

酚醛树脂高温热解的激波管实验研究

闫卫锋 王 苏¹⁾ 马 伟 李帅辉 范秉诚 何宇中 崔季平

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100190)

摘要 采用激波管方法研究了酚醛树脂在温度 1 100 K~1 800 K 范围之间的热解过程. 在激波管高温和短实验时间条件下, 分析了实验样品颗粒在高温气相中的传热过程, 讨论了样品颗粒达到热平衡的条件. 通过色谱和质谱方法检测热解产物, 获得了酚醛树脂高温热解产物分布和热解速率常数. 酚醛树脂高温热解最主要的产物为水、一氧化碳、氢、乙炔和苯. 温度 1 400 K 将酚醛树脂热解分为高温和低温区, 分别表现出不同的热解速率常数与温度的关系.

关键词 酚醛树脂, 热解, 再入过程, 激波管, 质谱分析, 色谱分析

中图分类号: O354.5, TB324, O643.5 文献标识码: A 文章编号: 0459-1879(2009)04-0463-06

引 言

酚醛树脂是使用较广的一类高温烧蚀材料, 广泛应用于在飞行器再入过程热防护中. 再入时气动加热使得飞行器周围流场内空气发生解离, 同时烧蚀材料的热解产物进入到流场中, 与空气发生一系列复杂的化学反应, 将对流场的光电特性产生重大影响^[1~3]. 烧蚀材料的热解速率常数是研究烧蚀流场的重要物理化学参数, 气相热解初产物分布是建立烧蚀流场高温气相化学反应动力学模型的基础. 烧蚀材料的高温热解特性依赖具体材料的性质, 并与材料的制备条件密切相关, 所以对特定的烧蚀材料建立评价热解特性的方法, 并获得热解动力学参数具有重要意义, 可为烧蚀流场的光电特性研究奠定基础.

在烧蚀材料的研究中有直接模拟法, 如弹道靶实验、电弧风洞、燃气实验装置等. 直接模拟法接近实际工程条件, 可以模拟高温条件下的烧蚀现象, 但是直接模拟法给出的是宏观效果. 烧蚀材料热解动力学特性和热解机理研究一般采用热失重法, 实验是在较小的升温速率下进行, 传热的特征时间远大于热解反应的特征时间, 最具代表性的热重实验升温速率为 10 K/min 量级, 实验温度范围通常在 1 000 K 以下^[4,5]. 在酚醛树脂热解研究中, Ouchi 等^[6]提出的三阶段热解机理得到了普遍认同, 热解释放出水、甲烷、氢气和一氧化碳等主要产物. Jackson

等^[7]提出酚醛树脂热解是按照氧化热解方式进行, 热解反应产生甲烷、一氧化碳、二氧化碳、苯和苯酚等主要产物. Rao 等^[8]实验证实了酚醛树脂的热解特性与材料的制备条件密切相关, 不同的制备条件可以产生不同的交联度, 导致固化的酚醛树脂热解活化能可以从 90 kJ/mol 变化到 170 kJ/mol, 相差近 1 倍. 再入过程中飞行器表面烧蚀层的升温速率远大于常规的热重实验, 可以预测在这个过程中酚醛树脂的热解将会出现某些新的特征.

本文使用激波管作为加热手段研究酚醛树脂的高温热解特性. 与传统的热重实验相比, 激波管实验升温速率快, 达 10^9 K/min 量级, 实验传热的特征时间远小于烧蚀材料热解的特征时间, 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. 另外采用热失重法得到的热解动力学参数是否适用于高温条件下的热解特性尚需要采用其它方法进行验证. 激波管和飞行器再入过程都是激波压缩加热, 其升温速率更接近. 因此, 采用激波管实验研究酚醛树脂热解, 有助于对飞行器再入过程中真实烧蚀过程的认识.

1 激波管实验

1.1 实验过程

在激波管中利用惰性气氛条件下反射激波后 5 区高温状态加热烧蚀材料样品发生热解, 产生热解

2009-03-16 收到第 1 稿, 2009-06-10 收到修改稿.

