

典型结构钡酚醛树脂热解非等温动力学及热稳定性

张莹 胡宏林 蒋丽琴 刘亮 李阳

(航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

文 摘 为建立酚醛树脂指纹结构与热稳定性的相关性,帮助耐烧蚀材料用树脂基体的选择,采用核磁共振定量描述钡酚醛树脂的典型结构,研究了不同典型结构酚醛树脂的热解活化能、反应机理函数、热稳定性。结果表明,不同结构钡酚醛树脂热解反应活化能在162~240 kJ/mol,核磁 F/P 值在1.2~1.5时热解反应活化能最高,树脂热稳定性最好;钡酚醛树脂在570 °C时的热解最概然机理函数 $g(a)=(1-\alpha)^{-b}-1(b=5.2\sim 6.7)$,为化学反应机制,通过酚醛树脂裂解气相色谱-质谱分析和复合材料电弧加热烧蚀性能分析验证了树脂核磁 F/P 值在1.2~1.5时热稳定性最好。

关键词 酚醛树脂,本征结构,热解机理,活化能

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.01.003

Non-isothermal Pyrolysis Kinetic Mechanism and Thermal Stabilization of Phenolic Resin With Different Characteristic Structure

ZHANG Ying HU Honglin JIANG Liqin LIU Liang LI Yang

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The relationship between the characteristic structure and thermal stability of phenolic resin is of great significance for the selection of resin matrix for ablative materials. In this paper, the typical structure of phenolic resin was quantitatively described by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. The activation energy, reaction mechanism function, and thermal stability of different typical structured phenolic resins were studied. The results show that the activation energy of phenolic resin with different structures is 162 to 240 kJ/mol. The activation energy of the pyrolysis reaction is the highest and the thermal stability of the resin is optimum when the F/P value is 1.2 to 1.5. The most probable mechanism function of pyrolysis at 570 °C is $g(a)=(1-\alpha)^{-b}-1(b=5.2\sim 6.7)$, which is the chemical reaction mechanism. The results of pyrolysis kinetics are verified by qualitative and quantitative analysis of pyrolysis gas products using Py-GC/MS.

Key words Phenolic resin, Characteristic structure, Pyrolysis kinetic mechanism, Activation energy

0 引言

热固性酚醛树脂因其优异的热稳定性、阻燃性、烧蚀结构稳定性而广泛使用在极端应用环境的复合材料上,如导弹弹头^[1-2]、发动机喷管^[3-4]等烧蚀耐热材料。极端应用环境要求树脂具有优异的耐烧蚀性和热分解稳定性,酚醛树脂的热解研究能够深刻剖析树脂的热解机理,得到热解动力学参数以及热解机理函数,对于剖析树脂热稳定性具有重要意义。

热固性酚醛树脂是一类由苯酚(或混酚)和甲醛在碱性条件下加成与缩聚反应生成的低分子量混合物,即I阶树脂,这种低分子量混合物的化学结构定量描述是极其困难的,根本无法准确高分辨地描述其化学结构。众所周知,酚醛树脂的热稳定性、热解产物、高温力学性能、复合材料烧蚀性能、工艺性能本质上均取决于酚醛I阶树脂的化学结构;因此,准确定量地、高分辨率地描述酚醛树脂的化

收稿日期:2020-08-12

第一作者简介:张莹,1980年出生,博士,主要从事高分子物理化学、动力学计算等领域的研究工作。E-mail:YingZh_arimpt@163.com

学结构是极其重要的。在能够准确定性定量、高分辨率地描述酚醛 I 阶树脂的化学结构的基础上,有针对性地研究酚醛树脂热稳定性、热解机理和热解动力学、复合材料烧蚀性能与酚醛树脂化学结构之间的关系才具有实际意义。截至目前,不同结构苯酚-甲醛型树脂的热解动力学和热稳定性的研究尚未见报道。

目前研究聚合物热解动力学广泛采用的方法是热重分析法^[5-7],分为等温法和非等温法^[8-9],等温法耗时长,容易在树脂尚未达到指定温度时便发生热裂解,引起实验误差;非等温法是在全温度范围内计算树脂反应动力学,本文采用的是非等温法。

Kissinger^[10]法计算活化能 E 的方程如(1)式计算:

$$\frac{d \ln(\beta T_p^{-2})}{d(T_p^{-1})} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

