



基于材料基因组方法的含硅芳炔树脂的设计与合成

楚明 朱峻立 王立权 林嘉平 杜磊 蔡春华

Accelerating the Design and Synthesis of Heat-resistant Silicon-containing Arylacetylene Resins by a Material Genome Approach

Ming Chu, Jun-li Zhu, Li-quan Wang, Jia-ping Lin, Lei Du, Chun-hua Cai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2019.19076>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低黏度含硅芳炔树脂的材料基因组设计及理论模拟验证

Design of Low-viscosity Silicon-containing Arylacetylene Resins by a Combination Screening Method

高分子学报. 2019, 50(12): 1322 [10.11777/j.issn1000-3304.2019.19104](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2019.19104)

含硅芳二胺固化环氧树脂的反应动力学研究

Studies on Curing Reaction Kinetics of Epoxy Resin Cured by Silicon-containing Aromatic Diamines

高分子学报. 2015, (10): 1143 [10.11777/j.issn1000-3304.2015.15043](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2015.15043)

含硅宽禁带聚合物的合成及其光电性能研究

Design, Synthesis and Optoelectronic Properties of Silicon-containing Wide Bandgap Light-emitting Polymers

高分子学报. 2018, (2): 284 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.17247](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.17247)

CHARACTERIZATION OF A MODIFIED SILICON-CONTAINING ARYLACETYLENE RESIN WITH POSS FUNCTIONALITY

Chinese J. Polym. Sci. 2011, 29(6): 726 [10.1007/s10118-011-1086-y](https://doi.org/10.1007/s10118-011-1086-y)

SILICON-CONTAINING POLY(p-ARYLENE VINYLENE)S: SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICS

Chinese J. Polym. Sci. 2012, 30(4): 589 [10.1007/s10118-012-1157-8](https://doi.org/10.1007/s10118-012-1157-8)

Effect of Flexible Units on the Properties of Silicon-containing Phenyleneethynylene Hybrid Oligomers

Chinese J. Polym. Sci. 2016, 34(1): 52 [10.1007/s10118-016-1726-3](https://doi.org/10.1007/s10118-016-1726-3)

基于材料基因组方法的含硅芳炔树脂的设计与合成*

楚明[†] 朱峻立[†] 王立权^{**} 林嘉平^{**} 杜磊 蔡春华

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物重点实验室 上海 200237)

摘要 建立了一种针对耐高温树脂设计的材料基因组方法,运用该方法设计筛选了一种固化温度低(加工性能优良)、耐热性能优异的新型含硅芳炔树脂——聚(二苯基硅烷-乙炔基-萘-乙炔基)树脂(简称PSNP树脂)。基于理论设计的结果,通过Sonogashira偶联法制得了2,7-二乙炔基萘,然后以二氯二苯基硅烷和2,7-二乙炔基萘为反应物合成了PSNP树脂。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)等方法对PSNP树脂的结构进行了表征。利用示差扫描量热分析(DSC)研究了PSNP树脂的固化过程,结果表明PSNP树脂的固化放热峰的峰值温度和固化放热焓均低于传统的含硅芳炔树脂(PSA树脂),改善了树脂的加工性能。热失重分析(TGA)表明,固化后的PSNP树脂具有优异的耐热性。树脂的性能与理论设计的结果相符,证实了材料基因组方法对于新型含硅芳炔树脂的设计筛选的有效性。

关键词 材料基因组, 含硅芳炔, 固化温度, 耐热性能

先进树脂基复合材料由于其轻质高强和耐高温的特性在航空航天和国防工业领域的应用越来越广泛。作为树脂基复合材料的重要组分,耐高温树脂也受到了人们的广泛关注^[1-13]。含硅芳炔树脂作为一种有机-无机杂化的新型耐高温树脂,以其优良的加工性能和耐高温性能在国防工业领域有着广泛的应用前景^[14-26]。Itoh等报道了一种分子主链含硅氢基团且耐热性能优异的含硅芳炔树脂MSP^[27]。Huang等也对含硅芳炔树脂进行了研究,合成了多种结构独特且性能优异的含硅芳炔树脂,简称为PSA树脂^[28,29]。例如,他们利用格氏试剂法合成了一种分子内含醚键的含硅芳炔树脂,柔性醚键的引入可有效地改善树脂的力学性能^[29]。虽然含硅芳炔树脂的耐高温性能优异,但为了便于树脂加工,它的固化反应温度仍需进一步降低。然而,在降低树脂固化温度同时保持树脂的优良耐热性能通常是很困难的。因此,研发出固化温度低、耐热性能优异的新型含硅芳炔树脂仍是一项具有挑战性的工作。

目前,新型含硅芳炔树脂的研发主要采用以

经验为主的传统试错法,研发周期较长、效率较低。材料基因组方法的出现为解决这一问题提供了可能^[30]。材料基因组方法采用理论模拟^[31,32]指导为先,实验验证在后的研究思路,旨在加速新材料的研发。该方法已经在含能材料^[33,34]、合金材料^[35,36]和无机多孔材料^[37]等的研发上取得了成功。但是据我们所知,目前尚鲜有关于材料基因组法指导耐高温树脂设计和研发的报道。由于聚合物的性能可通过设计和改变结构单元的组成及排列顺序进行调控,因此,我们可以定义结构单元为基因,通过基因组合,设计系列候选树脂,进而通过性能预测,筛选出优选的树脂。

本文建立了一种针对耐高温树脂设计的材料基因组方法(materials genome approach, MGA),设计筛选了一种固化温度低、耐热性能优异的含硅芳炔树脂——PSNP树脂(poly(diphenylsilylene-ethynylene-naphthalene-ethynylene), PSNP)。基于MGA设计的结果,利用Sonogashira偶联法合成了2,7-二乙炔基萘,并以二氯二苯基硅烷和2,7-二乙炔基萘为反应物合成了新型的PSNP树脂。利用

* 2019-04-16收稿, 2019-05-10修稿, 2019-06-12网络出版; 国家自然科学基金(基金号 51833003)资助项目。

[†] 共同第一作者。

^{**} 通讯联系人, E-mail: lq_wang@ecust.edu.cn; jlin@ecust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19076

示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)等,研究了PSNP树脂的固化过程和耐热性能.研究表明,与传统的PSA树脂(poly(silylene-acetylene-arylene-acetylene), PSA)相比,筛选出的PSNP树脂在保持优良耐热性的同时,其固化温度和固化放热焓均实现了降低.

