



CSTAM 2008-0006

## 酚醛树脂热解的激波管实验

王苏，闫卫锋，马伟，范秉诚，何宇中，  
李帅辉，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  
中国科学院高超声速科技中心

### 第一届高超声速科技学术会议

2008年12月28-30日 云南·丽江

# 酚醛树脂热解的激波管实验

王苏 闫卫锋 马伟 范秉诚 何宇中 李帅辉 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, 北京市北四环西路 15 号, 100190)

(中国科学院高超声速科技中心, 北京市北四环西路 15 号, 100190)

**摘要** 用激波管方法研究了酚醛树脂在温度范围 1100K~1800K 之间的热解过程。在激波管高温和短测量时间的实验条件下, 分析了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。通过对反应扩散方程的分析, 考察了扩散对热解过程的影响, 结果表明实验中热解与扩散过程很快达到稳态, 热解不受扩散过程影响。通过色谱、质谱方法检测激波管热解产物总量, 获得了酚醛树脂热解速率常数。

**关键词** 酚醛树脂, 热解速率常数, 烧蚀, 激波管

## 引言

酚醛树脂是使用较广的一类高温烧蚀材料, 广泛应用于飞行器再入过程热防护中, 其热解速率常数是研究高速飞行器烧蚀流场的重要物理化学参数[1-3]。酚醛树脂传统的热解实验是在较小的升温速度下进行, 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度为 10K/min 量级[4,5]。酚醛树脂在不同的加热速率下表现出不同的热解机制, 所释放出的热解产物和热解速率也有差异[6]。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表现出某些新的特征。

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, 为  $10^9\text{K/min}$  量级, 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。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[7], 需要考虑热解材料内部扩散对热解速率的影响。激波管和飞行器再入过程都是激波压缩加热, 其升温速度更接近。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

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, 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膨胀冷却而冻结, 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。

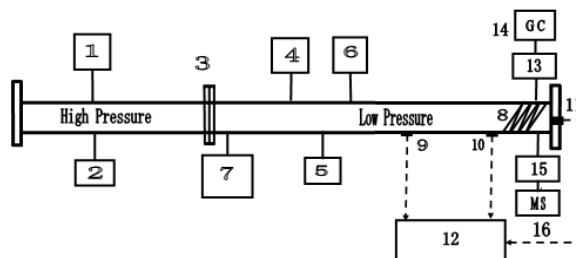


图 1 单脉冲化学激波管示意图

- 1 机械真空泵 2 高压室配气系统 3 膜片 4 分子真空泵
- 5 低压室配气系统 6 低压室压力表 7 容纳室 8 螺旋圈
- 9、10 激波测速传感器 11 压力传感器 12 数据采集器
- 13 色谱采样罐 14 气相色谱仪 15 质谱采样罐 16 质谱仪

实验在中科院力学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 4.4cm, 低压室长 1.8m, 高压室长 1.2m。高压室用 He 驱动, 低压室用惰性气体纯 Ar(99.99%) 为热浴稀释气。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  $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ , 系统漏率小于  $5 \times 10^{-3}\text{Pa/min}$ 。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。激波管的低压室和配气室都缠缚有加热带，使得在实验过程中激波管的低压室和配气室都恒温在 343K，以减少管壁吸附。激波管 5 区实验时间约为 700  $\mu$ s。将粉末样品放置于玻璃载片上从尾盖处推入激波管，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，使激波管中放置的样品颗粒在激波作用时充分扬起，并处于 5 区热浴气体气氛中。激波管上装有容纳室，体积为 20 升，可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。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和质谱仪进行定性与定量分析。

## 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放置于一个光滑载片之上，载片置于激波管后尾盖前 6cm 处位于管子的中心轴线上。沿管壁安装有直径 2mm 的螺线圈，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  $P_1 = 8kPa$  的 Ar，入射激波速度  $M_s = 2.3$ 、 $T_1 = 343.2 K$ 、 $\rho_1 = 1.1 \times 10^{-4} g/cm^3$ 、 $u_2 = 4.8 \times 10^4 cm/s$ ，反射激波后  $T_5 = 1500K$ 、 $\rho_5 = 5.8 \times 10^{-4} g/cm^3$ ，实验时间  $\tau = 700 \mu s$ 。样品颗粒直径  $d = 10 \mu m$ 。反射激波后小球相对于气流的运动  $u_p$  包括两部分，一是由 2 区气流牵动保持的速度，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

