

酚醛树脂热解高斯分峰法

周启超 杨红亮 季妮芝 陈伟华

(空间物理重点实验室,北京 100076)

文 摘 为了准确描述酚醛树脂热解时相互重叠的反应过程,进行了5种线性升温速率下的酚醛树脂热分析试验,提出一种高斯分峰方法。该方法通过分析酚醛树脂的微分热重(DTG)曲线以及不同温度下热分解产物的种类和含量,将酚醛树脂热解划分为四个反应过程。分峰结果与试验结果吻合较好,对后续准确求解酚醛树脂各个反应过程热分解动力学参数有重要意义。

关键词 高斯分峰,热解气体,反应方程,酚醛树脂,热分解

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.003

Gaussian Peak Separation Method for Thermal Decomposition of Phenolic Resin

ZHOU Qichao YANG Hongliang JI Nizhi CHEN Weihua

(Science and Technology on Space Physics Laboratory, Beijing 100076)

Abstract In order to accurately model the overlapping pyrolysis reactions of phenolic resin, thermal analysis experiment with phenolic resin under five constant linear heating rates is conducted, and a Gaussian peak separation method is proposed. In this method, through the analysis of the differential thermogravimetric (DTG) curves of phenolic resin and the types and contents of the thermal decomposition products at different temperatures, the pyrolysis reactions of phenolic resin are divided into four. The results of peak separation are in good agreement with the experiments, which has important significance on the true determination of the kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic resin.

Key words Gaussian peak separation, Pyrolysis gas, Reaction equation, Phenolic resin, Thermal decomposition

0 引言

酚醛树脂是一种应用广泛的烧蚀热防护材料基体,在一定条件的气动加热下,会发生复杂的分解碳化反应,影响防热层温度场的分布。因此,准确描述酚醛树脂的热分解过程,对防热层温度场的精确计算意义重大^[1-2]。但是研究发现,酚醛树脂的热分解过程非常复杂。W. M. Jackson等^[3]提出酚醛树脂的热分解是按照氧化热解方式进行的。K. Ouchi等^[4]提出酚醛树脂的热解分三个阶段进行,并得到许多研究者的证实。进一步研究认为^[5],酚醛树脂的热分解过程可以看作由几个主要反应组成,每个反应并不代表一个化学元素间的反应,而是一系列相对复杂的反应集合,这几个反应集合在温度上是彼此交叉重叠的。

基于这种认识,为了计算每个反应的动力学参

数,需要将彼此重叠的反应分离开,通常采用分峰拟合方法^[5-6]。然而,对于同一条热分解曲线,若采用的分峰条件不同时,会获得截然不同的分峰结果,从而得到不同的热分解动力学参数。可见,合理正确地划分酚醛树脂热分解反应过程是准确获得各个反应过程热分解动力学参数的前提。本文结合酚醛树脂热分析试验的DTG曲线以及不同温度下热分解产物的种类和含量,提出一种高斯分峰方法,利用该方法将酚醛树脂热解划分为四个反应过程,分峰结果与试验结果吻合较好。

1 试验与分析

1.1 试验过程

试验材料为已固化酚醛树脂,研磨成粉末,每次称取约10 mg用于热重试验。试验采用德国耐驰公司的综合热分析仪(NETZSCH STA 449F3),升温速

收稿日期:2015-02-04

作者简介:周启超,1988年出生,硕士研究生,主要从事树脂热分解研究工作。E-mail:zhouqch@163.com

率依次为 5、10、20、30 和 40℃/min,由室温加热至 1 000℃。试验过程中通氮气保护,流量为 100 mL/min。

1.2 试验结果与分析

图 1 是酚醛树脂在 5 种升温速率下的 DTG 曲线,可以看出,在 520 和 800 K 附近存在两个明显的失重峰,且高温下的失重峰两侧各有一个“凸肩”。假设每一个失重峰代表一种反应过程,显然需要采用多个反应方程才能描述该过程。由于各个失重峰并不是独立的,表明各个反应过程是相互重叠的。因此,为了准确描述该过程,需要确定酚醛树脂热解时的反应数量并将其分离开,本文采用高斯分峰方法。

