

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

酚醛树脂的热解动力学模型

马伟^{1,2} 王苏^{1,*} 崔季平¹ 张胜涛² 范秉诚¹ 何宇中¹(¹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; ²重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 建立了一种利用热重峰值分析进行酚醛树脂热解动力学研究的方法, 这种方法利用热重谱峰上几个特征点的数据来确定动力学参数. 根据酚醛树脂热解 DTG 曲线的特点, 把酚醛树脂的热解过程分解成三个阶段, 用峰值分析法对每个反应阶段分别建模, 通过三个反应阶段的叠加得到了一个酚醛树脂分阶段热解动力学模型, 该模型能够很好地描述酚醛树脂的热解过程.

关键词: 酚醛树脂; 热分解; 动力学模型; 热分析; 峰值分析法

中图分类号: O643

Thermal Decomposition Kinetic Model of Phenolic Resin

MA Wei^{1,2} WANG Su^{1,*} CUI Ji-Ping¹ ZHANG Sheng-Tao² FAN Bing-Cheng¹ HE Yu-Zhong¹(¹Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China; ²College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: A method used for the study of thermal decomposition kinetics by peak analysis was developed. This method needs only a few eigenvalues of the thermogravimetric mass loss curves for the determination of kinetic parameters. A peak separation was performed to separate the thermal decomposition of phenolic resin into three stages according to the characteristic of the experimental differential mass loss curve. Kinetic parameters for each stage were determined using peak analysis method. A decomposition kinetic model, which was shown to accurately describe the decomposition process of phenolic resin, was obtained by the combination of these three stages.

Key Words: Phenolic resin; Thermal decomposition; Kinetic model; Thermal analysis; Peak analysis method

酚醛树脂是使用较广的一类耐高温烧蚀材料, 由于它成碳率高、耐热性优良、物理机械性能良好, 被广泛应用在火箭发动机的喷管、内衬等苛刻的烧蚀环境和高速飞行器的热防护中^[1,2], 酚醛树脂的热解动力学是飞行器再入过程烧蚀流场研究关注的重点问题之一^[3,4]. 然而, 由于酚醛树脂的热解过程比较复杂^[5-7], 其热解动力学模型尚需进一步研究, 已有的模型还不能充分描述酚醛树脂的热解特性. 材料的高温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相差近一倍^[6]. 对于特定的烧蚀材料建立评价热解特性的方法, 获得热解动力学模

型以准确描述热解特性具有重要意义.

近几十年来, 热分析技术已被广泛应用于材料的分解机理和热解动力学研究. Bishop 等^[8]用等温法研究过酚醛树脂的热解动力学, 把酚醛树脂视为多种组分的混合物, 从而建立了一个多组分热解动力学模型. 该模型由四个一级反应组成, 然而每个反应的活化能都很小, 最大只有 26 kJ, 最小仅为 0.18 kJ, 显然是不合理的, 这可能与其一反应假设以及强行规定产生中间产物的初始温度有关^[9]. Ouchi 等^[10]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^[11,12]. 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, 形成醚键链接以及次

Received: November 2, 2007; Revised: February 28, 2008; Published on Web: April 9, 2008.

*Corresponding author. Email: suwang@imech.ac.cn; Tel: +8610-82544018

甲基键结构, 释放出水; 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气相产物; 第三阶段氢原子从碳骨架上脱离, 释放出氢气。

本文针对酚醛树脂热解失重曲线的特点, 以及已有的对热解机制的认识, 采用非等温法建立一个分阶段反应模型. 把酚醛树脂的热解过程分解成三个阶段, 用本文建立的峰值分析法, 对每个反应阶段分别建模, 通过三个反应阶段的加权叠加建立了一个酚醛树脂分阶段热解动力学模型。

1 峰值分析法

用动力学的基本概念研究非均相反应或固态反应始于 20 世纪初. 对于单步固相材料热降解过程, 用转化百分率代替均相体系中的浓度, 得到热解反应动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

其中, $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$ 是材料热解转化率, m 为材料的实时质量, m_0 和 m_∞ 分别是材料热解起始质量和热解结束的残余质量, β 是升温速率, E 是活化能, A 是指前因子, R 是气体常数, T 是绝对温度, $f(\alpha)$ 是反应的机理函数。