$\rho_s = 1.31 g/cm^3$ ，5 区气体的粘性系数  $\eta = 6 \times 10^{-4} g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ ，计算得  $t_f = 3.5 \times 10^{-4} s$ 。当  $t = 3.0 \times 10^{-4} s$  时， $u_p = 0.4u_2$ ； $t = 5.0 \times 10^{-4} s$ ， $u_p = 0.2u_2$ ； $t = 7.0 \times 10^{-4} s$ ，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 5 区状态下运动无量纲量  $Re = u_p d \rho_5 / \eta$ 。在反射激波后， $T_5 = 1500K$ ， $\rho_5 = 5.8 \times 10^{-4} g/cm^3$ ， $u_p = 0.2u_2 = 9.6 \times 10^3 cm/s$ ，代入计算得  $Re = 9.3$ 。另一运动无量纲量  $M = u_p / a_5$ ，1500K 时 Ar 的  $a_5 = 7 \times 10^4 cm/s$ ，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  $Kn = 4 \times 10^{-2}$ ，处在过渡区域内。对过渡区域小球传热的 Standon 数，采用自由分子流 Standon 数  $St_{fm}(M)$  和连续流 Standon 数  $St_c(Re)$  之间的组合经验公式[8]

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

连续流条件下，小球传热  $St_c(Re)$  在  $Re = 9.3$  的情况下， $St_c = 0.7$ 。自由分子流在  $M = 0.1$  的条件下， $St_{fm} = 1.28$ ，故取  $St(Re \cdot M) = 0.45$ 。

采用 Fourier 数  $Four = (\lambda_s / (\rho_s \cdot C_{ps})) (t_l / r^2)$  度量小球内温度达到平衡的程度，其中  $\lambda_s / (\rho_s C_{ps})$  为固体的导温系数。对酚醛树脂， $\lambda_s = 1.3 \times 10^{-3} cal \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ ， $\rho_s = 1.3 g/cm^3$ ， $C_{ps} = 0.31 cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ， $\lambda_s / (\rho_s C_{ps}) = 2.5 \times 10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$ 。小球半径  $r = 5 \times 10^{-4} cm$ ，实验时间  $t_l = 7 \times 10^{-4} s$ ，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，此时近似设小球温度均匀，但又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：

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

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

$$\frac{T}{T_5} = 1 - \left( 1 - \frac{T_0}{T_5} \right) \exp\left( -\frac{t}{t_s} \right) \quad (3)$$

$$t_s = \left( \frac{\rho_s C_{ps} d}{\rho C_p u} \right) (6St)^{-1} \quad (4)$$

将已知各量代入得  $t_s = 4.3 \times 10^{-4} s$ ，可见在实验时间内颗粒表面温度并未达到与热浴温度  $T_5$  完全

平衡，而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

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) m_0 \quad (5)$$

速率常数指前因子  $A$  的量纲为  $s^{-1}$ 。将 (3) 代入 (5) 并对时间积分有

$$\frac{m}{m_0} = A t_s \int_0^{\tau_m} \exp\left[-\frac{\theta/T_5}{1-(1-T_0/T_5)\exp(-\tau)}\right] d\tau \quad (6)$$

(6) 式中  $\tau_m$  为激波管实验中的无量纲实验时间， $\tau_m = t_l/t_s$ 。 $m$  为加热时间内由热解产物的测量所得到的总热解量， $m_0$  为样品初始量， $\theta$  为热解特征温度。按  $St$  数与  $Four$  数均大的近似处理实验数据得  $\theta = 8910K$ 。认为目前  $St$  数有限而  $Four$  数大的条件下  $\theta$  改变不大，仍取  $\theta = 8910K$ 。被积函数

$$f(\tau) = \exp\left[-\frac{\theta/T_5}{1-(1-T_0/T_5)\exp(-\tau)}\right] \quad (7)$$

在无量纲时间  $\tau$  小于 1 以下，即加热早期对热解贡献很小。(6) 式的积分可以视为在  $\tau_{0.1}$  到  $\tau_m$  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  $\Delta\tau_c = \tau_m - \tau_{0.1}$  和有效实验时间  $t_e = t_s \times \Delta\tau_c$  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，考虑到有限热流率， $St$  数有限的情况下，小球升温有一过程，其等效加热温度在  $T_5 = 1100 - 1700K$  之间时可以达到  $T_5$  值的 80%，而有效的加热时间只有 5 区实验时间的 50%。