1 理论模拟和实验方法

本文运用密度泛函理论(DFT)和连接指数法对通过基因组设计的含硅芳炔树脂进行筛选.

1.1 理论模拟方法

1.1.1 密度泛函理论

密度泛函理论是量子化学计算的一种方法,用电子密度分布函数替代波函数来描述体系,可大幅简化多电子体系的计算.本文采用密度泛函理论,计算由组合设计得到的新型含硅芳炔树脂的化学键键能.运用密度泛函理论计算新型含硅芳炔分子的键能的程序如下:首先,利用B3LYP泛函和6-311g(d, p)基组,对含硅芳炔分子进行结构优化,得到能量极小点对应的分子结构^[38-41];然后,在298 K下,对优化的分子结构及断键后产生的自由基进行频率分析,计算热力学函数,进而得到分解反应焓变,频率校正因子为0.991;最后,根据分解反应焓变,获得键能.

此外,采用密度泛函理论,在B3LYP/6-311g(d, p)下,计算了初步筛选得到的新型含硅芳炔树脂的二聚体的最低空轨道(LUMO)与最高占据轨道(HOMO)的能量差,即LUMO-HOMO.以此来表征新型含硅芳炔低聚物的反应活性.所有密度泛函理论计算均使用Gaussian09软件进行^[42].

1.1.2 连接指数法

连接指数法基于化学图论,在构建化合物结构-性能关系上发挥着重要的作用^[43].本文利用连接指数法,预测了初步筛选得到的新型含硅芳炔树脂的50%分解温度(T_{d50})和零切黏度 $\eta(T)$,分别用于表征树脂的耐热性能和加工性能.50%分解温度(T_{d50})按照以下公式计算^[44]:

$$T_{d50} \approx \frac{Y_{d50}}{M} \quad (1)$$

$$Y_{d50} \approx 6.50N + 0.99(10 \times {}^1\chi^v + N_{Yd} - N_H) \quad (2)$$

式中, N 为聚合物重复单元中非氢原子数目, ${}^1\chi^v$ 是由整个分子构型决定的一阶连接指数, N_{Yd}

和 N_H 为校正项, M 为树脂重复单元的分子量.

零切黏度 $\eta(T)$ 的预测模型与温度密切相关,当 $T_g < T \leq 1.2T_g$ 时, $\eta(T)$ 为:

$$\eta(T) \approx 9.553 \times 10^{-10} \times \eta(1.2T_g) \times \exp \left[60.604 \times \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 - 25.581 \times \frac{T_g}{T} \right] \quad (3)$$

当 $T > 1.2T_g$ 时, $\eta(T)$ 为:

$$\eta(T) \approx \eta(1.2T_g) \times \exp \left(\frac{0.288 \times E_{\eta\infty} \times T_g^2}{R \times T^3} \right) \times \exp \left[\frac{(T_g - T) \times E_{\eta\infty}}{R \times T \times T_g} \right] \quad (4)$$

上述公式中的 $\eta(1.2T_g)$ 为:

$$\eta(1.2T_g) \approx 3.981 \times 10^{-2} \times \exp \left[\frac{E_{\eta\infty} \times (1 - 1.635 \times 10^{-3} \times T_g)}{R \times T_g} \right] \quad (5)$$

式中, $E_{\eta\infty}$ 为流体在零剪切速率下、不受温度 T 影响时的黏流活化能.可通过下式计算得到:

$$E_{\eta\infty} = \left(\frac{H_\eta}{M} \right)^3 \quad (6)$$

H_η 和 M 分别为摩尔黏度-温度函数和树脂重复单元的分子量,其中 H_η 通过基团加成法计算. T_g 为聚合物的玻璃化转变温度, R 为理想气体常数.利用公式(1)~(6)对聚合物数据库中的数据进行拟合,得到相应的参数.基于拟合后的模型及参数,对新型含硅芳炔低聚物的零切黏度 $\eta(T)$ 和 T_{d50} 进行计算.其中,零切黏度是温度为130 °C时的预测值.所有计算在Materials Studio软件中的Synthia模块中完成.根据目前文献报道,含硅芳炔树脂的重复单元大多控制在2~6左右^[45].这是由于,分子量过大会导致树脂黏度太大,分子量过低则会导致其固化收缩率偏大或固化时发生暴聚,从而影响加工性能.考虑到树脂的加工性能,计算中,低聚物的重复单元数目设定为4.

1.2 实验方法

1.2.1 主要试剂与仪器

四氢呋喃(THF)、三乙胺、甲苯、二氯甲烷、正己烷、甲醇、碳酸钾(K_2CO_3)、四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)和浓盐酸均为分析纯,购自泰坦化学有限公司;二氯二苯基硅烷(纯度 > 99.5%)和碘化亚铜(CuI , 纯度99.999%)购自Aldrich; 2,7-二溴萘和三甲基乙炔基硅购自上海毕得医药

科技有限公司; 乙基溴化镁的THF溶液(1 mol/L)购自百灵威科技公司. THF使用前用钠块加热回流, 干燥后使用. 所有实验均在严格的无水无氧条件下进行.