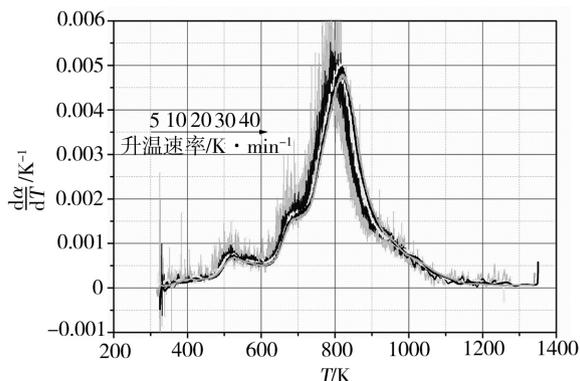


图 1 5 种升温速率下的酚醛树脂 DTG 曲线

Fig. 1 DTG curves of phenolic resin of five heating rates

2 高斯分峰法

高斯分峰是用若干个高斯函数来拟合热分析试验获得的 DTG 曲线。其中采用的高斯函数为

$$y = \frac{A_0}{W\sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{x - x_c}{W} \right)^2 \right] \quad (1)$$

式中: A_0 、 W 和 x_c 分别为高斯峰的面积、半峰宽以及峰值位置。尽管很多软件都具有高斯函数拟合功能,但拟合时输入的条件(高斯函数的个数以及高斯函数参数)不同,最终得到的拟合结果千差万别。因此,确定合理的高斯分峰拟合条件十分关键,尤其是确定合理的高斯峰数量。一种合理的假设是每一个反应过程用一个高斯峰表达,故首先需要确定酚醛树脂热解时发生的反应数量。

2.1 反应方程

酚醛树脂热分解过程中会产生气体,假设热分解损失的质量全部转化为气体,且每个反应产生特定组分的气体,则根据酚醛树脂热分解气体的分布情况可以推测发生的反应。Sykes 等^[7-8]测量了酚醛树脂在不同温度下热分解产物的种类以及含量,测量结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,热分解产物中苯、甲苯和二甲苯酚的含量较小,可以忽略。故假设热分解只产生水、苯酚、一氧化碳、二氧化碳、甲烷以及氢气 6 种^[9]。则只考虑这 6 种气体时,各气体在不同温度下

产生的摩尔分数如图 3 所示。

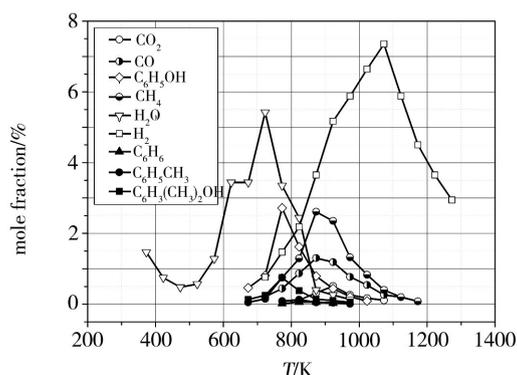


图 2 酚醛树脂热分解 9 种产物分布曲线

Fig. 2 Distribution of nine kinds of products from decomposition of phenolic resin

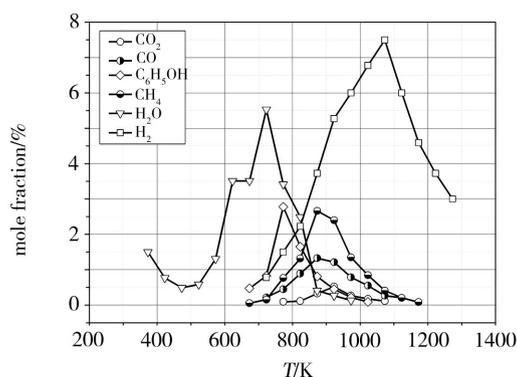
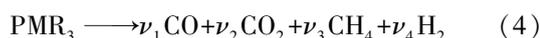


