

酚醛树脂激波管试验的高温热解研究

马伟^{1,2}, 王苏², 范秉诚², 何宇中², 张胜涛¹, 崔季平²

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 中国科学院 力学研究所 高温气体动力学重点实验室, 北京 100080)

摘要: 使用激波管作为加热手段研究酚醛树脂在 1200~1800K 温度范围内的热解特征。气相产物中主要碳氢产物是甲烷、乙烯、乙炔、苯和甲苯。获得试验温度范围内主要碳氢产物分布随热解温度的变化关系。结果表明, 在试验温度范围内随着热解温度的升高酚醛树脂的热解机理发生重大变化。1400K 以下热解断键过程主要发生在亚甲基桥链结构上; 1400K 以上芳环开环成为主要的热解通道, 生成大量的乙炔。

关键词: 酚醛树脂; 热裂解; 激波管

中图分类号: TB324 O354.5; O643.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)02-0091-04

酚醛树脂是目前使用较广的一类高温烧蚀材料, 应用在飞行器再入过程的热防护中。其热解数据(包括热解产物和热解速率)是研究高速飞行器烧蚀流场的重要物理化学参数^[1,2]。在酚醛树脂热解研究^[3~8]中, 多用热重仪和常见裂解器作为加热手段。其中最具代表性的是 Ouchi 提出的三阶段热解机理^[3]和 Jackson 提出的氧化热解机理^[4]。Ouchi 研究了酚醛树脂在慢速升温(2°C/m in)过程中的热解, 认为随着温度的升高酚醛树脂的热解分三个阶段进行。第一阶段酚羟基之间以及酚羟基和亚甲基之间进行缩合反应, 形成醚键键接以及次甲基键接结构, 释放出水分子; 第二阶段亚甲基和醚键断裂, 生成甲烷、氢气和一氧化碳等主要产物; 第三阶段氢原子从芳环上脱离, 生成氢气。Jackson 研究了酚醛树脂在快速加热(310°C/s)中的热解过程, 提出酚醛树脂热解是按照氧化热解机理进行的, 释放出甲烷、一氧化碳、二氧化碳、苯、苯酚等主要产物。从 Ouchi 和 Jackson 研究结果的差别可以看出, 酚醛树脂在不同加热速率下表现出不同的热解机制, 所释放出的热解产物也有所差异。再入过程中飞行器表面烧蚀层的升温速率远大于常规加热速率, 可以预测在这个过程中酚醛树脂的热解将会表现出某些新的特征, 对这方面的研究尚未见报道。

本工作使用激波管作为加热手段研究酚醛树脂的热解特征。这种方法的优点是: 一, 加热速率快,

从室温加热到预期温度(1000K 以上)只需约 $1\mu\text{s}$ ^[9,10], 使研究对象瞬间置于预期温度下, 避免了在升温过程中热解反应逐步展开对研究带来的影响; 二, 激波管和飞行器再入过程的加热原理相同, 都是靠激波加热, 其加热速率处在相同量级。因此, 用激波管研究酚醛树脂的热解有助于飞行器再入过程中真实烧蚀流场的研究。为了使试验条件更接近真实烧蚀环境, 试验温度范围选定为 1200~1800K^[11]。本工作以碳氢产物为考察对象, 研究在试验温度范围内酚醛树脂的热解产物分布和主要热解机理。

1 试验

1.1 仪器及条件

试验设备如图 1, 由 1 台化学激波管和 1 台气相色谱仪耦联而成。化学激波管主要由高压室和低压室两个部分组成, 中间用隔膜隔开^[11], 是研究高温化学反应的一种通用手段。气相色谱仪所用检测器为 FID(氢焰离子检测器), 色谱柱: AT. POLA AL2O3/S 毛细柱(30m × 0.32mm × 15μm)。色谱条件: 气化室温度 250°C, 柱温 40~200°C 程序升温, 5°C/m in。

1.2 试验过程

选用已固化酚醛树脂(苯酚甲醛缩聚物), 研磨成细粉后筛分出粒径为 10μm 的粉体作为试验材料。

把载有 1mg 酚醛树脂粉末的玻璃载片放置在螺线圈上, 高压室充入氦气作为驱动气体, 低压室充

收稿日期: 2007-06-21; 修订日期: 2007-08-17

作者简介: 马伟(1982-), 男, 硕士研究生, (E-mail) mawe201@gnail.com.