采用核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, 德国Bruker Avance 500型, 以 CDCl_3 为溶剂, 以四甲基硅烷为内标)、电子轰击式质谱分析仪(EI-MS, 美国沃特世公司, GCT Premier EI-TOF高分辨飞行时间质谱仪)和傅里叶变换红外光谱分析仪(FITR, 美国热电公司, Nicolet 6700, 压片法制样)对2,7-二乙炔基萘单体和PSNP树脂的结构进行表征. 采用高效液相色谱分析仪(HPLC, 美国Agilent HPLC-110型, 流动相为乙腈)检测2,7-二乙炔基萘单体的纯度. 采用旋转流变仪(美国Thermo Hakke公司, RheoStress RS600型, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 剪切速率为 0.01 s^{-1} , 温度范围为 $105\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$)表征树脂的流变性能. 采用示差扫描量热分析仪(DSC, 美国TA公司, Q2000型, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 室温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 氮气氛围)研究树脂的固化行为. 采用热失重分析仪(TGA, 美国TA公司, SDT Q600型, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 室温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)表征树脂固化物的耐高温性能.

1.2.2 PSNP树脂的合成

PSNP树脂的合成分为两步. 首先, 如图1(a)所示, 利用三甲基乙炔基硅和2,7-二溴萘进行Sonogashira偶联反应合成单体2,7-二乙炔基萘^[46,47]. 然后, 采用格氏试剂法, 以二氯二苯基硅烷和2,7-二乙炔基萘为反应物合成PSNP树脂. 图1(b)是PSNP树脂的合成路线图. 合成PSNP树脂的具体操作如下: 将装配有滴液漏斗、冷凝管和

导气管的250 mL三口烧瓶置于冰水浴中, 将烧瓶先抽真空, 然后通氮气, 如此重复3遍. 反应瓶中持续通入干燥的氮气, 向三口烧瓶中加入37.5 mL乙基溴化镁的THF溶液, 开启搅拌. 将3.0 g (17.04 mmol) 2,7-二乙炔基萘溶于30 mL THF中, 通过滴液漏斗缓慢地滴加. 将三口烧瓶移入油浴锅中, 加热回流反应一段时间. 在冰水浴中, 将三口烧瓶内溶液冷却至室温. 将3.45 g (13.64 mmol)的二苯基二氯硅烷溶于30 mL的THF中, 缓慢地滴加至三口烧瓶中. 滴加完成后, 将三口烧瓶移入油浴锅中, 加热回流反应一段时间. 反应完成后, 通过蒸馏除去反应瓶中大部分的THF溶液, 并加入100 mL的甲苯. 冷却至室温后, 通过滴液漏斗向反应瓶中缓慢滴加稀盐酸溶液. 分液并加入无水硫酸钠干燥, 抽滤, 旋蒸, 得到PSNP树脂. PSNP树脂具有良好的溶解性能, 可溶于大多数有机溶剂.

1.2.3 PSA树脂的合成

PSA树脂为实验室自制, 其合成方法与PSNP树脂相同. 以1,3-二乙炔基苯和二氯二苯基硅烷为反应物合成PSA树脂, PSA的结构如图1(c)所示.

1.2.4 树脂的固化

称取0.5 g的PSNP树脂, 在空气氛围下, 采用 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h、 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h的升温程序对树脂进行固化. 固化完成后得到亮黑色的固体.

2 结果与讨论

2.1 PSNP树脂“基因”的设计和筛选

含硅芳炔树脂低聚物主要通过两类化学反应

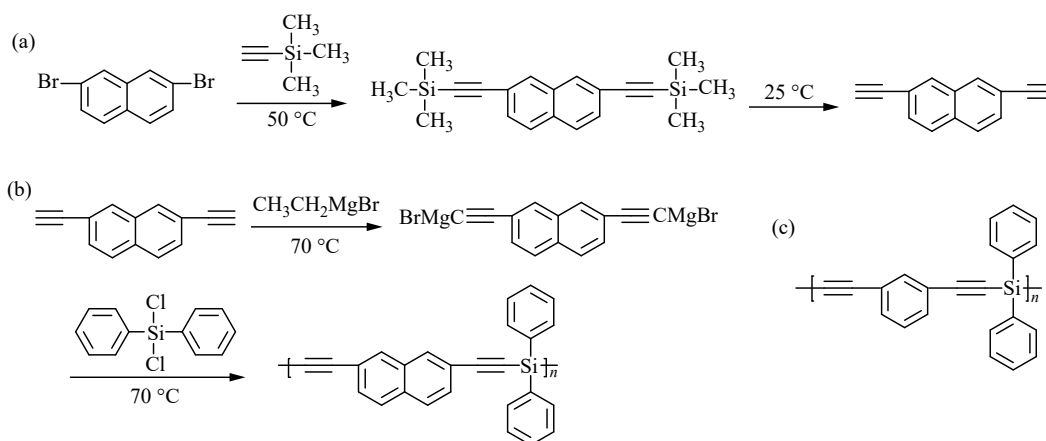


Fig. 1 Synthesis routes of (a) 2,7-diethynyl-naphthalene and (b) PSNP resin; (c) Molecular structure of PSA resin

进行合成, 即脱氢偶合聚合反应和炔基金属化合物的缩合反应^[27,29]. 两类反应中都要用到二炔基苯单体, 二炔基苯可看作是含硅芳炔树脂结构中的“基因”(图2(a)). 因此, 本文将二炔基类化合物作为待筛选的“基因”, 进行树脂的结构设计.

选取一系列含二炔基的基团作为基因, 与二苯基硅基基团组合, 设计系列新型树脂结构, 并对其筛选. 筛选方法如下: 利用Tanimoto相似性算法^[48], 在ChemSpider化学数据库中搜索与二炔基苯相似的结构, 将搜索得到的结构整理为一个候选基因数据集. 为了对候选基因数据集进行快速筛选, 我们根据需要优化的性能, 包括耐热性能、固化温度和加工性能, 建立可以用于快速计算和筛选的指标, 包括键能、50%分解温度(T_{d50})、LUMO-HOMO和零切黏度. 鉴于高分子材料结构与性能的复杂性, 本文会采用两步法对

候选基因数据集进行筛选, 如图2(b)所示.

