

文章编号: 1672-9897(2008)02-0061-04

# 激波管在酚醛树脂高温热解动力学研究中的应用

马伟<sup>1</sup>, 张胜涛<sup>1</sup>, 王苏<sup>2</sup>, 范秉诚<sup>2</sup>, 何宇中<sup>2</sup>, 崔季平<sup>2</sup>

(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, 利用其加热速率快的优点, 突破了传统方法在加热速率上的限制, 研究了酚醛树脂在 1400~1700K 温度范围内的热解动力学。主要碳氢产物是甲烷、乙烯、乙炔和苯。通过对反应扩散过程的分析, 考察了扩散对热解过程的影响。结果表明, 实验中酚醛树脂的反应扩散过程迅速达到稳态, 扩散影响可以忽略, 首次获得了酚醛树脂在芳环开环热解机制下的热解速率常数。

**关键词:** 热解动力学; 酚醛树脂; 高温; 激波管

**中图分类号:** O354.5; O643.5 **文献标识码:** A

## The kinetic study on phenolic resin pyrolysis at high temperature in shock tube

MA Wei<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, WANG Su<sup>2</sup>, FAN Bing-cheng<sup>2</sup>, HE Yu-zhong<sup>2</sup>, CUI Ji-ping<sup>2</sup>

(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 kinetics of phenolic-formaldehyde resin was studied at the temperature range from 1400 to 1700K using a shock tube. Shock tube experiment can provide a rapid heating rate, which breaks through the limit of traditional heating rate. The major hydrocarbon products were identified as methane, ethene, acetylene and benzene. The effect of diffusion on the pyrolysis process was investigated through analyzing the reaction-diffusion process. It was found that in this experiment the reaction-diffusion process got constant rapidly, and the effect of diffusion was neglectable. The pyrolysis rate constant of phenolic resin under the pyrolysis mechanism of aromatic framework cracking was obtained for the first time.

**Key words:** pyrolysis kinetics; phenolic resin; high temperature; shock tube

## 0 引言

酚醛树脂是使用较广的一类高温烧蚀材料, 被广泛应用在高速飞行器的热防护中。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<sup>[1-2]</sup>。

以往对酚醛树脂的热解研究主要使用以下两种方法: 一是以热失重实验为代表的慢速升温法<sup>[3-7]</sup>, 二是以热丝裂解器为代表的快速升温法<sup>[8-12]</sup>。这两种方法主要针对 1000K 以下的热解研究, 在更高的温度下由于聚合物热解非常迅速, 即使是热丝裂解器这样的快速升温仪器, 升温时间(从开始升温到达到平衡温度所需时间)也往往大于材料的热解特征时间, 所以以上两种方法很难用于酚醛树脂在更高温度的

热解研究。笔者采用激波管作为加热手段, 其优点是加热速率非常快, 从室温加热到预期温度(1000K 以上)只需约 1 $\mu$ s(这个时间远小于聚合物的热解特征时间), 使研究对象瞬间置于预期温度下, 避免了在升温过程中各种反应逐步展开而对研究带来的影响, 从而使得酚醛树脂直接高温下的热解研究成为可能。

这里把研究温度范围选定在 1400~1700K, 一个很重要的原因是, 我们在研究中发现以 1400K 为转折温度, 在其上下酚醛树脂的热解机制发生了重大变化。1400K 以下热解断键过程主要发生在亚甲基桥链结构上, 而在 1400K 以上芳环结构的开环反应成为酚醛树脂的主要热解通道<sup>[13]</sup>。前一种热解机制下的热解动力学研究已有很多报道<sup>[4, 10]</sup>, 而后一种机制下的动力学研究尚未见报道。

收稿日期: 2007-09-25; 修订日期: 2007-12-15

作者简介: 马伟(1982-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生。研究方向: 应用化学。E-mail: mawei201@gmail.com

## 1 实验方法

实验设备如图1所示,由一台化学激波管和一台气相色谱仪耦联而成。气相色谱仪所用检测器为FID(氢焰离子检测器),色谱柱:AT. POLA AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S毛细柱(30m × 0.32mm × 15μm)。色谱条件:气化室温度250,柱温40~200,程序升温5 /min。