基于式(1)发展了一系列热分析方法, 这些方法根据是否需要应用机理函数, 分为模型拟合和非模型拟合两种方法^[13]. 模型拟合法通过线性拟合相关性的好坏进行动力学模型判定, 对于热解机理复杂的多步分解过程模型拟合法工作量较大, 而且不能保证现有的机理函数已经涵盖所有的反应过程^[14]. 非模型拟合法在确定动力学参数时, 不涉及反应机理的选择, 但是常见非模型拟合法一般用来求取反应活化能, 不便于得到完整的“动力学三因子”. 为了

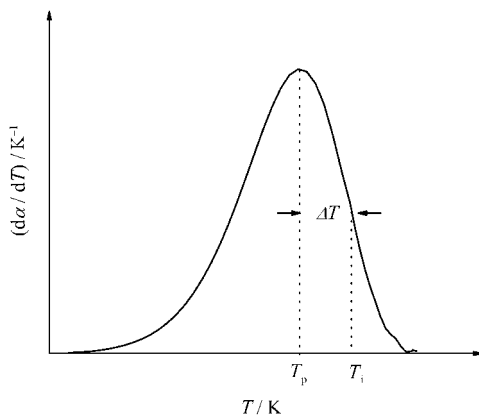


图 1 典型热谱曲线示意图

Fig.1 Sketch of typical thermal reaction curve

能够更好地模拟实验结果, 本文建立一种利用热谱峰上几个特征点的数据来确定表观活化能、表观反应级数和指前因子的方法, 称之为峰值分析法, 以准确地描述材料的热解特性。

图 1 是一条典型热谱曲线示意图, 横坐标是温度, 纵坐标是转化率对温度的导数. T_p 代表峰值温度, α_p 是 T_p 时刻的反应转化率, T_i 代表曲线右侧半峰高温, α_i 是 T_i 时刻的反应转化率, ΔT 表示 T_i 与 T_p 之差. 假定反应遵循级数反应机理, 反应级数为 n , 则式(1)可写成

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

上式两边对 T 微分

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{E}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) n(1-\alpha)^{n-1} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (3)$$

当 $T=T_p$ 时, 式(3)左端等于零, 由此得

$$E = nRT_p^2 \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_p (1-\alpha_p)^{-1} \quad (4)$$

根据半峰高的定义, 有下面关系

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_p = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i \quad (5)$$

$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_p$ 、 $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$ 分别是 T_p 、 T_i 时刻的 $\frac{d\alpha}{dT}$ 值。

将式(2)代入式(5)得

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_p = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) (1-\alpha_i)^n \quad (6)$$

上式指数项可写成

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) &= \exp\left[\frac{-E}{R(T_p + \Delta T)}\right] \\ &= \exp\left(\frac{-E}{RT_p} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_p}}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

因为 $\frac{\Delta T}{T_p} \ll 1$, 故式(7)近似为

$$\exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) = \exp\left[\frac{-E}{RT_p} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_p}\right)\right] \quad (8)$$

把式(2)和(8)代入式(6), 整理后可得

$$\left[\frac{(1-\alpha_i)}{(1-\alpha_p)}\right]^n \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_p^2}\right) = 0.5 \quad (9)$$

两边取对数

$$\frac{E\Delta T}{RT_p^2} + n \ln \left[\frac{(1-\alpha_i)}{(1-\alpha_p)} \right] = \ln 0.5 \quad (10)$$

将式(4)代入式(10), 整理得

$$n = \left\{ \Delta T \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_p (1-\alpha_p)^{-1} + \ln \left[\frac{(1-\alpha_i)}{(1-\alpha_p)} \right] \right\}^{-1} \ln 0.5 \quad (11)$$

由式(2)可直接写出指前因子表达式

$$A = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_p \exp \left(\frac{E}{RT_p} \right) (1-\alpha_p)^{-n} \quad (12)$$

式(4)、(11)和(12)即为由峰值分析法确定动力学参数的基本关系式. 由于假定热解遵循级数反应机理, 因此对于非级数反应机理的热解过程, 峰值分析法确定的动力学参数具有表观意义.