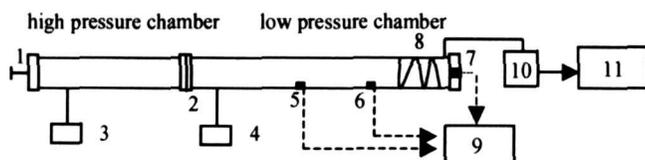


图 1 化学激波管-气相色谱仪耦合示意图

1—破膜推杆; 2—膜片; 3, 4—配气系统; 5, 6, 7—压电传感器; 8—螺线圈;
9—数据采集系统; 10—采样罐; 11—气相色谱仪

Fig 1 Sketch of chemical shock tube coupled with a gas chromatograph

1—plunger; 2—diaphragm; 3, 4—gas mixing system; 5, 6, 7—piezoelectric transducer
8—spiral coil; 9—data acquisition system; 10—sampling tank; 11—gas chromatograph

入氩气作为热浴气体。手动破膜的瞬间, 高压气体推动低压气体产生激波。激波经过螺线圈时, 边界气流受到扰动形成湍流, 使载片上的树脂粉体扬起。随后激波被低压室尾盖反射回来, 当反射激波再次经过时, 粉体所处的热浴气体被瞬时 (约 $1\mu\text{s}$) 加热到预期温度。在每次试验中, 压电传感器记录激波速度, 根据激波关系计算得到反射激波后试验区温度。通过改变低压室起始气体压力或高压室驱动气体压力, 可调节试验区温度。

破膜后在形成激波的同时产生一束稀疏波。稀疏波向高压室传播, 并被高压室端盖反射回来。反射回来的稀疏波到达试验区时, 试验区气体将被瞬时膨胀冷却至常温 (冷却速率为 $10^6\text{K}/\text{s}^{[9,10]}$)。从反射激波经过到稀疏波到达, 这段时间是试验区的特征加热时间。特征加热时间和高压室、低压室的长度以及所使用驱动气体的性质有关, 本试验中特征加热时间是 $700\mu\text{s}$ 。

激波管尾盖附近连接一个容积为 V_0 的采样罐, 事先把采样罐抽成真空, 设计的 V_0 比激波管低压室容积大 1 倍左右。激波加热完毕, 打开采样罐与激波管之间的阀门, 低压室气体便全部进入采样罐内, 随后通过六通阀进入色谱柱内分离检测。通过气相色谱定性定量分析, 求出每次试验中各种碳氢产物的质量。

2 结果及讨论

2.1 产物鉴定

酚醛树脂在激波管中热解后, 碳氢产物的色谱图如图 2 (热解温度 1400K)。产物通过保留时间鉴定, 鉴定结果示于表 1。

2.2 主要碳氢产物分布

在试验温度范围内, 主要碳氢产物是甲烷、乙

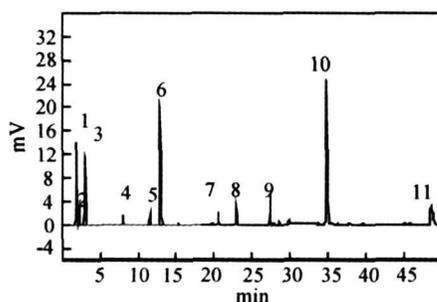
图 2 碳氢产物色谱图 (热解温度 1400K)Fig 2 Chromatogram of hydrocarbon products (pyrolysis temperature 1400K)

表 1 图 2 中各色谱峰对应的物质

Table 1 Compounds identified in Fig. 2

No	Compound name
1	methane
2	ethane
3	ethene
4	propene
5	propadiene
6	acetylene
7	n-butene
8	propyne
9	cyclopentadiene
10	benzene
11	toluene

烯、乙炔、苯和甲苯。在 $700\mu\text{s}$ 的热解时间内, 以上主要碳氢产物生成量与热解温度的关系如图 3。从图 3 可见, 当热解温度在 1400K 以下时基本没有乙炔生成; 当热解温度在 1400K 以上时, 随着热解温度的升高乙炔的生成量迅速增加。热解温度达到 1700K 以上时, 乙炔占主要碳氢产物总量的 60% 以上 (w%)。然而其他产物的生成量随着热解温度的升高变化幅度较小。