第一步, 通过键能的计算筛除结构中不存在弱键的基因, 以保证所设计的树脂具有良好的耐热性能. 键能的筛选指标为381 kJ/mol, 该值为PSA树脂中最弱键的键能. 若结构中存在键能低于381 kJ/mol的弱键, 则该候选基因将被筛除. 通过第一步的筛选, 候选基因数据集中基因数量从213种下降到16种. 第二步, 针对含有不同候选基因的未固化的树脂分子低聚物, 运用连接指数法计算可分别表征耐热性能和加工性能的 T_{d50} 和零切黏度, 并通过DFT计算可表征其固化温度的LUMO-HOMO. 由第一步筛选得到的16种基因的结构及对应树脂的50%分解温度、LUMO-HOMO和零切黏度如表1所示. 本文旨在确保含硅芳炔树脂耐热性的同时, 降低固化温度, 兼顾加工性能. 指标 T_{d50} 、LUMO-HOMO、零切黏度可

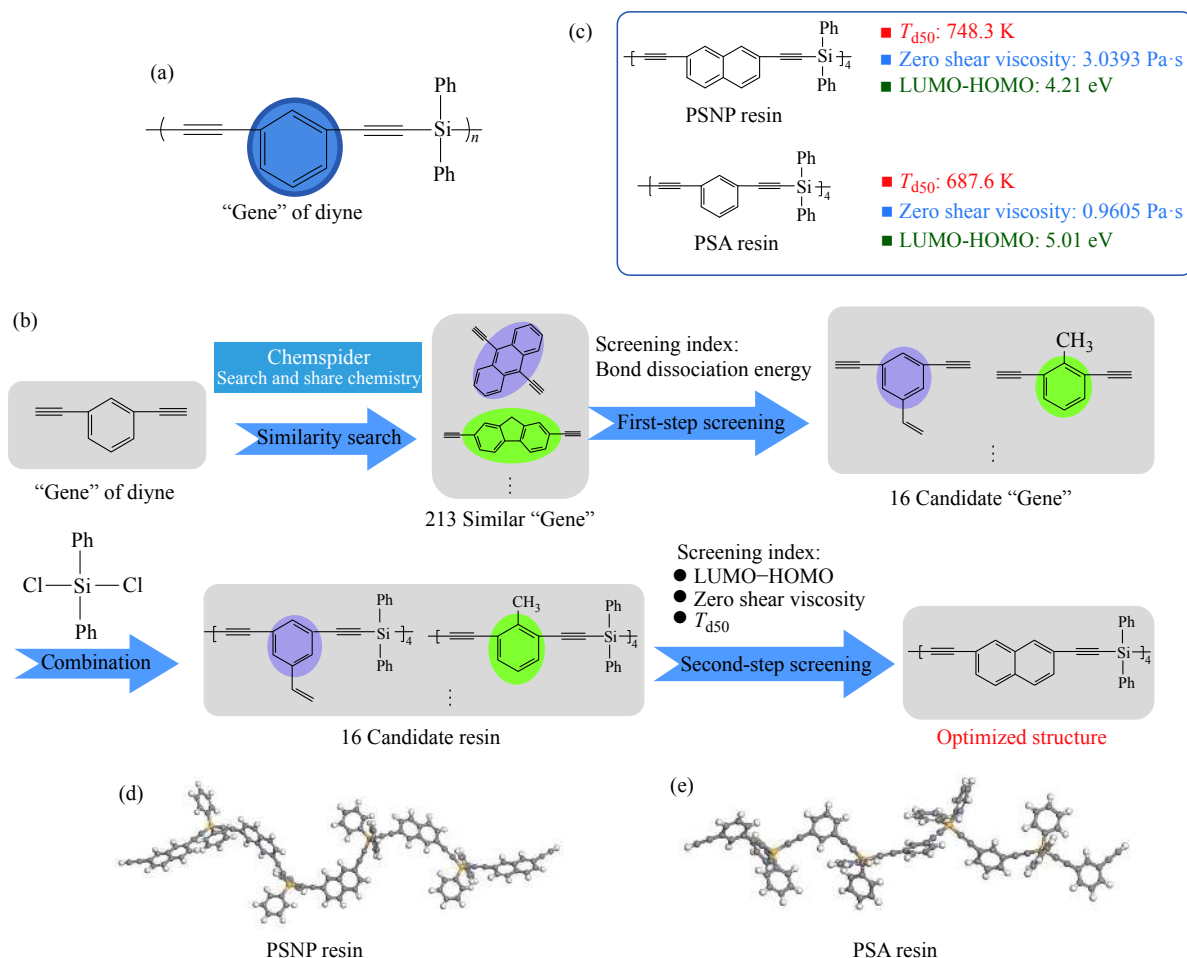


Fig. 2 (a) Schematic illustration of “gene” of silicon-containing arylacetylene resin; (b) Procedures developed for rapid screening of new heat-resistant silicon-containing arylacetylene resins; (c) Properties of the screened silicon-containing arylacetylene resin and PSA resin; (d) Three-dimensional structures of PSNP resin and (e) PSA resin after optimization (The online version is colorful.)