图 3 酚醛树脂热分解 6 种产物分布曲线

Fig. 3 Distribution of 6 kinds of products from decomposition of phenolic resin

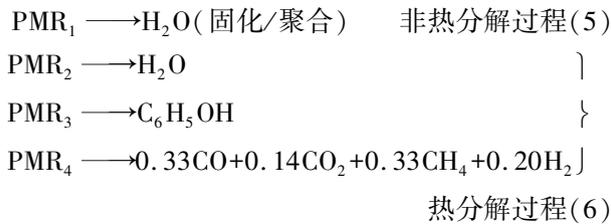
从图 3 可以看出,每种气体的产生量都存在一个峰值,并且峰值对应的温度不尽相同。其中水、苯酚以及氢气的峰值温度依次为 723、773 以及 1 073 K,而一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的峰值温度皆近似为 873 K。假设热分解损失的质量全部转化为上述 6 种气体,则根据气体的峰值温度可以将热分解过程划分为四个反应过程,其中三个反应分别只生成水、苯酚和氢气,另一个反应同时生成一氧化碳、二氧化碳和甲烷三种气体。然而,在图 1 的酚醛树脂 DTG 曲线中,在温度高于 900 K 之后并没有明显的失重峰。这可能是因为氢气的摩尔质量很小,在该温度下虽然产生的氢气摩尔数量很大,但质量较小,从而没有出现明显的质量变化峰。为了简化计算,不单独考虑生成氢气的反应,而假设存在一个反应同时生成一氧化碳、二氧化碳、甲烷和氢气,则酚醛树脂的热分解过程包含如下三个反应:



式中, $\text{PMR}_i (i=1,2,3)$ 是假设的反应物。

对于最后一个反应,根据一氧化碳、二氧化碳、甲烷

烷以及氢气产生的质量比,可以确定反应中各个气体的质量系数依次为 $\nu_1=0.33, \nu_2=0.14, \nu_3=0.33, \nu_4=0.20$ 。另外, Sykes 等^[9] 研究认为, 尽管酚醛树脂经过相当充分的固化反应, 但在热分解开始之前还是会发生进一步的聚合固化反应, 释放出一定量的水, 在酚醛树脂的 DTG 曲线上表现为在 600 K 之前存在一个失重峰, 如图 1 所示。为了准确描述酚醛树脂受热后的质量变化规律, 将该反应与上述三个热分解反应一起考虑, 最终假设酚醛树脂热解时发生如下四个反应:



2.2 分峰条件

前面已经确定酚醛树脂热解时发生四个反应, 因此采用四个高斯函数进行拟合是合理的。进一步需要确定每个高斯函数的参数。根据每个反应产生的气体质量与总质量之比确定每个高斯峰的面积 A_0 , 根据每个反应气体生成量的峰值温度确定高斯峰的峰值位置 x_c 。为此, 首先将每个反应在不同温度下产生的气体质量与总质量的百分比绘制成温度的曲线如图 4 所示。

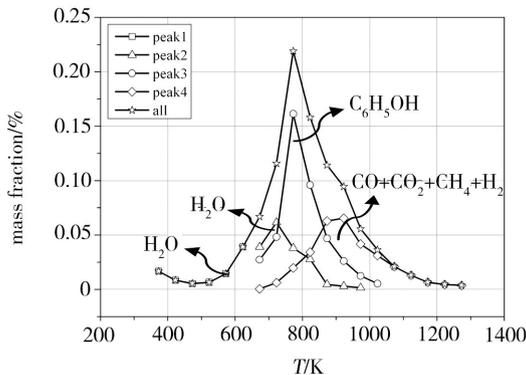


图 4 酚醛树脂不同反应过程产物分布

Fig. 4 Product distribution from decomposition of phenolic resin at different reactions

从图 4 中可以发现, 酚醛树脂热分解的三个反应分别发生在 600 ~ 800 K、700 ~ 900 K 和 700 ~ 1100 K, 峰值位置依次在 700、800 和 900 K 附近。考虑到实际峰值位置应该在某一个温度区间内波动, 故选取了 ± 50 K 的偏差。将图 4 中每个反应曲线在各个温度下的值求和, 获得各个反应产生的气体质量与总质