1) E-mail: suwang@imech.ac.cn

初产物, 经激波管高压室端部反射的强稀疏波快速膨胀冷却使热解初产物冻结, 冷却速率达 10^6 K/s, 然后采用色谱联合质谱分析为监测手段测量热解气相初产物分布. 在惰性气氛条件下进行热解保证了热解初产物不发生氧化反应, 由于经强稀疏波快速冷却而冻结, 保证了热解初产物不发生进一步的热解、聚合等反应, 也提供了静态色谱和质谱分析的可能性.

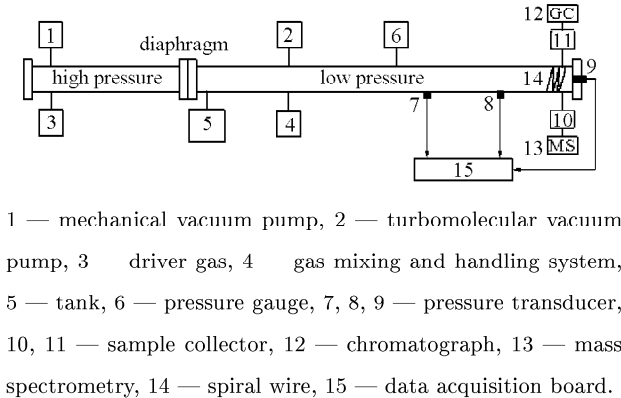


图 1 单脉冲化学激波管示意图

Fig.1 Sketch of a single-pulse chemical shock tube

实验在中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室的单脉冲化学激波管上进行, 设备示意图如图 1 所示. 激波管内径 4.4 cm, 低压室长 1.8 m, 高压室长 1.2 m. 高压室用 He (纯度 99.5%) 驱动, 低压室用惰性气体纯 Ar (纯度 99.9%) 为热浴气体. 高压室由机械泵抽真空, 低压室由涡轮分子泵抽到极限真空 3×10^{-2} Pa, 系统漏率小于 5×10^{-3} Pa/min. 低压室管壁上安装的压电传感器记录激波的速度, 低压室尾盖上装置的压阻传感器记录反射激波后 5 区的压力变化. 传感器记录的信号输入数据快速采集器记录和处理. 在每次实验中, 由记录的激波速度根据激波关系式得到反射激波后实验区的温度, 通过改变高压室驱动气体压力改变实验温度. 将粉末样品置于玻璃载片上从低压室尾盖处推入距尾盖 6 cm 处, 在玻璃片前面放置螺线圈, 作用是在入射激波后气流中生成涡旋, 反射激波与涡旋相作用形成细小的涡团, 使放置的样品颗粒在激波作用时充分扬起处于 5 区热浴气体气氛中. 在低压室近膜片处装有体积为 2.0×10^4 cm³ 的容纳室, 用于吸收反射激波, 避免反射激波多次反射而对实验样品多次加热, 以保证激波管单脉冲运行. 在低压室尾部连接有气体样品采样罐并连接气相色谱仪和质谱仪. 激波管低压室和采样罐都缠缚有加热带, 在实验过程中

都恒温在 343 K 以减少管壁吸附. 样品颗粒经激波脉冲加热后, 表面层将发生热解, 产物进入周围 Ar 气氛中, 经稀疏波快速膨胀冷却冻结后, 经过采样罐进入气相色谱仪和质谱仪进行定性与定量分析.

实验样品为颗粒直径 $10 \mu\text{m}$ 的酚醛树脂粉体. 激波管实验区温度范围为 1000 K~2000 K, 压力范围为 1~5 atm, 实验时间约为 700 μs .