表 1 等效温度  $T_c$  和有效实验时间  $t_e$

$T_5(K)$	$\tau_{0.1}$	$\Delta\tau_c$	$t_e/t_l$	$T_c(K)$	$T_c/T_5$
1100	0.58	0.40	0.41	764	0.69
1300	0.70	0.61	0.46	962	0.74
1500	0.76	0.86	0.53	1160	0.77
1700	0.79	1.12	0.59	1356	0.80

### 3 激波管实验的一级体积反应模型

样品颗粒被加热后立即发生热解反应，由于

温度很高，热解反应非常迅速。如果热解速率大于产物向外界扩散传质的速率，由于扩散阻滞作用，产物将发生逆向聚合。如果产物的扩散速率较热解速率快，反应和扩散能够很快达到稳态，逆向聚合可以不予考虑。在不考虑逆向聚合的情况下，酚醛树脂热解过程可用反应扩散方程描述。

激波管低压室容积 2.7 升，起始压力  $P_1 = 8.0kPa$ ，Ar 总量为 0.38g，实验样品酚醛树脂粉为 1mg，则达到温度平衡时酚醛树脂的热焓只占全部热焓的 3%，可以认为激波管热状态基本不受酚醛树脂粉的影响。由于粒径很小 ( $r_0 = 5\mu m$ )，并且在入射激波作用下处于运动状态，近似认为热解反应在恒温下进行，温度即为反射激波后热浴环境温度，受热时间为激波管特征加热时间  $\tau = 700\mu s$ 。

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = v + D\Delta c \quad (9)$$

$$v = k \cdot m/V \quad (10)$$

$c$  是酚醛树脂内部产物浓度， $v$  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， $m$  表示酚醛树脂质量， $V$  是树脂体积。因为在激波管实验中热解率较低，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

$$v = k\rho \quad (11)$$

$\rho$  是酚醛树脂的密度。

反应扩散方程在球坐标中的形式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = v + D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}\right) \quad (12)$$

当反应扩散达到稳态时

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v}{D} = 0 \quad (13)$$

在边界条件  $c(r_0) = 0$ ， $\frac{\partial c}{\partial r}|_{r=0} = 0$ ，(13) 式的解为

$$c = \frac{v}{6D}(r_0^2 - r^2) \quad (14)$$

产物在小球边界处的通量密度

$$j = -D \frac{dc}{dr}|_{r_0} = \frac{1}{3} v \cdot r_0 \quad (15)$$

稳态情况下热解产物在小球边界的通量为

$$J = j \times 4\pi r_0^2 = \frac{4}{3}\pi v \cdot r_0^3 = V_s \cdot v \quad (16)$$

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

$$\sum J = \left(\frac{\Delta m}{\tau}\right)_{\text{稳态}} \quad (17)$$

$\Delta m$  是单次激波管实验中气相产物总量， $\tau$  为激波管实验时间。总通量又是每个小球边界处通量的总和

$$\sum J = \frac{m_0}{m_s} J = \frac{m_0}{\rho V_s} J = \frac{m_0}{\rho} v \quad (18)$$

$m_s$  是单个酚醛树脂小球的质量，由(17)式和(18)式得

$$v = \left(\frac{\Delta m}{\tau}\right)_{\text{稳态}} \frac{\rho}{m_0} \quad (19)$$

结合(11)式，得到一级体积反应模型的热解速率常数

$$k = \left(\frac{\Delta m}{\tau}\right)_{\text{稳态}} \frac{1}{m_0} \quad (20)$$

(20)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，按照文献中报道的聚苯乙烯中二氧化碳扩散系数的计算[9]：

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_D}{RT}\right), \quad D_0 = 0.128 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \frac{\Delta E_D}{R} =$$

$$4.35 \times 10^3 \text{ K}, \quad \text{得到: } D_{(1200\text{K})} = 0.34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}, \\ D_{(1400\text{K})} = 0.55 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{(1700\text{K})} = 0.99 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}。$$