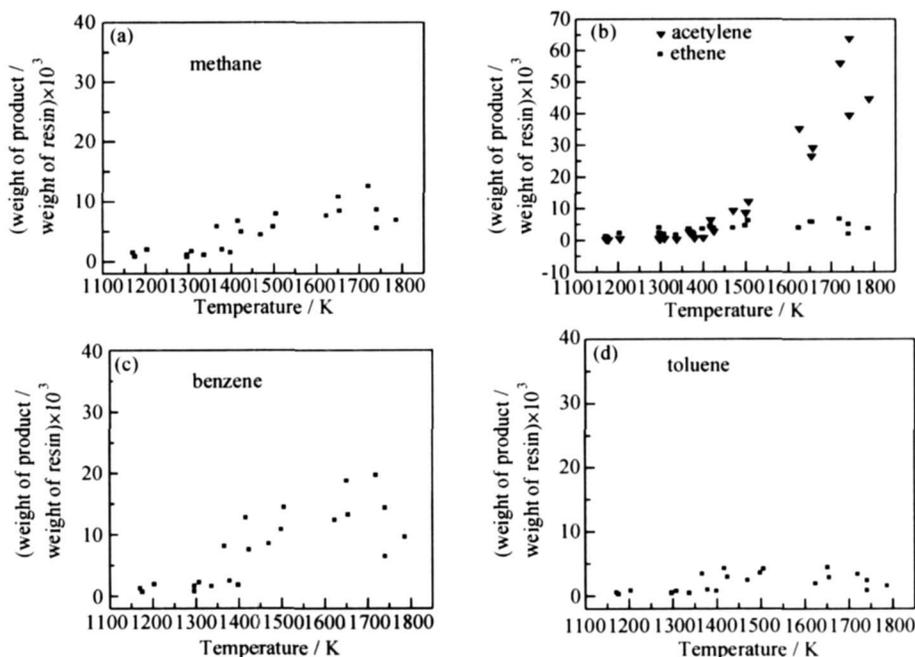


图 3 主要碳氢产物生成量与热解温度的关系

Fig 3 Variation of the major hydrocarbon products yields with pyrolysis temperature

2 3 热解机理分析

上述现象揭示了在试验温度范围内酚醛树脂热解机理的变化。热解温度在 1400K 以下时, 酚醛树脂中的芳环结构由于自身的稳定性基本上保持完好, 发生开环反应的速率非常小。热解断键过程主要发生在亚甲基键接结构上, 先生成亚甲基和芳基。亚甲基进一步反应生成甲烷、乙烯、乙炔等物质; 芳基进一步生成苯、甲苯等(图 4)。这种热解机理能够很好地解释在 1400K 以下酚醛树脂热解产物中主要碳氢产物的分布, 并且由于生成苯的通道更多, 所以随着热解温度的升高苯的产量增加更明显(图 3)。

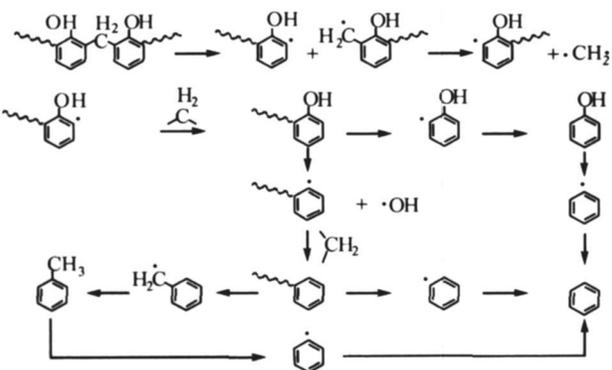


图 4 1400K 以下酚醛树脂的热解机理

Fig 4 Possible decomposition mechanism of phenolic resin below 1400K

热解温度在 1400K 以上时, 乙炔的产量迅速增加, 而其他产物变化不大。产生这种现象的原因是, 在 1400K 以上酚醛树脂中芳环的开环反应这一热解通道被激发, 并且随着热解温度的升高, 开环反应速率迅速增加, 生成大量的乙炔。为了进一步证实这种开环热解机理的正确性, 用同样的试验方法以及相同的色谱条件研究了苯酚 (1mg 固体颗粒) 在 1800K 温度下的热解, 热解产物中碳氢产物的色谱图如图 5。由图 5 可见, 苯酚在 1800K 主要的热解产物是乙炔。从而证实了在 1400K 以上, 乙炔来自酚醛树脂中芳环结构开环热解的正确性。由于芳环开环生成乙炔, 将使苯和甲苯这些带有芳环结构的产物生成量在一定温度下相应减小, 这也在试验中得到了证实(图 3)。