Table 1 Detailed structures of 16 diynes and properties of corresponding oligomers

No.	“Gene” structure	T_{d50} (°C)	η (Pa·s)	LUMO – HOMO (eV)	No.	“Gene” structure	T_{d50} (°C)	η (Pa·s)	LUMO – HOMO (eV)
1		720.5	0.7865	5.01	9		720.9	2.6245	3.33
2		719.5	0.6133	4.98	10		702.8	1.8964	5.06
3		729.8	0.3471	4.65	11		689.5	3.0056	4.56
4		720.3	0.7151	4.71	12		721.1	1.2255	4.11
5		720.3	0.3471	4.89	13		748.3	3.0393	4.21
6		715.1	4.5627	3.81	14		672.8	0.6857	5.20
7		666.4	5.3137	4.36	15		728.1	2.8893	3.88
8		721.5	4.0446	3.02	16		710.7	2.8157	5.16

分别反映树脂的耐热性能、固化温度和加工性能。根据设计目的引申出的各项指标的重要性, 分别赋予3项指标不同的权重, 其大小顺序为: T_{d50} 的权重 > LUMO – HOMO的权重 > 零切黏度的权重。在确定3项指标的权重大小顺序后, 我们尝试过多种赋值比例, 如5:3:2和6:2.5:1.5等, 发现赋值比例对筛选结果影响不大。因此, 本文选取50%分解温度、LUMO – HOMO和零切黏度3项指标的权重分别为0.5、0.3和0.2, 并对50%分解温度、LUMO – HOMO和零切黏度进行归一(Min-Max Normalization, 最优值为1, 最差值为0)和加权平均, 作为评价用指标值。通过评价, 2,7-二炔基萘具有最高的加权平均值(0.693), 为最终筛选得到的优选基因。优化后的PSNP树脂和PSA树脂的三维结构分别如图2(d)和2(e)所示。与传统的PSA树脂相比, 含有2,7-二乙炔基萘“基因”的新型PSNP树脂的 T_{d50} 更高, 而LUMO – HOMO则更低, 如图2(c)所示。这说明, 设计筛选得到的新型PSNP树脂将具有更好的耐热性能和更低的固化温度。

2.2 PSNP树脂的合成

根据上述材料基因组合、设计筛选的结果, 进行了新型PSNP树脂的合成, 其路线如图1所示。

首先, 采用Sonogashira偶联法合成了2,7-二乙炔基萘单体(图1(a)); 然后, 以二氯二苯基硅烷和2,7-二乙炔基萘为反应物, 合成由材料基因组方法筛选得到的新型PSNP树脂(图1(b))。通过调节反应单体的配比, 可实现不同分子量的PSNP树脂的制备。本文合成的PSNP树脂的重复单元数目为4。此外, 还可以通过改变二氯硅烷单体的种类, 合成不同分子结构的树脂。

2.3 PSNP树脂结构的表征

图3(a)是PSNP树脂的¹H-NMR图。图中 $\delta = 3.17$ 处的峰是PSNP树脂的分子链末端炔基 $-C\equiv CH$ 的质子特征峰, 而化学位移在 $\delta = 7.47 \sim 8.09$ 范围内出现的多组峰则分别是分子主链中的萘环和苯环上的质子的特征峰。 $\delta = 7.26$ 处的特征峰是氘代试剂的质子峰。图3(b)是PSNP树脂的FTIR图。 3289 cm^{-1} 是分子末端炔基($-C\equiv CH$)的碳氢键的伸缩振动峰, 3049 cm^{-1} 处是萘环和苯环上碳氢键的伸缩振动峰, 2152 cm^{-1} 处是内炔基($-C\equiv C-$)的不对称伸缩振动峰, 1593 和 1500 cm^{-1} 是苯环骨架的特征峰。结合上述表征结果可知, PSNP树脂已成功合成。

2.4 PSNP树脂的固化行为研究

利用DSC研究了PSNP树脂的固化过程。图4(a)

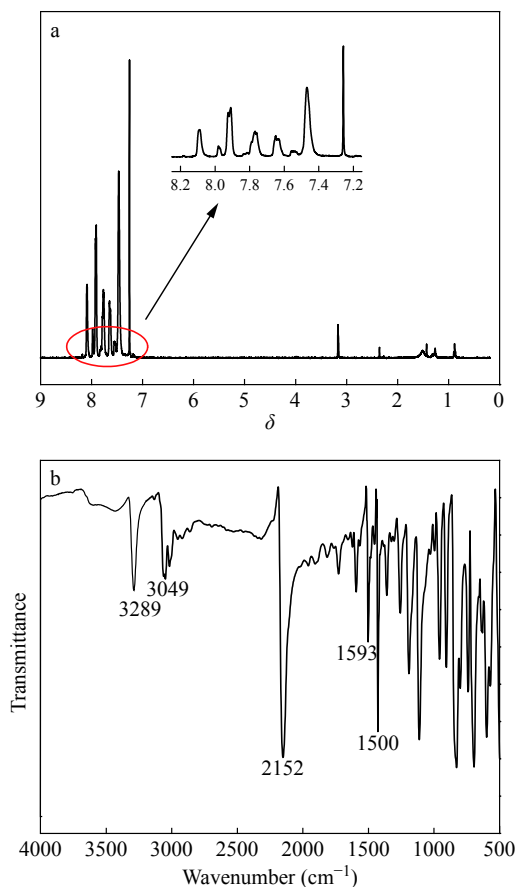


Fig. 3 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum and (b) FTIR spectrum of PSNP resins

所示为PSNP和PSA树脂的DSC曲线. 两类树脂的DSC曲线上均有一个固化反应的放热峰, 该峰是由树脂内的炔基在加热时参与固化反应形成的. 如图4(a)所示, PSNP树脂的放热峰的峰值温度 T_{peak} (212 $^{\circ}\text{C}$), 明显低于PSA树脂固化放热峰的 T_{peak} (244 $^{\circ}\text{C}$). 由表2可知, PSNP树脂的初始固化温度 T_{onset} 和固化结束时的温度 T_{offset} 也均低于PSA树脂. 这说明, PSNP树脂具有较低的固化温度. 这是因为, PSNP树脂的固化反应活性高于传统的PSA树脂. 基于密度泛函理论, 我们计算了PSNP和PSA树脂的炔基二聚反应(固化反应的决速步骤)的活化能, 结果表明PSNP树脂的反应活化能为132.6 kJ/mol, 而PSA树脂则为138.8 kJ/mol, 这也说明了PSNP树脂具有更高的反应活性. 而