气相热解产物检测系统包括两台气相色谱仪 (北京分析仪器厂 SP-3420) 和一台四级杆质谱仪 (美国 AMETEK 公司 LC200M). 气相色谱仪均为氢焰离子检测器, 色谱柱分别为 AT. POLA AL₂O₃/S 毛细柱 (30 m \times 0.32 mm \times 15 μm) 和 DB-1 毛细柱 (50 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm), 分别用于低碳数和高碳数碳氢化合物的检测. 采用质谱仪对气相产物中的 H₂O, H₂, CO 和 CO₂ 进行检测.

1.2 热解产物分析

由于采样罐中包含大量的低压室热浴气体 Ar, 质谱定量分析采用以 Ar 为内标物和标准气体标定质谱峰的方法. 采样罐中气相产物 i 组元质量为

$$m_i = M_i n_{\text{Ar}} \frac{H_i}{H_{\text{Ar}}} F_i \quad (1)$$

其中 M_i , H_i 为 i 组份分子量和质谱峰高; F_i 为在实验条件下 i 组份质谱峰高与浓度之间的换算系数, 由标准气体标定获得; n_{Ar} 为采样罐中内标物 Ar 气的摩尔数.

色谱分析中, 碳原子数小于 6 的低碳化合物的定量分析采用有效碳数法, 即先用标准混合气体的色谱峰面积计算出单位浓度有效碳数的平均绝对响应值, 再用平均值计算各低碳化合物的浓度, 进而根据内标物的量得出气相产物的生成量. 碳原子大于 6 的产物采用外标法进行定量分析^[9].

2 激波管中样品颗粒传热分析

激波管实验中激波加热状态由激波速度测量按激波关系推定. 采用颗粒样品进行激波管热解实验, 要求样品颗粒的热状态能由激波管条件决定. 激波加热的热浴条件是可以由激波关系及初始条件唯一确定, 但是颗粒的传热明显具有不定常性质, 只有当激波加热时间与传热特征时间相比较为长的条件下才可以当作准定常处理. 对于实际使用的样品颗粒, 对这一传热过程进行分析, 并确定在激波管实验 5 区热浴条件下样品颗粒的表面温度, 以获得实验热解速率测定的实际控制温度.

激波管实验时样品颗粒粉末置于一个光滑载片上, 载片放置于激波管后尾盖前 6 cm 处位于管子的中心轴线上. 沿管壁安装有螺线圈, 以使入射激波后平直层流湍化. 为确定起见, 选取一典型的激波状态进行分析: 起始压力 $P_1 = 8.0 \text{ kPa}$ 的 Ar, $T_1 = 343.2 \text{ K}$, $\rho_1 = 1.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, 入射激波速度 $M_S = 2.3$, $u_2 = 4.8 \times 10^4 \text{ cm/s}$, 反射激波后 $T_5 = 1500 \text{ K}$, $\rho_5 = 5.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, 实验时间 $\tau = 700 \mu\text{s}$, 样品颗粒直径 $d = 10 \mu\text{m}$. 反射激波后小球相对于气流的运动 u_p 是由 2 区气流牵动保持的速度并在 5 区突然制动时作阻尼减速, $u_p = u_2 \exp(-t/t_f)$. 按小 Re 数下的 Stokes 公式, 阻尼时间常数 $t_f = \pi d^2 \rho_s / (18\eta)$, 其中小球密度 $\rho_s = 1.31 \text{ g/cm}^3$, 5 区气体的黏性系数 $\eta = 6 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 计算得 $t_f = 3.5 \times 10^{-4} \text{ s}$. 当 $t = 3.0 \times 10^{-4} \text{ s}$ 时, $u_p = 0.4u_2$; $t = 5.0 \times 10^{-4} \text{ s}$, $u_p = 0.2u_2$; $t = 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}$, 达到终末速度 $u_p = 0.1u_2$. 绝大部分时间内 u_p 在 $0.2u_2$ 附近运动, 故取 $u_p = 0.2u_2$, 误差因子在 2 的范围内.