转化率 α 由式(2)计算:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

式中, m_i 、 m_f 、 m_0 分别表示样品反应 i 时刻的质量、最终质量、初始质量,裂解过程服从式(3)^[11-16]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

根据阿伦尼乌斯方程,得式(4):

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (4)$$

式中,指前因子 A , 表观活化能 E , 绝对温度 T , 气体常数 R , 将(4)代入(3)得式(5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-E/RT)}f(\alpha) \quad (5)$$

对于固定的升温速率,有式(6)

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

因此,得到式(7):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{(-E/RT)}f(\alpha) \quad (7)$$

分离变量并积分得式(8):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha) d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{(-E/RT)} dT = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_0} e^{(-E/RT)} dT + \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \quad (8)$$

T_0 为热重起始温度,本文中为 120 °C。 $g(\alpha)$ 代表反应机理函数,反应机理函数及所代表的反应机理见表 1。

表 1 反应机理函数及所代表的反应机理^[12-14]

Tab. 1 Functions $g(\alpha)$ and its corresponding mechanism^[12-14]

No.	$g(\alpha)$	机理	No.	$g(\alpha)$	机理
1	$(1-\alpha)^{(1-n)}-1, (n>1)$	化学反应机理, 标记为: C_n	17	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	随机成核增长反应机理
2	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	化学反应机理	18	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	随机成核增长反应机理
3	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	化学反应机理	19	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	随机成核增长反应机理
4	$1-(1-\alpha)^2$	化学反应机理	20	$\ln\alpha/(1-\alpha)$	分支核反应机理
5	$1-(1-\alpha)^3$	化学反应机理	21	α	盘状收缩机理
6	$1-(1-\alpha)^4$	化学反应机理	22	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	对称圆柱收缩机理
7	$\alpha^{3/2}$	成核反应机理	23	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	对称球形收缩机理
8	$\alpha^{1/2}$	成核反应机理	24	α^2	一维扩散机理
9	$\alpha^{1/3}$	成核反应机理	25	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	二维扩散机理
10	$\alpha^{1/4}$	成核反应机理	26	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	三维扩散机理, 球面对称
11	$\ln\alpha$	成核反应机理	27	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	三维扩散机理, 圆柱对称
12	$-\ln(1-\alpha)$	随机成核增长反应机理	28	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	三维扩散机理
13	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	随机成核增长反应机理	29	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	三维扩散机理
14	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	随机成核增长反应机理	30	$1+2/3\alpha-(1+\alpha)^{2/3}$	三维扩散机理
15	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	随机成核增长反应机理	31	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	三维扩散机理
16	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	随机成核增长反应机理	32	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	三维扩散机理

$0 \sim T_0$ 内的积分通常可忽略不计。由此可得式(9):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \quad (9)$$

求解最概然机理函数, 积分式(9)右边得式(10):

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_{\infty}^x \frac{-e^x}{x} dx = \frac{AE}{\beta R} \frac{e^x}{x} p(x) \quad (10)$$

式中 $x=E/RT$,取对数得式(11):

$$\ln g(\alpha) = \left[\ln \frac{AE}{R} + \ln \frac{e^{-x}}{x} + \ln p(x) \right] - \ln \beta \quad (11)$$

式(11)用来确定酚醛树脂裂解反应最概然机理函数 $g(\alpha)$,可知,反应活化能 E 和指前因子 A 的变化不影响直线斜率,即不影响确定最概然机理函数。

本文采用核磁氢谱计算的 F/P 值作为酚醛树脂本征结构的表达方式,通过热失重(TGA)研究不同醛酚比(F/P 值)的树脂在不同升温速率下的热分解过程,采用热解非等温动力学方法获得不同结构树脂的热分解反应活化能、指前因子,确定不同结构树脂的热解反应动力学机制和机理函数,结合 420 和 570 °C 下裂解气相色谱-质谱(PyGC-MS)的裂解气体定性定量分析,明确了树脂指纹结构与热稳定性之间的关系,并通过电弧加热烧蚀试验考核不同结构树脂的碳纤维增强复合材料的烧蚀性能,验证树脂热稳定性分析结果。

1 实验

1.1 原料

不同醛酚比(1.0、1.2、1.4、1.6和1.8)的钡酚醛树脂由中科院化学研究所提供。该树脂以苯酚和甲醛为原料,在氢氧化钡催化条件下合成,为热固性酚醛树脂,未经进一步处理。