量之比, 依次为 0.175、0.423 和 0.311。对于非热分解反应, 不同的工艺条件下, 材料的固化程度有所差异, 从而该反应也有所不同, 即该反应与材料的工艺条件相关。根据酚醛树脂的 DTG 曲线, 假设其峰值位置为 523 K, 高斯峰面积为 $1-0.175-0.423-0.311=0.091$ 。据此得到高斯分峰拟合条件, 如表 1 所示。

表 1 高斯分峰拟合条件

Tab. 1 Rules of Gaussian peak separation

| Peaks | A_0 | x_c/K | W |
|-------|-------|-------------------|-----|
| Peak1 | 0.091 | 523 | >0 |
| Peak2 | 0.175 | $700 \pm 50^{1)}$ | >0 |
| Peak3 | 0.423 | 800 ± 50 | >0 |
| Peak4 | 0.311 | 900 ± 50 | >0 |

Explement; 1) deviation of x_c value.

2.3 分峰结果

根据表 1 中的高斯分峰拟合条件, 采用 ORIGIN8.5 进行高斯分峰。对于 10 K/min 升温速率下的酚醛树脂 DTG 曲线, 其高斯分峰拟合结果如图 5 所示。

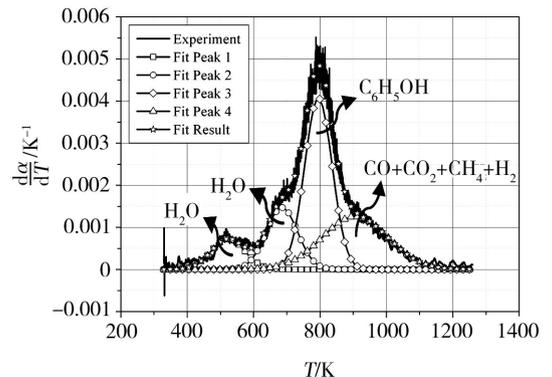


图 5 10 K/min 升温速率下的高斯分峰结果

Fig. 5 Gaussian peak separation at 10 K/min

由图 5 可见, 高斯分峰拟合结果与试验结果吻合较好, 且热分解的三个反应曲线与图 3 中热分解气体质量变化曲线相一致, 说明高斯分峰结果较为合理。由于本文所用材料与 Sykes 所用材料的固化程度不同, 因此非热分解反应与图 3 存在一定差异。

采用上述方法获得其余升温速率下酚醛树脂 DTG 曲线的高斯分峰拟合结果, 如图 6 所示。

不同升温速率下的酚醛树脂 DTG 曲线的高斯分峰拟合结果是一致的 (包括非热分解反应), 并且均与试验结果吻合较好, 变化趋势与热分解产物分布相似, 表明本文所采用的高斯分峰方法是合理的。