作为酚醛树脂热解过程扩散系数的估计值取  $D = 0.55 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。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  $\Delta m = 83 \mu\text{g}$ ，已知酚醛树脂密度  $\rho = 1.31 \text{ g/cm}^3$ ，实验中使用的酚醛树脂粉末质量  $m_0 = 1 \text{ mg}$ ，代入(19)式得到  $v = 155 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ，与  $D$  的估计值一起代入反应扩散方程(12)式，用有限差分法求出数值解，结果见图 2。根据  $j = -D \frac{dc}{dr} \Big|_{r_0}$ ，计算不同时间热解产物在边界处的总通量（所有小球通量总和），结果如图 3 所示。

结果显示热解过程在  $15 \mu\text{s}$  与扩散就可达到稳态，只占总热解时间的 2%。按照计算结果，达到稳态时总通量  $\sum J = 0.1148 \text{ g/s}$ ，和直接由实验  $\Delta m/\tau$  获得的结果  $0.1186 \text{ g/s}$  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  $\Delta m/\tau$  直接代入(20)式，得到

酚醛树脂特征热解速率，基本上不包含扩散过程的影响。

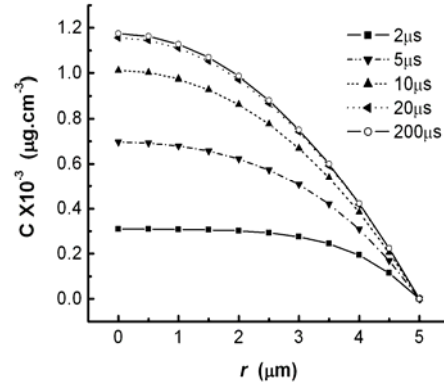


图 2 热解产物浓度反应扩散方程的数值解

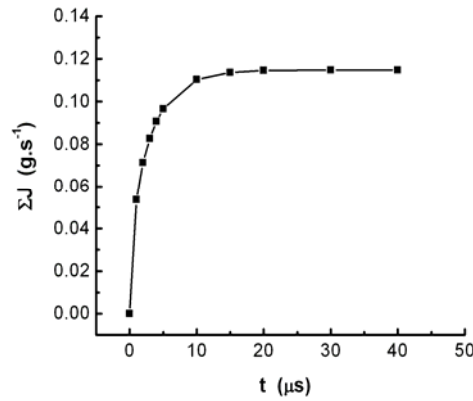


图 3 热解气相产物总通量与热解时间关系

#### 4 酚醛树脂热解速率常数

在激波管实验中热解与扩散可以迅速达到稳态状态，可忽略逆向聚合，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

$$k = \frac{\Delta m}{m_0 \tau} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta m_i}{m_0 \tau} \quad (21)$$

$m_0$  表示热解树脂初始质量， $\tau$  为激波管特征加热时间， $\Delta m$  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。

色谱分析结果显示，酚醛树脂热解碳氢化合物产物包括甲烷、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，酚醛树脂热解产物还包括氢气、一氧化碳和水。根据(21)式

由色谱和质谱检测获得的热解产物分布计算出热解速率常数  $k$ ，用  $\ln k$  对  $1/T$  作图。

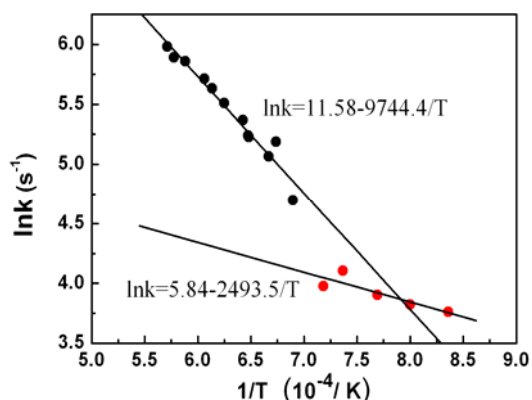


图4 热解速率常数与温度的 Arrhenius 关系图

从 Arrhenius 关系图 4 看到，温度 1400K 将实验数据点分为两组，各自表现出线性关系，表示酚醛树脂热解机制在 1400K 发生了改变。激波管实验观察到，在 1400K 以上的高温区乙炔大量出现，成为主要的热解碳氢化合物产物。这是由于在 1400K 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[6]。因此，以温度 1400K 为界分别拟合实验数据点，结果为