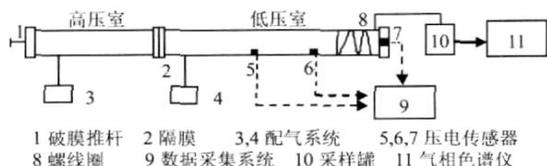


图1 化学激波管-气相色谱仪耦连示意图

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

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的粉体作为实验材料。

把载有1mg酚醛树脂粉末的玻璃载片放置在低压室螺线圈上,高压室充入氦气作为驱动气体,低压室充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1μs)加热到预期温度。在每次实验中,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实验区温度。通过改变低压室起始气体压力或高压室驱动气体压力,可调节实验区温度,本实验温度范围为1400~1700K。

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实验区时,实验区气体将被瞬时膨胀冷却至常温。从反射激波经过到稀疏波到达,这段时间是实验区的特征加热时间。特征加热时间与高压室、低压室的长度以及所使用驱动气体的性质有关,本实验中特征加热时间是700μs。

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,随后通过六通阀进到色谱柱内分离检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解产物

在实验温度范围内酚醛树脂在激波管中热解后,气相产物的色谱图如图2所示,主要由4种成分组成。产物通过保留时间鉴定,色谱峰(1)、(2)、(3)和

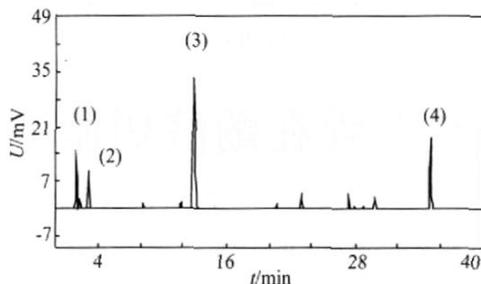


图2 碳氢产物色谱图

Fig.2 The chromatogram of hydrocarbon products

(4)对应的物质分别为甲烷、乙烯、乙炔和苯。

实验中由于FID检测器工作原理的限制,水、一氧化碳和氢气这些在慢升温实验中存在的产物<sup>[3,8]</sup>没有得到有效的检测。然而在直接的高温环境(高于1400K)下,酚醛树脂的热解机制已经不同于慢升温过程,树脂中芳环结构发生了开环热解,使得乙炔成为最主要的热解产物<sup>[13]</sup>,从而水、一氧化碳和氢气在总产物中的比例大大降低。用以上4种主要碳氢产物的总量 $m$ ,作为气相产物总量的近似值是可靠的。

### 2.2 热解速率的确定

实验中使用的酚醛树脂颗粒是半径为 $r_0 = 5\mu\text{m}$ 的小球。通过传热分析,酚醛树脂小球被激波加热后,只需约100μs就能与反射激波后热浴环境达到热平衡,而实验时间是 $t = 700\mu\text{s}$ ,因此小球的热解可以认为是在恒温下进行的。酚醛树脂的本征热解速率用一级动力学速率方程表述,小球在激波管中的热解过程用反应扩散方程描述

$$\frac{\partial c}{\partial t} = v + D \nabla^2 c \quad (1)$$

$$v = k \cdot m/V \quad (2)$$

$c$ 表示树脂内部产物浓度, $v$ 是酚醛树脂的本征热解速率, $D$ 是热解产物在树脂内部的扩散系数, $k$ 是热解速率常数, $m$ 表示树脂质量, $V$ 是树脂体积。因为在实验中热解率很低,可做如下近似处理: $m \approx m_0$ , $V \approx V_0$ , $m_0$ 为实验中酚醛树脂的初始质量, $V_0$ 是树脂初始体积,从而有

$$v = k \cdot \rho \quad (3)$$

是酚醛树脂的密度,方程(1)在球坐标中的形式是

$$\frac{\partial c}{\partial t} = v + D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4)$$

当反应扩散达到稳态时(4)式写成

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v}{D} = 0 \quad (5)$$

边界条件 $c(r_0) = 0$ , $\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$ , (5)式的解为

$$c = \frac{v}{6D} (r_0^2 - r^2) \quad (6)$$

所以,产物在小球边界处的通量密度

$$j = -D \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r_0} = \frac{1}{3} v \cdot r_0 \quad (7)$$

从而,稳态情况下热解产物在小球边界的通量为

$$J = j \times 4 r_0^2 = \frac{4}{3} \cdot v \cdot r_0^3 = V_s \cdot v \quad (8)$$

$V_s$  是单个小球的体积。在稳态下,实验中所有小球的通量总和是单位时间内气相产物的总产量,即

$$J = \left( \frac{-m}{t} \right)_{\text{稳态}} \quad (9)$$

而

$$J = \frac{m_0}{m_s} \times J = \frac{m_0}{V_s} \times J = \frac{m_0}{V_s} \times v \quad (10)$$