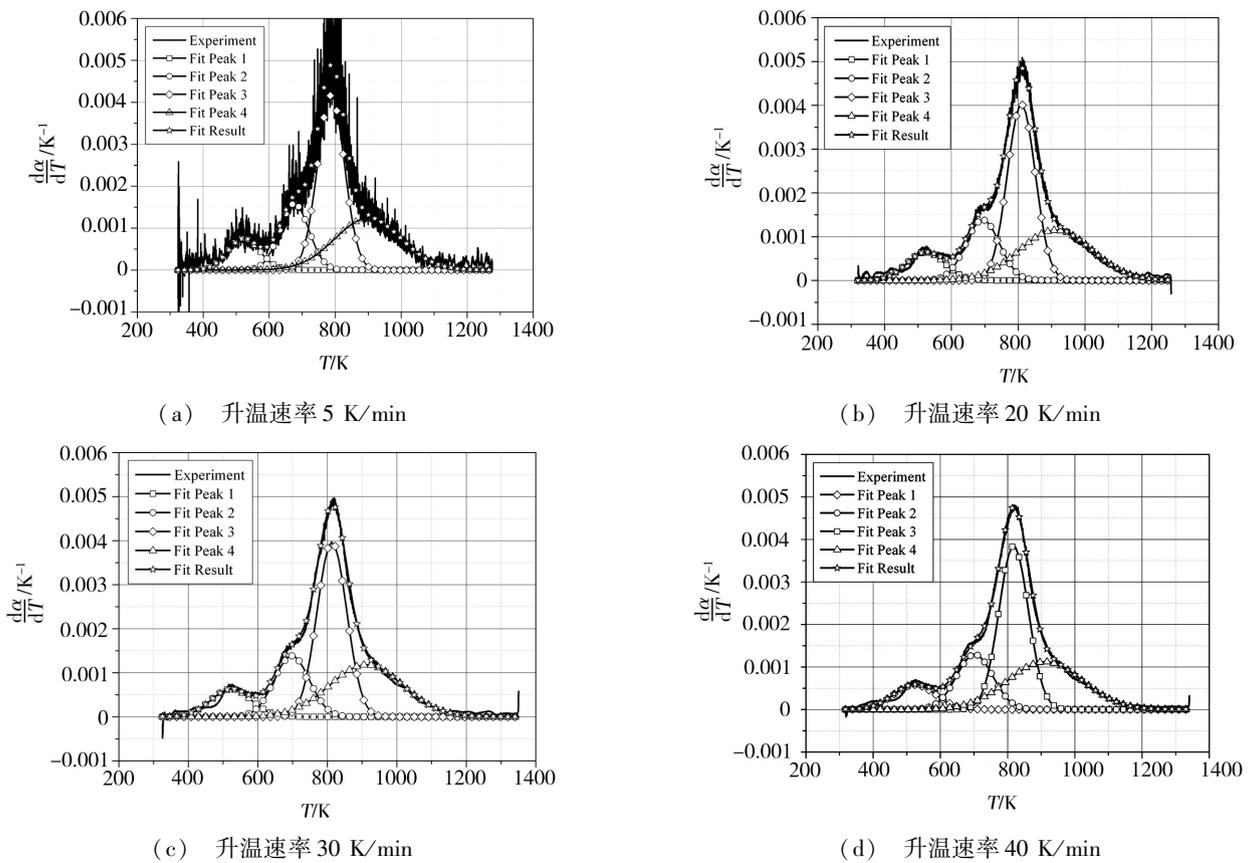


图6 不同升温速率下的高斯分峰拟合结果

Fig. 6 Gaussian peak separation at 5,20,30 and 40 K/min

3 结论

采用本文提出的高斯分峰方法,将酚醛树脂热解划分为四个反应过程。高斯分峰拟合结果与试验结果吻合较好,且变化趋势与热分解产物分布相似,表明所提出的高斯分峰方法是合理的。研究结果对相关研究具有一定的指导帮助作用,对后续求解各个反应过程热分解动力学参数具有重要意义。

参考文献

[1] Lachaud J, Magin T E, Cozmuta I, et al. Ashort review of ablative material response models and simulation tools [C]. The 7th Aerothermo-dynamics Symposium, May 9-12, 2011

[2] Mansour N N, Lachaud J, Magin T E, et al. High fdel-ity charring ablator thermal response moel [C]. The 42nd AIAA Thermophysics Conference, 2011

[3] Jackson W M, Conley R T. Hightemperature oxidative degradation and phenol-formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Applied Science, 1964, 8 (5): 2163-2193

[4] Ouchi K, Honda H. Pyrolysis of coal. I. Thermal cracking of phenol-formaldehyde resins taken as coal models [J]. Fuel, 1959, 38(4): 429-443

[5] Trick K A, Saliba T E, Sandhu S S. Akinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon phenolic composite [J]. Carbon, 1997, 35(3): 393-401

[6] 马伟,王苏,崔季平,等. 酚醛树酯的热解动力学模型[J]. 物理化学学报, 2008, 24(6):1090-1094

[7] Sykes F G, Jr. Decompositioncharacteristics of a char-forming phenolic polymer used for ablative composites [R]. NASA TN D-3810, 1967

[8] Wong H W, Peck J, Edwards R. Measurement of pyrolysis products from phenolic polymer thermal decomposition [C]. The 52nd Aerospace Sciences Meeting, 2014

[9] 张宗强,匡松连,缪长礼,等. 树脂基防热材料长时间烧蚀后的变形问题[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(2):54-57

(编辑 李洪泉)