枞酸在空气中的热分解动力学[J]. *化工学报*, 2008, 59(10): 2526–2530.

Synthesis and Thermal Decomposition Kinetics of Vinylphenylsilsesquioxane

LIU Tao, MA Feng-guo

(Key Laboratory of Rubber-plastics(QUST), Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong)

Abstract: Vinylphenylsilsesquioxane was synthesized by hydrolysis-condensation with phenyltrimethoxysilane and dimethylvinylethoxysilane as the raw materials. The structure of the vinylphenylsilsesquioxane was identified by $^1\text{H-NMR}$ and FTIR. The thermal decomposition kinetics of vinylphenylsilsesquioxane in nitrogen was studied by TGA. The thermal decomposition kinetics parameters, including the activation energy E and frequency factor of the decomposition process were calculated by Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa(FWO) equation. 15 kinds of thermal decomposition mechanisms of function were introduced into 4 kinds of kinetics equations to study its thermal decomposition mechanism. Results show that the mass fraction of vinyl on vinylphenylsilsesquioxane is 2.01%. The thermal decomposition activation energy of vinylphenylsilsesquioxane in nitrogen is 237.62 kJ/mol and its pre-exponential factor is $2.90 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. The most possible thermal decomposition mechanism is $f(\alpha) = 1/4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-3}$ and its thermal decomposition kinetics equation is $\frac{d\alpha}{dt} = 7.25 \times 10^{13} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-3} \exp(-2.85 \times 10^4/T)$.

Keywords: vinyl, phenylsilsesquioxane, thermal decomposition kinetics, activation energy

佛山市华联有机硅有限公司

<http://www.hlyjg.com>

E-mail: fos757@vip.163.com

佛山市华联有机硅有限公司是国家高新技术企业,专业从事有机硅材料的研发与生产。随着公司的不断发展,现向社会诚聘英才:

◇有机硅工程中心主任:有机硅研发工作经验,硕士以上学历(工程师以上职称),具有一定的管理经验;

◇有机硅研发人员、技术员:化学化工高分子材料等相关专业,大学本科以上学历。

◇销售精英:熟悉硅橡胶、有机硅消泡剂、硅树脂等产品的市场。

本公司为了确保最终产品满足顾客的要求,十多年前已导入 ISO9001:2000 质量管理体系,对原材料选购到成品出厂以及售后服务整个过程进行持续的监控。

主 要 产 品

硅橡胶混炼胶:阻燃、导电、辊筒、高抗撕、高透明、挤出型等

硅树脂:用于玻纤套管、云母粘结(耐高温)、薄膜防粘等

消泡剂:用于印染、水性涂料、油墨、助剂等水相溶液,可耐高温

硅丙乳液:用于玻纤套管(替代溶剂型硅树脂)、涂料等

有机硅建筑防水剂:用于水泥砂浆

其他:硅油、偶联剂、硫化剂、铂催化剂、硅凝胶、硅橡胶专用助剂等

总经理:肖燕平

联系人:卢志明


电话:(0757) 87388188

传真:(0757) 87381986

上海联系人:朱文立

电话:(021) 52915425

乙烯基苯基倍半硅氧烷的制备及热分解动力学研究

作者: [刘涛](#), [马凤国](#)
作者单位: [青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛, 266042](#)
刊名: [有机硅材料](#) 
英文刊名: [Silicone Material](#)
年, 卷(期): 2015(2)

引用本文格式: [刘涛](#). [马凤国](#) [乙烯基苯基倍半硅氧烷的制备及热分解动力学研究](#) [期刊论文] - [有机硅材料](#)
2015(2)