$m_s$  是单个酚醛树脂小球的质量,由(9)式和(10)式得

$$v = \left( \frac{-m}{t} \right)_{\text{稳态}} \cdot \frac{m_0}{m_0} \quad (11)$$

结合(3)式,有

$$k = \left( \frac{-m}{t} \right)_{\text{稳态}} \cdot \frac{1}{m_0} \quad (12)$$

(12)式就是激波管实验中酚醛树脂热解速率常数的计算表达式。

对于扩散系数  $D$  的估计,按照文献[14]中报道的聚苯乙烯中二氧化碳的扩散系数计算: $D = D_0 \exp \left( \frac{-E_D}{RT} \right)$ ,  $D_0 = 0.128 \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\frac{E_D}{R} = 4.35 \times 10^3 \text{K}$ ,如此得到  $D_{(1400\text{K})} = 0.55 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{(1700\text{K})} = 0.99 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ ,为了充分考察扩散过程的影响,这里取  $D = 0.55 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

为了估计热解过程达到稳态所需时间,选取 1650K 下的一个实验值  $m = 83 \mu\text{g}$ ,代入(11)式(已知酚醛树脂密度  $\rho = 1.31 \text{g}/\text{cm}^3$ ,实验中使用的酚醛树脂粉末质量  $m_0 = 1 \text{mg}$ ),得到  $v = 155 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。连同  $D$  的估计值代入(4)式,用有限差分法求出(4)式的数值解,并计算不同时间热解产物在边界处的通量(所有小球通量总和),计算结果如图 3 所示。可见热解过程在  $15 \mu\text{s}$  就可达到稳态,只占总热解时间的 2%。按照计算结果,达到稳态时总通量  $J = 0.1148 \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ,和  $\frac{-m}{t}$  的比值  $0.1186 \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  非常接近。所以在本实验中非定常过程的影响很小,可以忽略,用实验获得的  $\frac{-m}{t}$  直接代入(12)式,便得到酚醛树脂

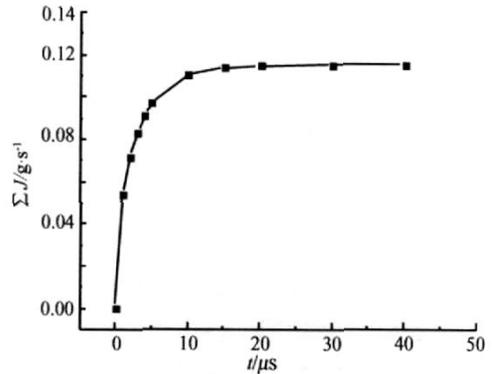


图 3 总通量随热解时间变化关系曲线  
Fig. 3 Function graph between total flux and pyrolysis time  
的本征热解速率,基本上不包含扩散过程的影响。

按(12)式测定不同温度下的热解速率常数,用  $\ln k$  对  $1/T$  作图,见图 4。活化能为  $81.27 \text{kJ}/\text{mol}$ , 指前因子为  $4.35 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ ,热解速率常数表达式为: $k = 4.35 \times 10^4 \exp \left( -\frac{81270}{RT} \right) \text{s}^{-1}$ 。

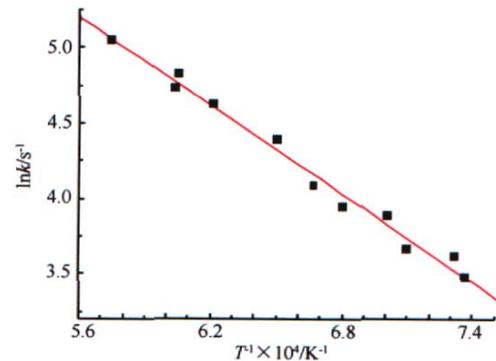


图 4 热解速率与热解温度的 arrhenius 关系图  
Fig. 4 The arrhenius relationship between pyrolysis rates and temperatures

### 3 结 论

用激波管实验研究了酚醛树脂在 1400 ~ 1700K 温度范围内的热解动力学。在此温度范围内主要碳氢产物是甲烷、乙烯、乙炔和苯。论证了实验中热解过程基本上是在稳态下进行的,因而测得的热解速率为酚醛树脂的本征热解速率。这一研究突破了传统方法在加热速率上的限制,首次获得了酚醛树脂在芳环开环热解机制下的热解速率常数,  $k = 4.35 \times 10^4 \exp \left( -\frac{81270}{RT} \right) \text{s}^{-1}$ 。激波管实验在聚合物材料的高温热解动力学研究中是一种有效的实验方法。