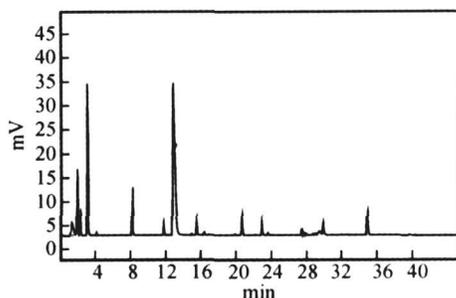


图 5 苯酚在 1800K 下热解碳氢产物色谱图

Fig 5 Chromatogram of hydrocarbon products from the pyrolysis of phenol at 1800K

3 结 论

用激波管-气相色谱耦联技术研究酚醛树脂在 1200~1800K 温度范围内的热解特征。热解产物中主要碳氢产物是甲烷、乙烯、乙炔、苯和甲苯。在试验温度范围内随热解温度的升高,酚醛树脂的热解机理发生重大变化。在 1400K 以下,亚甲基桥链断裂是主要的热解通道;在 1400K 以上,酚醛树脂中芳环结构的开环反应成为主要的热解通道,生成大量的乙炔,并且随着热解温度的进一步升高乙炔成为最主要的热解产物。由于试验中使用的加热手段和飞行器再入过程相似,这一结果对于研究再入条件下飞行器的真实烧蚀流场具有重要意义。

参考文献:

[1] KEENAN J A, CANDLER G V. Simulation of ablation in earth atmospheric entry [R]. AIAA-1993-2789.
 [2] PARK C. Chemical kinetic parameters of hypersonic earth entry [J]. Journal of Thermodynamics and Heat Transfer 2001, 15(1): 76-90
 [3] OUCHI K, HONDA H. Pyrolysis of coal I — thermal cracking of phenol formaldehyde taken as coal models [A].

8th Annual Meeting of the chemical Society of Japan [C]. 1957. 429-443
 [4] JACKSON WILLIAM M, CONLEY ROBERT T. High temperature oxidative degradation of phenol formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8 (5): 2163-2193
 [5] 徐复铭,周伟良. Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG-MS 研究 [J]. 宇航材料工艺, 2003(1): 18-23
 [6] MARTA SOBERA, JACER HETPER. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 993: 131-135.
 [7] CHERNG CHANG, TACKETT JUANITA R. Characterization of phenolic resins with the megavolts entry-mass spectrometry [J]. Thermochimica Acta, 1991, 192: 181-190
 [8] BLAZS M, THT T. Thermal decomposition of methylene bridges and methyl groups at aromatic rings in phenol formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1986, 10(1): 41-50
 [9] GAYDON A G, HURLE I R. The shock tube in high-temperature chemical physics [M]. New York Reinhold Publishing Corporation, 1963.
 [10] WANG TSANG, ASSA LIFSHITZ. Shock tube techniques in chemical kinetics [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1990, 41: 559-599.
 [11] 范秉诚,崔季平. 魔洞型单脉冲激波管 [J]. 气动实验与测量控制, 1990, 4 (3): 8-62

Pyrolysis Study of Phenolic Formaldehyde Resin at High Temperature by Shock Tube Test

MA Wei^{1,2}, WANG Su², FAN Bing-cheng², HE Yu-zhong², ZHANG Sheng-tao¹, CUI Ji-ping²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract The pyrolysis behavior of phenolic formaldehyde resin was studied in a shock tube at high temperatures between 1200K and 1800K. The major hydrocarbon products were identified as methane, ethene, acetylene, benzene and toluene. The variation of the major products distribution with pyrolysis temperature was obtained. It was found that the thermal decomposition of phenolic formaldehyde resin mainly took place at the methylene bridges at the temperatures below 1400K, while the cracking of aromatic framework became the major pyrolysis pathway at the temperatures above 1400K, which gave birth to large amount of acetylene.

Key words phenolic formaldehyde resin; pyrolysis; shock tube