小球在反射激波后 5 区状态下运动无量纲量 $Re = u_p d \rho_5 / \eta$. 在反射激波后, $T_5 = 1500 \text{ K}$, $\rho_5 = 5.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, $u_p = 0.2u_2 = 9.6 \times 10^3 \text{ cm/s}$, 代入计算得 $Re = 9.3$. 另一运动无量纲量 $M = u_p / a_5$, 1500 K 时 Ar 的 $a_5 = 7 \times 10^4 \text{ cm/s}$, 故 $M \approx 0.1$. 小球运动的 $Kn = (\pi r / 2)^{1/2} M / Re$, 将各值代入计算得 $Kn = 4 \times 10^{-2}$, 处于过渡区域内. 对过渡区域小球传热的 Stanton 数, 采用自由分子流 Stanton 数 $St_{fm}(M)$ 和连续流 Stanton 数 $St_c(Re)$ 之间的组合经验公式^[10]

$$St(Re \cdot M) = St_{fm}(M)[1 + St_{fm}(M)/St_c(Re)]^{-1} \quad (2)$$

在连续流 $Re = 9.3$ 的条件下, 小球传热 $St_c = 0.7$. 在自由分子流 $M = 0.1$ 的条件下, $St_{fm} = 1.28$, 故 $St(Re \cdot M) = 0.45$.

采用 Fourier 数 $Four = (\lambda_s / (\rho_s C_{ps})) (t_l / r^2)$ 度量小球内温度达到平衡的程度, 其中 $\lambda_s / (\rho_s C_{ps})$ 为固体的导热系数. 对酚醛树脂, $\lambda_s = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho_s = 1.3 \text{ g/cm}^3$, $C_{ps} = 0.31 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_s / (\rho_s C_{ps}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. 小球半径 $r = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, 实验时间 $t_l = 7 \times 10^{-4} \text{ s}$, 代入计算得 $Four = 7.1$.

在本实验条件下, St 数有限, 但固相 $Four$ 数大, 此时近似设小球内部温度均匀, 但由于有限表面热流而造成有限升温速率. 由于大的 $Four$ 数, 固相内的温度迅速达到表面的温度 $T = T_w$, 故有能

量守恒方程

$$St \rho_u C_p \pi d^2 (T_5 - T) = -\rho_s C_{ps} \left(\frac{\pi d^3}{6} \right) \frac{d(T_5 - T)}{dt} \quad (3)$$

在初始条件 $T = T_0 (t = 0)$, 获得颗粒表面温度随时间的变化为

$$\frac{T}{T_5} = 1 - \left(1 - \frac{T_0}{T_5} \right) \exp \left(-\frac{t}{t_s} \right) \quad (4)$$

$$t_s = \left(\frac{\rho_s C_{ps} d}{\rho C_p u} \right) (6St)^{-1} \quad (5)$$

将已知各量代入得 $t_s = 4.3 \times 10^{-4} \text{ s}$, 可见在激波管实验时间 $t_l = 7 \times 10^{-4} \text{ s}$ 内酚醛树脂颗粒表面温度并未达到与热浴温度 T_5 完全平衡, 酚醛树脂是在动态升温过程中发生热解.

为了表示有限热流率对颗粒表面温度的影响, 采用等效表面温度 T_c 来描述激波管实验中颗粒表面的温度状态. 热解速率可以表示为 Arrhenius 形式, 即热解速率 dm/dt 可表示为

$$\frac{dm}{dt} = A \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right) m_0 \quad (6)$$

其中 m 为实验加热时间内的总热解量, m_0 为样品初始量, θ 为热解特征温度, 热解速率常数指前因子 A 的量纲为 s^{-1} . 将式 (4) 代入式 (6) 并对时间积分

$$\frac{m}{m_0} = At_s \int_0^{\tau_m} \exp \left[-\frac{\theta/T_5}{1 - (1 - T_0/T_5) \exp(-\tau)} \right] d\tau \quad (7)$$