(下转第 67 页)

因。B 区气体熵增很大,导致进气道性能严重受损,这是一个需要引起重视的问题。在超燃冲压发动机燃烧室设计、燃料喷射、释热分布设计时应充分考虑进气道出口流场的分层特性,并采取相应的措施。

### 3 结 论

采用风洞油流实验结合数值模拟的方法研究了高超声速三面压缩式进气道的内流场。可以得出以下结论:

(1) 三面压缩进气道兼具侧压式进气道和顶压式进气道的流动特点。流场内存在多处激波引起的边界层分离。边界层分离后形成低总压、高涡量的分离流;

(2) 唇口激波引起的隔离段侧壁分离流和侧板激波引起的顶板分离流均形成流向涡,两个流向涡在隔离段内融合。流向涡继承了边界层的低总压和高涡量,在靠近顶板一侧形成了具有较大轴向涡量  $x$  的低总压区。隔离段出口的流动呈现为两个具有明显界限的区域:高总压的核心流区和低总压有旋的流向涡;

(3) 侧板激波引起了侧板边界层的分离,顶板第二压缩面的斜激波也诱发侧板边界层分离,这两种分离现象分别出现在同一根侧板分离线的两端(图 3(c),S5)。此外,两侧板激波相交后导致区域溢流量陡增。

高超声速三面压缩进气道中存在的边界层分离、流向涡和出口气流分层现象需要引起设计者的注意。如何针对这些特点兴利避害,改善流场细节和提高进气道的整体性能,这些都需要进一步的研究。

**致 谢:**作者感谢曾经在一起工作的向安宇同学,实验的完成受惠于他的辛劳和贡献。在油滴实验中,吴松同学给予了很大帮助,作者表示谢意。

### 参 考 文 献:

- [1] TREXLER, CARL A. Inlet performance of the integrated langley scramjet module (mach 2.3 to 7.6) [R]. AIAA 75-1212.
- [2] TREXLER, CARL A. Performance of an integrated scramjet concept[J]. Journal of Aircraft, 11(9):1974.
- [3] 金志光,张堃元.高超侧压式进气道高焓脉冲风洞实验[J].推进技术,26(4),319-323,2005.
- [4] 向安宇.超燃冲压发动机侧压式进气道流场特性研究[D].硕士学位论文,中国科学院力学研究所,2006.
- [5] HOLLAND S D, PERKINS N. Internal shock interactions in propulsion/airframe integrated three-dimensional sidewall compression scramjet inlets[A]. AIAA 92-3099.
- [6] KAMDA, TAKESHI. Mach 8 testing of a scramjet engine with ramp compression[J]. Journal of Propulsion and Power, 2002, 18(2):417-423.
- [7] KORKEGI R H. Comparison of shock-induced two- and three-dimensional incipient turbulent separation[J]. AIAA Journal, 13(4):534-55,1975.

(上接第 63 页)

### 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 hyperbolic earth entry [J]. Journal of Thermodynamic Heat Transfer, 2001, 15(1):76-90.
- [3] OUCHI K, HONDA H. Pyrolysis of coal - Thermal cracking of phenol formaldehyde taken as coal models [A]. 8th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan[C]. 429-443, 1957.
- [4] BISHOP W M, MINKOWYCZ W J. Decomposition rate of a phenolic resin [J]. AIAA Journal, 1973, 11(4):438-443.
- [5] WANG F, MA C C, WU W J. Kinetic parameters of thermal degradation of polyethylene glycol-toughened novolac-type phenolic resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80:188-196.
- [6] 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.
- [7] TRICK K A, SALIBA T E, SANDHU S S. A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1997, 35(3):393-401.
- [8] JACKSON W M, CONLEY R T. High temperature oxidative degradation of phenol - formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(5):2163-2193.
- [9] 赵邦蓉,张晓洁,赵贵平. 酚醛树脂的热裂解气相色谱质谱研究[J]. 北京化工大学学报, 1997, 24(2):90-93.
- [10] 林景雪,魏莉萍,马月琴等. 酚醛树脂热降解动力学研究[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(8):30-32.
- [11] 曹京宜,付大海,张峰等. 裂解气相色谱/质谱法研究酚醛树脂结构[J]. 现代科学仪器, 2000, (4):54-56.
- [12] SOBERA M, HETPER J. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 993:131-135.
- [13] 马伟,王苏,范秉诚等. 酚醛树脂激波管实验的高温热解研究[J]. 航空材料学报, 2008, (4)待发表.
- [14] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.