2 实验

已固化酚醛树脂(CP), 研磨成细粉后, 筛分出粒径为400 μm 的颗粒, 每次选用约 5 mg 用于热重实验. 实验使用 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris-1 型热重分析仪, 升温速率分别为 10、20、50 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 由室温加热至 1200 K. 动态氮气气氛, 流速为 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3 结果与分析

3.1 热解过程

图 2 是升温速率为 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 酚醛树脂的热重/微分热重(TG/DTG)曲线. 在 550 K 以前, 树脂内部的吸附水受热脱离, 这个过程不涉及热解反应, 失重率约为 5.5%. 主失重过程发生在 550–1100 K, 失重率约为 32%, 这是由于热解反应造成的, 本文研究的正是这部分失重过程. 观察实验获得的热解过程 DTG 曲线(图 3), 很明显在主失重峰两侧各有

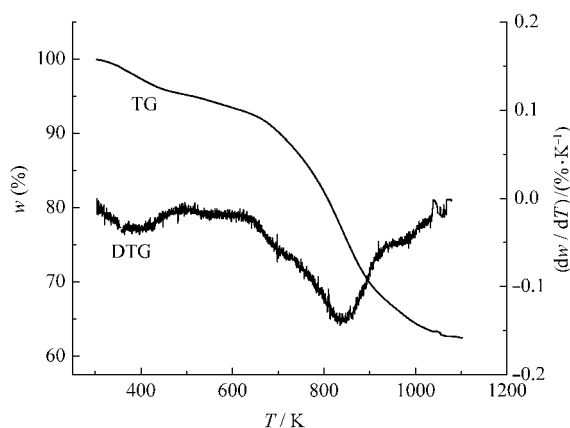


图 2 在 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下酚醛树脂热解的 TG/DTG 曲线

Fig.2 TG/DTG curves of the thermal decomposition of phenolic resin obtained at 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

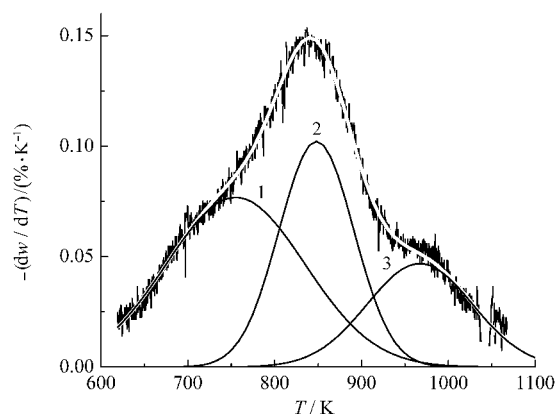


图 3 在 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下酚醛树脂微分失重曲线峰形分解结果

Fig.3 Peak separation of the differential mass loss curves of phenolic resin obtained at 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

一个肩部突起, 预示整个热解过程是由三个阶段组成, 这三个阶段不是完全分开而是相互叠加的.

3.2 热解动力学模型

利用经典的热分析方法对热解失重峰进行分析, 采用将微分法与积分法相结合的方法, 如果某一机理函数能够给出相符合的微分和积分计算结果, 可以确定反应的机理. 在本文中, 微分方法为 Achar 法^[5], 积分方法为 Coats-Redfern 法^[6]. 对图 2 的热解失重数据进行 Achar 微分法和 Coats-Redfern 积分法处理并对计算结果进行筛选, 最合适的机理函数为球对称三维扩散 Jander 方程. Achar 法获得的活化能为 91.44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $1.50 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, 拟合相关系数 0.9953. Coats-Redfern 法获得的活化能为 91.41 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $1.26 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, 拟合相关系数为 0.9984. 综合微分和积分方法的结果, 得到平均活化能 91.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 $1.38 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$. 获得的活化能 91.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与文献[6]中第二类酚醛树脂活化能相同. 用球对称三维扩散 Jander 方程的热解动力学参数计算在升温速率 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时热解转化率与温度的关系与实验曲线的比较见图 4, 模拟计算与实验结果明显存在一些差异.

Liu 等^[7]针对生物物质 DTG 曲线的双峰特点, 发展了一种双组分分阶段反应模型, 但是需要双峰是分开的. 对于峰形重叠严重的过程, 他们又发展了一种两步连续反应模型^[8], 这种方法需要通过较为复杂的优化计算来求取两阶段反应各自的动力学参数. Trick 等^[9]在研究碳/酚醛复合材料的热解时, 把微分失重曲线分解成多个独立而又相互叠加的 Gaussian 峰, 认为每个峰对应一个反应阶段. 由于

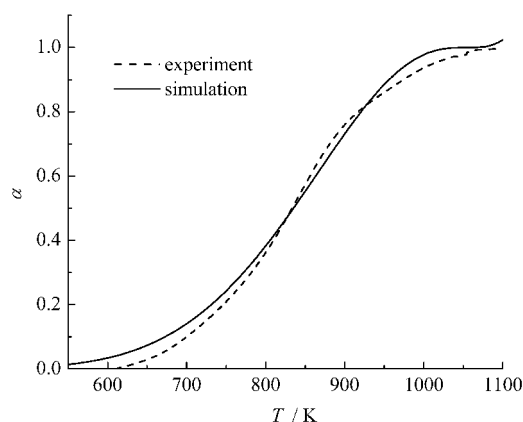


图4 在 $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下酚醛树脂热解实验曲线和球对称三维扩散 Jander 方程模拟曲线的比较