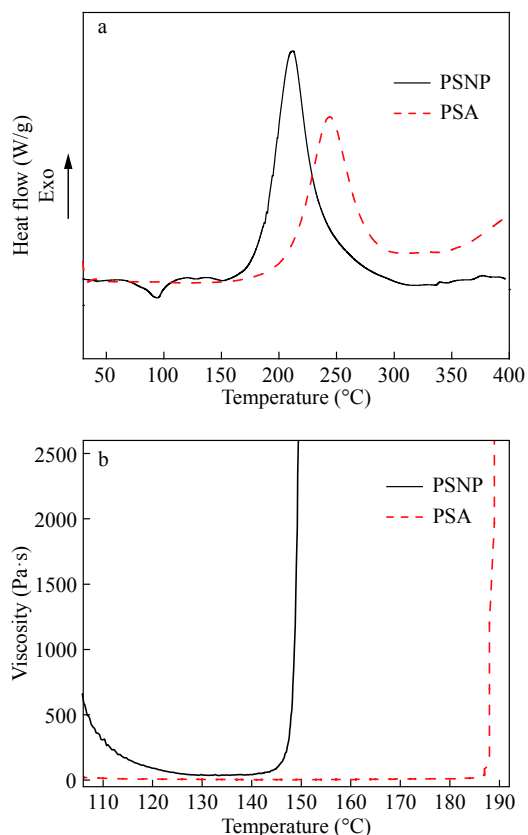


Fig. 4 (a) DSC curves of PSNP and PSA resins; (b) Plots of viscosity versus temperature for PSNP and PSA resins

且, 由表2可知, PSNP树脂的固化反应放热焓 ΔH 为173.8 J/g, 该值低于PSA树脂的固化反应放热焓. 较低的固化反应放热焓有利于树脂的加工^[49]. 以上结果表明, 相较于传统的PSA树脂, 采用MGA方法筛选得到的PSNP树脂具有更低的固化温度和固化放热焓, 便于控制树脂加工过程.

树脂的流变性能是一个与树脂加工密切相关的工艺参数. 复合材料的基体树脂在加工时需要有一个合适的加工窗口. 因此, 研究树脂的流变性能对于指导树脂的实际加工具有非常重要的意义. 图4(b)是PSA和PSNP树脂的黏度-温度关系图. 如图4(b)所示, 在升温过程中, PSNP树脂的黏度逐渐降低, 在120 $^{\circ}\text{C}$ 时树脂的黏度降至最低, 且该黏度在一定温度区间内保持几乎不变; 当温度升至145 $^{\circ}\text{C}$ 后, 树脂黏度突然变大. 这是因为,

Table 2 DSC and TGA data of PSNP and PSA resins

Resin	Exothermic peak temperature ($^{\circ}\text{C}$)			Cure enthalpy (J/g)	T_{d5} ($^{\circ}\text{C}$)
	T_{onset}	T_{peak}	T_{offset}		
PSNP	186	212	237	173.8	561
PSA	211	244	275	213.9	563

随着温度的升高, 树脂先熔融黏度降低, 而后聚合物内的炔基开始发生反应, 在树脂内部形成交联结构, 导致树脂的黏度突然变大. 与PSA树脂相比, PSNP树脂的加工窗口较窄, 这是因为, PSNP树脂的软化点较高, 且反应活性更高, 可在较低温度下进行交联固化反应.

图5是PSNP树脂在固化过程中测得的红外图谱. 由图可见, 随着固化温度的升高, 3289 cm^{-1} 处的端炔基 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 的碳氢键的伸缩振动峰和 2152 cm^{-1} 处的内炔基 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的不对称伸缩振动峰逐渐减弱, 这是炔基参与固化反应导致的^[50,51]. 但当温度升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 端炔基上碳氢键的伸缩振动峰基本消失, 而内炔基的不对称伸缩振动峰仍然很明显. 这是因为, 内炔基的反应活性低于端炔基, 在相同的加热环境下内炔基较难反应^[52].

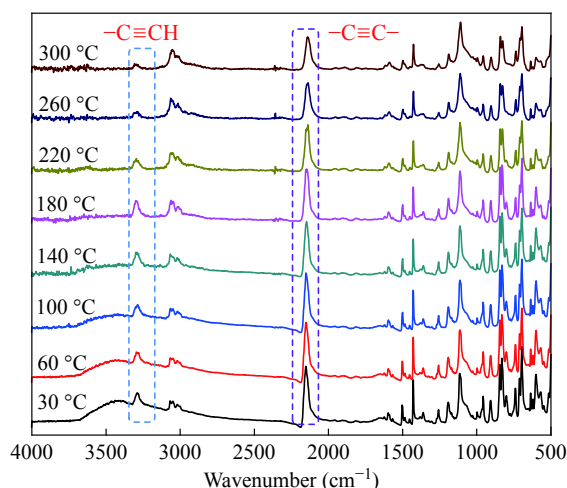


Fig. 5 Variation of FTIR spectra of PSNP resin during curing

2.5 PSNP树脂的耐热性能研究

利用TGA研究了PSNP树脂固化物的耐热性能. 图6是PSNP树脂和PSA树脂在氮气中的热重曲线图. 由图可见, PSNP树脂的固化物的热稳定性与PSA树脂差异不大, PSA树脂在氮气氛围下的 T_{d5} (热失重达到5%时的温度)为 $563\text{ }^{\circ}\text{C}$. 而PSNP树脂固化物在氮气氛围下的 T_{d5} 也达到了 $561\text{ }^{\circ}\text{C}$. 而且, 当温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其质量残留率为88.0%. 这说明, 按照MGA方法设计出的PSNP树

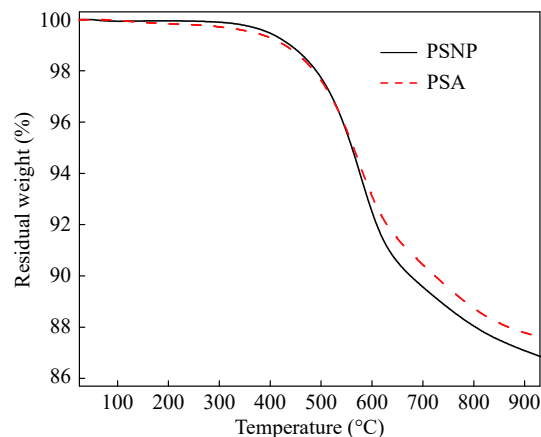


Fig. 6 TGA curves of PSNP and PSA resins

脂仍具有优良的耐热性能.