式 (7) 中 τ_m 为激波管实验中的无量纲实验时间 $\tau_m = t_l / t_s$. 按照 St 数与 $Four$ 数均大的条件下处理实验数据得 $\theta = 10105 \text{ K}$, 目前 St 数有限而 $Four$ 数大的条件下认为 θ 保持恒定, 式 (7) 积分中被积函数在无量纲时间 $\tau < 1$ 以下很小, 即加热早期对热解贡献很小, 所以式 (7) 的积分可以视为在 $\tau_{0.1}$ 到 τ_m 之间的积分, 其中 $\tau_{0.1}$ 取为 $f(\tau_{0.1}) = 0.1f(\tau_m)$. 对 $\tau = \tau_{0.1}$ 到 $\tau = \tau_m$ 的积分用中值定理表示

$$\int_{\tau_{0.1}}^{\tau_m} f(\tau) d\tau = f(\tau_c) (\tau_m - \tau_{0.1}) \quad (8)$$

左方积分用数值方法求出, 由右方算出等效温度 $T_c = T_5 [1 - (1 - T_0/T_5) \exp(-\tau_c)]$, 无量纲有效实验时间 $\Delta\tau_e = \tau_m - \tau_{0.1}$ 和有效实验时间 $t_e = t_s \times \Delta\tau_e$ 与 5 区加热时间之比 t_e / t_l , 结果见表 1.

以上的结果显示, 考虑到 St 数有限情况下的有限热流率, 小球升温有一过程, 其等效加热温度在 $T_5 = 1100 \text{ K} \sim 1700 \text{ K}$ 之间时只达到 T_5 值的 80% 左右, 有效加热时间为 5 区实验时间的 50% 左右.

表 1 等效温度 T_c 和有效实验时间 t_e

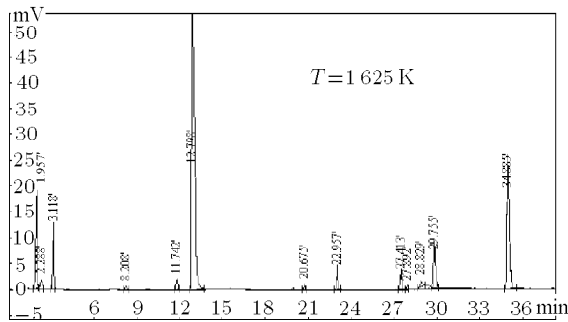
Table 1 Equivalent temperature T_c and effective experimental duration time t_e

T_5/K	$\tau_{0.1}$	$\Delta\tau_e$	t_e/t_l	T_c/K	T_c/T_5
1100	0.87	0.76	0.47	889	0.81
1300	0.84	0.79	0.48	1029	0.79
1500	0.81	0.82	0.50	1168	0.78
1700	0.78	0.84	0.52	1304	0.77

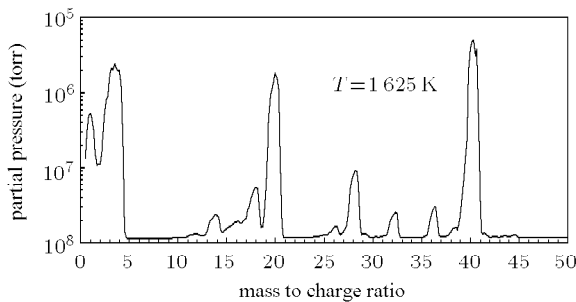
3 实验结果

3.1 热解产物分布

图 2 为 1.25 mg 酚醛树脂在 1625 K 温度下热解实验得到的典型色谱图和质谱图. 通过色谱和质谱对激波管实验热解产物进行全量分析, 得到酚醛树脂高温热解产物分布.