Fig.4 Comparison of the experimental curve of thermal decomposition of phenolic resin with the simulated curve with Jander equation at $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Trick 假定所有的反应阶段均为一级反应, 获得的模型与实验结果尚有差异。

本文根据实验获得的酚醛树脂热解 DTG 曲线的特点, 把实验 DTG 曲线分解成三个 Gaussian 峰, 三个 Gaussian 峰叠加的拟合曲线和实验 DTG 曲线完全重合, 结果见图 3。将实验 DTG 曲线分解成三个 Gaussian 峰主要是基于实验曲线本身的特点, 主失重峰两侧各有一个肩部突起, 这样获得的叠加拟合效果能最佳地逼近实验曲线, 同时这三个峰正好可以与酚醛树脂的热解三阶段相对应。

用本文第 1 部分介绍的峰值分析法求取每个反应阶段的动力学参数。在进行峰值分析前需要把 $dw/dT-T$ 关系转换成 $\alpha-T$ 以及 $d\alpha/dT-T$ 关系, α 表示每个反应阶段 T 时刻的转化率, 转换后各峰的特征量见表 1, 峰值分析结果见表 2。三个反应阶段的动力学方程分别为

$$\frac{d\alpha_1}{dT} = \frac{A_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1-\alpha_1)^{1.37} \quad (13)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{A_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (1-\alpha_2)^{1.35} \quad (14)$$

$$\frac{d\alpha_3}{dT} = \frac{A_3}{\beta} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (1-\alpha_3)^{1.37} \quad (15)$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别表示各反应阶段的转化率, A_1, A_2, A_3 分别对应各反应阶段的指前因子, E_1, E_2, E_3 分别为各反应阶段的活化能, 具体数值在表 2 中列出。

热解过程的总转化率由各阶段转化率加权叠加得到。图 3 中峰分解后每条峰曲线下方的面积对应每个阶段的失重率, 它们占总失重率的比例就是各

表 1 图 3 中分解出各峰的特征量

Table 1 Eigenvalues of each separated peak in Fig.3

Peak	T_p/K	$\Delta T/\text{K}$	$(d\alpha/dT)_p/\text{K}^{-1}$	α_p	α_i
1	754.99	95.16	0.00498	0.50	0.883
2	848.14	51.18	0.00918	0.51	0.883
3	967.18	72.50	0.00653	0.50	0.882

表 2 用峰值分析法计算得到的酚醛树脂各热解阶段的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of each thermal decomposition stage of phenolic resin obtained by peak analysis method

Reaction stage	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	n
1	64.66	1.28×10^2	1.37
2	148.24	1.05×10^7	1.35
3	139.15	1.85×10^5	1.37

反应阶段对总转化率贡献的权重, 分别为 0.46、0.33、0.21。于是总转化率的表达式可写成

$$\alpha = 0.46\alpha_1 + 0.33\alpha_2 + 0.21\alpha_3 \quad (16)$$

式(13)–(16)构成酚醛树脂的热解动力学模型。通过上述模型计算得到的模拟曲线与实验曲线的对比见图 5。模拟结果与实验结果非常吻合, 表明上述动力学模型可以有效地描述酚醛树脂的热解过程。与三维扩散 Jander 方程机理函数的模拟结果相比, 采用峰值分析法获得的模拟结果更为逼近实验曲线。

从表 2 得知, 第一阶段的活化能相对较小, 不到后两个阶段活化能的一半, 这和 Sobera 等^[7]发现酚醛树脂在热解初期交联反应非常迅速的研究结果一致。根据等转化率法研究结果, 随着反应程度的深入, 酚醛树脂热解活化能是在不断增加的^[20]。而上述峰形分解的结果显示, 第三阶段的活化能反而比第

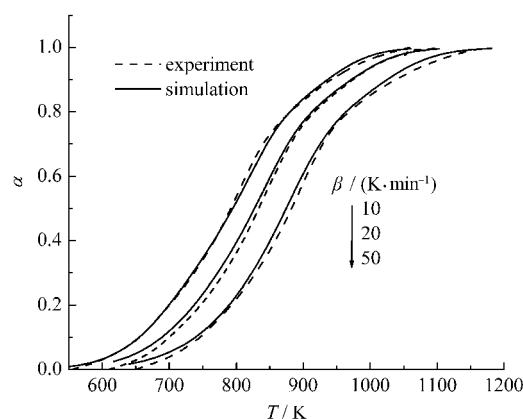


图5 酚醛树脂热解实验和峰值分析法模拟曲线的比较
Fig.5 Comparison of the experimental curves of thermal decomposition of phenolic resin with the simulated curves by peak analysis method