3 结论

本文通过建立一种针对耐高温树脂设计的材料基因组方法, 将传统的PSA树脂中的“基因”替换(如同基因片段在DNA分子中的替换一样), 快速高效地进行设计筛选, 获得了一种固化温度低、耐热性能优异的新型含硅芳炔树脂(PSNP树脂). 通过Sonogashira偶联法, 合成了2,7-二乙炔基萘单体, 并以其为反应物, 通过加入二氯二苯基硅烷, 利用格氏试剂法合成了PSNP树脂. 研究表明, PSNP树脂的固化放热峰的峰值温度 T_{peak} 为 $212\text{ }^{\circ}\text{C}$, 固化反应放热焓 ΔH 为 173.8 J/g , 均低于传统的PSA树脂. TGA结果表明, PSNP树脂固化物在氮气氛围下的 T_{d5} 为 $561\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的质量残留率为88.0%. 验证了材料基因组方法的设计结果.

与传统的PSA树脂相比, 筛选得到的PSNP树脂在保持优良耐热性的同时, 固化性能得到了很大程度的改善, 而降低固化温度和固化放热焓正是树脂加工过程中亟待解决的问题. 相较于以尝试为主的传统试错法, 用材料基因组方法指导新型含硅芳炔树脂的研发更具有针对性, 可以指导实验进行新型含硅芳炔树脂的高效合成, 有利于研发效率的提升和研发成本的降低. 此外, 材料基因组方法还有望拓展到其他树脂的研发当中, 以提高新型树脂的研发效率.

REFERENCES

- 1 Zong L S, Liu C, Zhang S H, Wang J Y, Jian X G. *Polymer*, 2015, 77: 177 – 188
- 2 Yang Q, Li X D, Shi L, Yang X P, Sui G. *Polymer*, 2013, 54(23): 6447 – 6454
- 3 Wang S J, Xing X L, Wang Y N, Wang W, Jing X L. *Polym Degrad Stab*, 2017, 144: 378 – 391
- 4 Wang M C, Ning Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11933 – 11940
- 5 Ran Q C, Gao N, Gu Y. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(9): 1610 – 1615
- 6 Qi H M, Ren H, Pan G Y, Zhuang Y Q, Huang F R, Du L. *Polym Adv Technol*, 2009, 20(3): 268 – 272
- 7 Liu Qian(刘乾), Yang Yuxue(杨玉雪), Zhang Shouhai(张守海), Xue Rendong(薛仁东), Jian Xigao(蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (5): 581 – 587
- 8 Li S, Li H, Li Z, Zhou H, Guo Y, Chen F H, Zhao T. *Polymer*, 2017, 120: 217 – 222
- 9 Ji S C, Yuan P, Hu J H, Sun R, Zeng K, Yang G. *Polymer*, 2016, 84: 365 – 370
- 10 Gao L, Zhang Q J, Li H, Yu S R, Zhong W H, Sui G, Yang X P. *Polym Chem*, 2017, 8(13): 2016 – 2027
- 11 Chen Jiansheng(陈建升), Qu Ximing(曲希明), Fan Lin(范琳), Zuo Hongjun(左红军), Sun Hongjie(孙宏杰), Yang Shiyong(杨士勇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (6): 519 – 523
- 12 Bao Feng(鲍锋), Liu Cheng(刘程), Song Yuanyuan(宋媛媛), Wu Zuoqiang(邬祚强), Wang Jinyan(王锦艳), Jian Xigao(蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (6): 692 – 699
- 13 Liu H, Li M, Lu Z Y, Zhang Z G, Sun C C, Cui T. *Macromolecules*, 2011, 44(21): 8650 – 8660
- 14 Zhou Q, Zhou Q, Geng J, Ni L Z. *High Perform Polym*, 2016, 29(3): 249 – 256
- 15 Zhou Q, Ni L Z. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(1): 10 – 16
- 16 You X T, Deng S F, Huang Y C, Liu Z Q, Hu Y H. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(13): 47301
- 17 Ye L, Han W J, Zhang R L, Hu J D, Zhao T. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(6): 4064 – 4070
- 18 Xu J F, Wang C Y, Lai G Q, Shen Y J. *Eur Polym J*, 2007, 43(2): 668 – 672
- 19 Tan D X, Shi T J, Li Z. *Res Chem Intermed*, 2011, 37(8): 831 – 845
- 20 Son D Y, Bucca D, Keller T M. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(10): 1579 – 1582
- 21 Ohshita J, Sumida T, Kunai A, Adachi A, Sakamaki K, Okita K. *Macromolecules*, 2000, 33(23): 8890 – 8893
- 22 Hu J D, Zheng Z M, Ma T, Zhang Z J, Ye J P, Wang D Y, Xie Z M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(12): 2897 – 2903
- 23 Guo K K, Li P, Zhu Y P, Wang F, Qi H M. *Polym Degrad Stab*, 2016, 131: 98 – 105
- 24 Du Fengke(杜峰可), Yuan Qiaolong(袁莽龙), Huang Farong(黄发荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (3): 410 – 418
- 25 Corriu R J P, Douglas W E, Yang Z X. *J Polym Sci, Part C: Polym Lett*, 1990, 28(13): 431 – 437
- 26 Chen M F, Xiong P L, Zhou Q, Ni L Z, Wang G C. *Polym Int*, 2014, 63(8): 1531 – 1536
- 27 Itoh M, Inoue K, Iwata K, Mitsuzuka M, Kakigano T. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694 – 701
- 28 Li Q, Zhou Y, Hang X D, Deng S F, Huang F R, Du L, Li Z P. *Eur Polym J*, 2008, 44(8): 2538 – 2544
- 29 Chen H G, Xin H, Lu J R, Tang J K, Yuan Q L, Huang F R. *High Perform Polym*, 2016, 29(5): 595 – 601
- 30 Warren J A. *MRS Bull*, 2018, 43(6): 452 – 457
- 31 Zhang Q, Lin J P, Wang L Q, Xu Z W. *Prog Polym Sci*, 2017, 75: 1 – 30
- 32 Xu Z W, Lin J P, Zhang Q, Wang L Q, Tian X H. *Polym Chem*, 2016, 7(23): 3783 – 3811
- 33 Zhang W Q, Zhang J H, Deng M C, Qi X J, Nie F D, Zhang Q H. *Nat Commun*, 2017, 8: 181
- 34 Wang Y, Liu Y J, Song S W, Yang Z J, Qi X J, Wang K C, Liu Y, Zhang Q H, Tian Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 2444
- 35 Yang K, Setyawan W, Wang S, Buongiorno Nardelli M, Curtarolo S. *Nat Mater*, 2012, 11: 614
- 36 Gautier R, Zhang X, Hu L, Yu L, Lin Y, Sunde T O L, Chon D, Poeppelmeier K R, Zunger A. *Nat Chem*, 2015, 7: 308 – 316
- 37 Bai P, Jeon M Y, Ren L, Knight C, Deem M W, Tsapatsis M, Siepmann J I. *Nat Commun*, 2015, 6: 5912
- 38 Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, Frisch M J. *J Phys Chem*, 1994, 98(45): 11623 – 11627
- 39 McLean A D, Chandler G S. *J Chem Phys*, 1980, 72(10): 5639 – 5648
- 40 Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, Pople J A. *J Chem Phys*, 1980, 72(1): 650 – 654
- 41 Becke A D. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648 – 5652
- 42 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, *et al.* Gaussian 09. Revision C.01 ed. Wallingford, CT 2010