(a) 典型色谱图
(a) Typical chromatogram



(b) 典型质谱图
(b) Typical mass-spectrogram

图 2
Fig.2

色谱分析结果显示, 酚醛树脂热解碳氢化合物产物主要包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丙二烯、乙炔、正丁烯、1,3- 丁二烯、丙炔、环戊二烯、甲基环戊二烯、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、二甲基酚. 质

谱分析结果显示, 酚醛树脂主要热解产物还包括氢气、一氧化碳和水. 图 3 和图 4 分别给出了酚醛树脂热解气相产物各组分在气相产物中的质量分数和摩尔分数随温度变化的结果. 从质量分布衡算, 酚醛树脂高温热解最主要产物为水、一氧化碳、乙炔和苯. 从摩尔数分布衡算, 高温热解最主要产物为氢气、水、一氧化碳和乙炔.

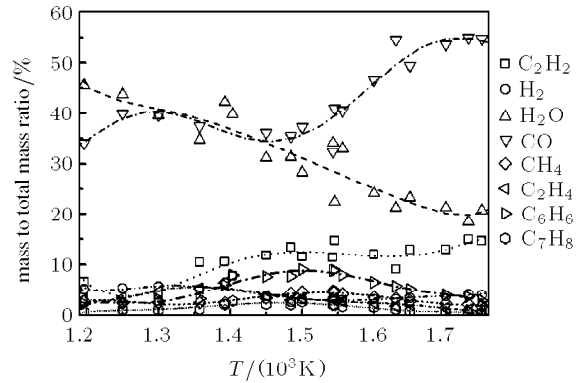


图 3 热解产物质量分数随温度的变化

Fig.3 Pyrolysis product distribution of mass fraction with temperature

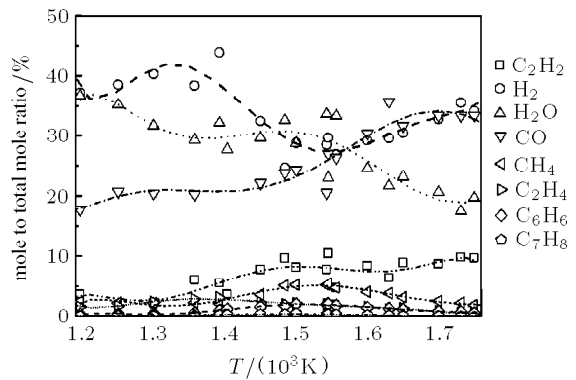


图 4 产物摩尔分数随温度的变化

Fig.4 Pyrolysis product distribution of mole fraction with temperature

3.2 热解速率常数

在高温快速的热解速率下, 热解过程可能有材料内部扩散特征时间大于热解特征时间, 出现扩散阻滞效应, 需要考虑热解材料内部扩散对热解速率的影响 [11]. 在本文的酚醛树脂激波管实验条件下, 热解与扩散可以迅速达到稳态状态 [12]. 因此采用一级体积反应模型处理酚醛树脂激波管实验的数据, 热解速率常数为

$$k = \frac{\Delta m}{m_0 \tau} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta m_i}{m_0 \tau} \quad (9)$$

m_0 为热解树脂初始质量, τ 为激波管实验加热时间, Δm 是实验中热解气相产物总量, 包括质谱测定的非碳氢化合物的热解总量和色谱测定的碳氢化合物的热解总量.

根据式 (9) 由色谱和质谱检测获得的热解产物量计算出热解速率常数 k , 用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作 Arrhenius 关系图 5, 拟合出一直线, 从直线的斜率获得热解速率常数的活化能, 从截距获得指前因子.