二阶段稍小,这是值得关注的问题.峰值分析法将热解失重过程分解为多个 Gaussian 峰,并采用表观的反应级数进行描述,虽然能够很好地逼近实验曲线,但获得的分峰结果可能并不能与相应的热解阶段完全对应,对此值得进一步研究.但是峰值分析法对于失重峰重叠严重的多步热解过程可以获得与实验符合较好的模拟结果,这对需要准确预知材料热解速率的研究过程具有重要意义,如飞行器再入过程中材料烧蚀对流场光电特性影响的研究.

4 结 论

建立了一种利用峰值分析进行固体材料热解动力学研究的方法,这种方法利用热谱峰上几个特征点的数据能够同时确定出热解过程的反应活化能、指前因子和反应级数.根据酚醛树脂热解 DTG 曲线的特点,把其热解过程分解成三个阶段,用峰值分析法对每个阶段分别建模,通过三个反应阶段的叠加建立了一个分阶段热解动力学模型,该模型能够很好地模拟酚醛树脂的热解过程,这对需要准确预知材料热解速率的研究过程具有重要意义.

References

- 1 Leon, R. History of heat shields for manned space flight. Proceedings of the 35th Congress of the International Astronautical Federation. Lausanne, Switzerland, 1984: paper no. AIAA-84-262
- 2 Kokabi, M.; Famili, M. H. N.; Beheshty, M. H. *Polymer*, **2006**, *47* (10): 3661
- 3 Keenan, J. A.; Candler, G. V. Simulation of ablation in earth atmospheric entry. Proceedings of the AIAA 28th Thermophysics Conference, Orlando, USA, 1993: paper no. AIAA-93-2789
- 4 Park, C. J. *Thermodyn. Heat Transfer*, **2001**, *15*(1): 76
- 5 Chang, C.; Tackett, J. R. *Thermochim. Acta*, **1991**, *192*: 181
- 6 Rao, M. R.; Alwan, S.; Scariah, K. J.; Sastri, K. S. *J. Therm. Anal.*, **1997**, *49*: 261
- 7 Sobera, M.; Hetper, J. *J. Chromatogr. A*, **2003**, *993*: 131
- 8 Bishop, W. M.; Minkowycz, W. J. *AIAA Journal*, **1973**, *11*(4): 438
- 9 Lu, M. G.; Shim, M. J.; Kim, S. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *75*: 1514
- 10 Ouchi, K.; Honda, H. *Fuel*, **1959**, *38*: 429
- 11 Trick, K. A.; Saliba, T. E. *Carbon*, **1995**, *33*(11): 1509
- 12 Kim, Y. J.; Kim, M. I.; Yun, C. H.; Chang, J. Y.; Park, C. R.; Inagaki, M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *274*: 555
- 13 Wang, T.; Zhu, M. L.; Lu, Y. X.; Zhang, J. S. *Mater. Rev.*, **2002**, *16*(1): 18 [汪 涛, 祝美丽, 鲁玉祥, 张俊善. 材料导报, **2002**, *16*(1): 18]
- 14 Vyazovkin, S. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, *83*(1): 45
- 15 Achar, B. N.; Bringly, G. W.; Sharp, J. H. *Proc. Int. Clay. Conf. Jerusalem*, **1966**, *1*: 67
- 16 Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature*, **1964**, *201*: 68
- 17 Liu, N. A.; Fan, W. C.; Dobashi, R.; Huang, L. S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2002**, *63*: 303
- 18 Chen, H. X.; Liu, N. A.; Fan, W. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, *22*(7): 786 [陈海翔, 刘乃安, 范维澄. 物理化学学报, **2006**, *22* (7): 786]
- 19 Trick, K. A.; Saliba, T. E.; Sandhu, S. S. *Carbon*, **1997**, *35*(3): 393
- 20 Lin, J. X.; Wei, L. P.; Ma, Y. Q.; Duan, J. *Eng. Plast. Appl.*, **1999**, *27*(8): 30 [林景雪, 魏莉萍, 马月琴, 段 剑. 工程塑料应用, **1999**, *27*(8): 30]