1100K < T < 1400K:

$$k = 3.44 \times 10^2 \exp\left(-\frac{20730}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}, \text{ 活化能 } 20.7\text{kJ/mol.} \quad (22a)$$

1400K < T < 1800K:

$$k = 1.07 \times 10^4 \exp\left(-\frac{81030}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}, \text{ 活化能 } 81.0\text{kJ/mol.} \quad (22b)$$

考虑到激波管实验中，样品颗粒升温有一过程，其等效加热温度达到  $T_5$  的 80%，而有效的加热时间则只有 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

1100K < T < 1400K:

$$k = 2.42 \times 10^2 \exp\left(-\frac{6480}{RT_c}\right) \text{ sec}^{-1}, \text{ 活化能 } 6.48\text{kJ/mol} \quad (23a)$$

1400K < T < 1800K:

$$k = 1.99 \times 10^4 \exp\left(-\frac{40090}{RT_c}\right) \text{ sec}^{-1}, \text{ 活化能 } 40.1\text{kJ/mol.} \quad (23b)$$

40.1kJ/mol.

(23b)

## 5 结论

在激波管中利用惰性气氛条件下反射激波后 5 区高温状态加热烧蚀材料颗粒样品发生热解，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膨胀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。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。通过求解反应扩散方程，论证了实验中热解过程基本是在稳态下进行，不受扩散影响，因而实验获得了酚醛树脂的本征热解速率常数。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可以达到 5 区温度的 80%，有效加热时间则只有 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。

## 参考文献

- 1 Steg L, Lew H. Hypersonic Ablation in High Temperature aspects of Hypersonic Flow, Ed. Nelson WC, p629, Pergman Press, 1964.
- 2 Keenan JA, Candler GV. Simulation of ablation in earth atmospheric entry. Proceedings of the AIAA 28th Thermophysics Conference, Orlando, USA, 1993, AIAA-1993-2789.
- 3 Park C, Jaffe RL, Partridge H. Chemical-Kinetic Parameters of Hyperbolic Earth Entry. J. Thermophysics and Heat Transfer, 2001, 15 (1): 76.
- 4 Cherng C, Tackett JR. Characterization of phenolic resins with thermogravimetry-mass spectrometry. Thermochimica Acta, 1991, 192: 181-190.
- 5 马伟, 王苏, 崔季平, 张胜涛, 范秉诚, 何宇中. 酚醛树脂热解动力学模型. 物理化学学报, 2008, 24(6): 1091-1094.
- 6 马伟, 王苏, 范秉诚, 何宇中, 张胜涛, 崔季平. 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.
- 7 Wall LA. Fluoropolymers, Chap.12. John Wiley & Sons Ins., 1972.
- 8 Giedt WH, Willis DG. Handbook of Heat Transfer, Chap 9, McGraw-Hill, 1973.
- 9 王湛. 膜分离技术基础, 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2006, p300-301.

## SHOCK TUBE STUDY ON PYROLYSIS OF PHENOLIC RESIN

WANG Su YAN Weifeng MA Wei FAN Bingcheng HE Yuzhong LI Shuaihui CUI Jiping

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, No.15 Beisihuanxi Road,  
Beijing 100190, China)

**Abstract** The pyrolysis kinetics of phenolic resin was studied in a shock tube at high temperatures between 1100 and 1800K. Considering the very high temperature and short duration time as the special condition met in a shock tube, the heat transfer process of the particles in shock tube flow was analysed and that how can it reaches the temperature equilibrium between the phenolic resin powder and the ambient high temperature gas was discussed. The effect of diffusion on the pyrolysis process was investigated by solving the reaction-diffusion equation. It was found that in this experiment the reaction-diffusion process got steady rapidly, so the effect of diffusion was negligible. By using gas chromatograph and mass spectrometry to detect the pyrolytic products, the pyrolysis rate constant was determined to be  $k = 3.44 \times 10^2 \exp(-20730/RT) \text{ sec}^{-1}$  at temperature range  $1100 < T < 1400\text{K}$  and  $k = 1.07 \times 10^4 \exp(-81030/RT) \text{ sec}^{-1}$  at temperature range  $1400 < T < 1800\text{K}$ .

**Key words** phenolic resin, pyrolysis rate constant, ablation, shock tube