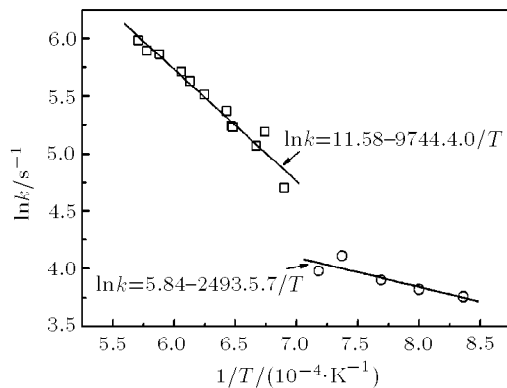


图 5 酚醛树脂热解速率的 Arrhenius 关系图

Fig.5 Arrhenius plot of the pyrolysis rate of phenolic resin

从图 5 看到, 温度 1400 K 将实验数据点分为两组, 各自表现出线性关系, 表明酚醛树脂热解机制在 1400 K 发生了改变. 激波管实验观察到在 1400 K 以上的高温区乙炔大量出现, 成为最主要的热解碳氢化合物产物. 这是由于在 1400 K 酚醛树脂中的苯环结构开始发生开环反应, 苯环开环产物乙炔随之大量出现. 因此, 以温度 1400 K 为界分别拟合实验数据点, 得到的速率常数结果为

$$1100 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$$

$$k = 3.44 \times 10^2 \exp\left(-\frac{20730}{RT}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ 活化能 } 20.7 \text{ kJ/mol.}$$

$$1400 \text{ K} < T < 1800 \text{ K}$$

$$k = 1.07 \times 10^4 \exp\left(-\frac{81030}{RT}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ 活化能为 } 81.0 \text{ kJ/mol.}$$

考虑到激波管实验中, 样品颗粒升温有一过程, 其等效加热温度只达到 T_5 的 80%, 有效的加热时间为 5 区实验时间的 50%. 将样品颗粒表面等效温度 T_c 作为热解速率的控制温度, 并用有效加热时间代替 5 区加热时间, 酚醛树脂热解速率常数为:

$$1100 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$$

$$k = 2.93 \times 10^2 \exp\left(-\frac{9078}{RT}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ 活化能为 } 9.1 \text{ kJ/mol.}$$

$$1400 \text{ K} < T < 1800 \text{ K}$$

$$k = 3.56 \times 10^5 \exp\left(-\frac{68022}{RT}\right) \text{ s}^{-1}, \text{ 活化能为 } 68.0 \text{ kJ/mol.}$$

4 结 论

在激波管中利用惰性气氛条件下反射激波后 5 区高温状态加热酚醛树脂颗粒样品发生热解, 生成高温热解初产物, 经激波管高压室端部反射的强稀疏波快速冷却使热解初产物冻结, 采用色谱联合质谱分析为监测手段测量了热解气相初产物分布. 在实验的温度范围 1100 K~1800 K, 从质量分布衡算, 酚醛树脂高温热解最主要产物为水、一氧化碳、乙炔和苯; 从摩尔数分布衡算, 酚醛树脂高温热解最主要产物为氢气、水、一氧化碳和乙炔.

采用一级体积反应模型处理实验数据, 获得了酚醛树脂热解速率常数. 分析了激波管实验中样品颗粒的传热过程, 结果显示考虑到有限热流率, 样品颗粒升温有一过程, 其表面等效加热温度只达到 5 区温度的 80%, 有效加热时间为 5 区实验时间的 50%. 考虑了这些因素, 将样品颗粒表面等效温度作为热解速率的控制温度, 并用有效加热时间代替 5 区加热时间, 修正了酚醛树脂热解速率常数.

对酚醛树脂热解已有的实验研究是在较低的升温速率下进行, 升温速率量级通常为 10 K/min, 研究的温度范围在 300 K~1200 K 之间, 热解产物中甲烷为最主要的热解碳氢化合物^[6,7]. 在本文激波管实验中, 由于升温速率达 10^9 K/min 量级, 研究对象瞬间置于预期高温环境下, 可以实现对高温 (> 1000 K) 热解的研究. 激波管实验高温热解产物中乙炔为最主要的碳氢化合物, 预示了酚醛树脂高温热解与低温热解机理不同, 在低温条件下被禁阻的苯环开环这一热解通道在高温条件下被打开, 热解速率随之增加, 这在图 5 中的热解速率随温度变化的关系中得到验证.

高温热解条件下, 酚醛树脂中苯环开环和热解速率增加, 将导致材料热解气化率上升、积碳率下降. 乙炔为酚醛树脂高温热解最主要的碳氢化合物产物, 不同于低温热解产物甲烷, 则应建立以乙炔为热解初产物的烧蚀流场高温气相化学反应动力学模型.