- 43 Pogliani L. *Chem Rev*, 2000, 100(10): 3827 – 3858
- 44 Bicerano J. *Prediction of Polymer Properties*. 3th ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 2002
- 45 Zhang Lingling(张玲玲), Gao Fei(高飞), Zhou Wei(周伟), Zhang Jian(张健), Huang Farong(黄发荣), Du Lei(杜磊). *Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*, 2009, 9(3): 574 – 579
- 46 Liu L, Liu Z X, Xu W, Xu H, Zhang D Q, Zhu D B. *Tetrahedron*, 2005, 61(15): 3813 – 3817
- 47 Hachiya S, Asai K, Konishi G I. *Tetrahedron Lett*, 2013, 54(14): 1839 – 1841
- 48 Whittle M, Gillet V J, Willett P, Alex A, Loesel J. *J Chem Inf Comput Sci*, 2004, 44(5): 1840 – 1848
- 49 Wang F, Zhang J, Huang J X, Yan H, Huang F R, Du L. *Polym Bull*, 2006, 56(1): 19 – 26
- 50 Fang X, Xie X Q, Simone C D, Stevens M P, Scola D A. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1671 – 1681
- 51 Kuroki S, Okita K, Kakigano T, Ishikawa J, Itoh M. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2804 – 2808
- 52 Wang F, Xu J F, Zhang J, Huang F R, Shen Y J, Du L. *Polym Int*, 2006, 55(9): 1063 – 1068

Accelerating the Design and Synthesis of Heat-resistant Silicon-containing Arylacetylene Resins by a Material Genome Approach

Ming Chu, Jun-li Zhu, Li-quan Wang*, Jia-ping Lin*, Lei Du, Chun-hua Cai

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract We developed a material genome approach to accelerate the design and synthesis of novel heat-resistant silicon-containing arylacetylene resins. The material genome approach is based on the consideration that silicon-containing arylacetylene resins can be regarded as a combination of silane and diyne units which can be defined as genes used for combination screening. The approach presented here contains two steps. In the first step, various kinds of diynes were collected from the chemical database as candidate structures; the bond dissociation energy (BDE) reflecting heat resistance of resins was calculated; the candidate structures were preliminarily screened with the criteria of BDE; and finally 16 diynes with high BDE were obtained. In the second step, LUMO-HOMO and 50% decomposition temperature (T_{d50}) were calculated by density functional theory and molecular connection index method, respectively; and the optimized gene was obtained out of 16 candidate structures. The screened resin is poly(diphenylsilylene-ethynylene-naphthalene-ethynylene) (abbreviated as PSNP) containing the gene of 2,7-diethynylnaphthalene. To verify the screened results, we first synthesized the PSNP by Sonogashira coupling of dichlorodiphenylsilane and 2,7-diethynylnaphthalene. The molecular structure of PSNP resin was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). The curing process of PSNP resin was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the curing peak temperature (T_{peak}) of PSNP and the enthalpy of exothermic reaction are 212 °C and 173.8 J/g, respectively, which are lower than those of traditional poly(silylene-acetylenearyleneacetylene) resin (PSA). The cured PSNP resin exhibits excellent heat-resistance, where the 5% decomposition temperature (T_{d5}) of the cured PSNP resin is 561 °C. The properties of the resin are consistent with the theoretical design results, which confirms the validity of material genome method for structural screening of new silicon-containing arylacetylene resins.

Keywords Material genome approach, Silicon-containing arylacetylene, Curing temperature, Heat resistance

* Corresponding authors: Li-quan Wang, E-mail: lq_wang@ecust.edu.cn

Jia-ping Lin, E-mail: jlin@ecust.edu.cn