参 考 文 献

- 1 Steg L, Lew H. Hypersonic ablation in high temperature aspects of hypersonic flow. In: Nelson WC, ed. The high temperature aspects of hypersonic flow. London: Pergman Press, 1964

- 2 Keenan JA, Candler GV. Simulation of ablation in earth atmospheric entry. In: Proceedings of the AIAA 28th Thermophysics Conference, Orlando, USA, AIAA-1993-2789, 1993
- 3 Park C, Jaffe RL, Partridge H. Chemical-kinetic parameters of hyperbolic earth entry. *J Thermophysics and Heat Transfer*, 2001, 15 (1): 76~90
- 4 Cherng C, Tackett JR. Characterization of phenolic resins with thermogravimetry-mass spectrometry. *Thermo-chimica Acta*, 1991, 192: 181~190
- 5 马伟, 王苏, 崔季平等. 酚醛树脂热解的动力学模型. 物理化学学报, 2008, 24(6): 1091~1094(Ma Wei, Wang Su, Cui Jiping, et al. Thermal decomposition kinetic model of phenolic resin. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(6): 1091~1094 (in Chinese))
- 6 Ouchi K, Honda H. Pyrolysis of coal I—Thermal cracking of phenol formaldehyde taken as coal models. In: 8th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1959. 429~443
- 7 Jackson WM, Conley RT. High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8(5): 2163~2193
- 8 Rao MR, Alwan S, Scariah KJ, et al. Thermochemical characterization of phenolic resins: Thermogravimetric and pyrolysis-GC studies. *J Therm Anal*, 1997, 49: 261~268
- 9 马伟, 王苏, 范秉诚等. 酚醛树脂激波管试验的高温热解研究. 航空材料学报, 2008, 28(2): 91~94(Ma Wei, Wang Su, Fan Bingcheng, et al. Pyrolysis study of phenolic formaldehyde resin at high temperature by shock tube test. *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, 28(2): 91~94 (in Chinese))
- 10 Giedt WH, Willis DG. Handbook of Heat Transfer, Chap 9, McGraw-Hill, 1973
- 11 Wall LA. Fluoropolymers, Chap.12. John Wiley & Sons Ins, 1972
- 12 马伟, 张胜涛, 王苏等. 激波管在酚醛树脂高温热解动力学研究中的应用. 实验流体力学, 2008, 22(2): 61~67 (Ma Wei, Zhang Shengtao, Wang Su, et al. The kinetic study on phenolic resin pyrolysis at high temperature in shock tube. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2008, 22(2): 61~67 (in Chinese))

(责任编辑: 刘俊丽)

SHOCK TUBE STUDY OF PHENOLIC RESIN PYROLYSIS

Yan Weifeng Wang Su¹⁾ Ma Wei Li Shuaihui Fan Bingcheng He Yuzhong Cui Jiping
(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The pyrolysis of phenolic resin was studied in a single-pulse shock tube at high temperatures between 1 100 K and 1 800 K. Considering the very high temperature and short duration time in a shock tube, the heat transfer process of sample particles in high temperature gas was analyzed and the heat equilibrium conditions between the phenolic resin powder and the ambient high temperature gas was also discussed. The pyrolysis product distribution and the pyrolysis rate constants of phenolic resin were determined using gas chromatograph and mass spectrometry. The major pyrolysis products were identified as water, carbon monoxide, hydrogen, acetylene and benzene. The pyrolysis process was divided into the lower and higher temperature regions at the temperature of 1 400 K. The different dependency relationships of the pyrolysis rate constant with temperature for the lower and higher temperature regions were obtained.

Key words phenolic resin, pyrolysis, re-entry, shock tube, mass spectrometry, gas chromatograph

Received 16 March 2009, revised 10 June 2009.

1) E-mail: suwang@imech.ac.cn