1.2 化学结构定性定量表征

将酚醛树脂溶于CIL公司的99.8%的氘代二甲亚砜(DMSO),配制的浓度为20 g/L,用Agilent DD2600 MHz核磁共振仪,采用16累加次数,以TMS为内标,将该峰标为0,化学位移(δ)3.5~4.0处共振信号峰对应于亚甲基质子信号,该积分面积定义为 A_1 ; δ 在4.2~4.75处共振信号峰对应于羟甲基质子信号,对该信号峰进行积分,该面积定义为 A_2 ; δ 在6.5~7.5处共振信号峰对应于酚环的质子信号,对该信号峰进行积分,该面积定义为 A_3 。酚醛树脂中官能团特征的定量计算方法:亚甲基指数(MI), $MI=A_1/A_3$;测试条件相同的情况下,MI的值越大,表明样品中亚甲基官能团含量越高,反之亦然。羟甲基指数(HI), $HI=A_2/A_3$;在测试条件相同的情况下,HI的值越大,样品中羟甲基结构含量越高,反之亦然。核磁醛酚比(F/P),定义为酚醛树脂制备过程中真正参与加成缩合反应的甲醛与苯酚的摩尔比,核磁 $F/P=2.5(A_1+A_2)/(A_3+A_1+0.5A_2)$ 。

1.3 热失重测定

树脂按照如下工艺固化:取25 g树脂置于 $\Phi 100$ mm的表面皿中,从室温升温至90 °C保温2 h,之后升

温至120 °C保温2 h,继续升温至140 °C保温2 h,之后升温至160 °C保温4 h,冷却后,将树脂研磨,依次经过1.7 mm粒径和0.88 mm粒径筛子,留取0.88~1.7 mm的粒径颗粒待用。

采用德国耐驰公司(NETZSCH)生产的STA409 C/CD型综合热分析仪对固化酚醛树脂进行热失重(TG)分析。将约3.5 mg上述样品装入坩埚,从120 °C升温至920 °C,升温速率为20 °C/min、15 °C/min、10 °C/min、5 °C/min,惰性气氛。

1.4 裂解气体产物测定

采用日本Frontier系列PY. 2020S管式裂解器,取0.88~1.7 mm的粒径的固化树脂样品,置于裂解器中,设定裂解温度,氦气为载气,将热解气体产物通入色谱-质谱联用仪(日本岛津GC-MS. QP2010)进行解析。裂解气体分离采用30 m的石英毛细管色谱柱。将色谱柱以10 °C/min的速率升温至260 °C,恒温10 min。质谱检测采用EI的离子源为0.80 kV,进样口温度为280 °C,接口温度为200 °C。

1.5 电弧加热烧蚀性能测试

将纤维体积分数为55%的碳纤维复合材料烧蚀试样镶嵌在试样盘内,加热10 s。质量烧蚀率按下式计算:

$$\text{质量烧蚀率} = \frac{m_0 - m_t}{8.5 \times 5 \times t} \quad (12)$$

式中, m_0 和 m_t 分别是试样起始和烧蚀后质量。

$$\text{线烧蚀速率} = \frac{h_0 - h_t}{t} \quad (13)$$

式中, h_0 和 h_t 是试样起始和烧蚀后厚度。

2 结果与讨论

2.1 化学结构定性定量分析

因氢原子的天然丰度近乎100%,其核磁共振信号峰个数等效为氢原子化学环境的数量,共振信号峰面积之比等效为氢原子个数的最简整数比,核磁氢谱对描述酚醛树脂的特征官能团具有极高的分辨率和准确度。因此,本文采用核磁氢谱计算的羟甲基、亚甲基、 F/P 值来描述酚醛树脂的本征结构,图1为不同投料醛酚比、其他合成条件固定的前提下合成的酚醛树脂核磁氢谱图。

依据图1计算得到表2,可知树脂合成的投料醛酚比与核磁 F/P 值比较接近,验证了核磁氢谱描述酚醛树脂本征结构的可行性。此外,值得注意的是,核磁 F/P 值略微高于投料 F/P 值,这可能是因为,在反应完成后真空脱水阶段,游离苯酚挥发所致,导致核磁 F/P 值略微高于投料 F/P 值。核磁羟甲基指数、亚甲基指数、 F/P 值提供一种高分辨精确描述酚醛树脂

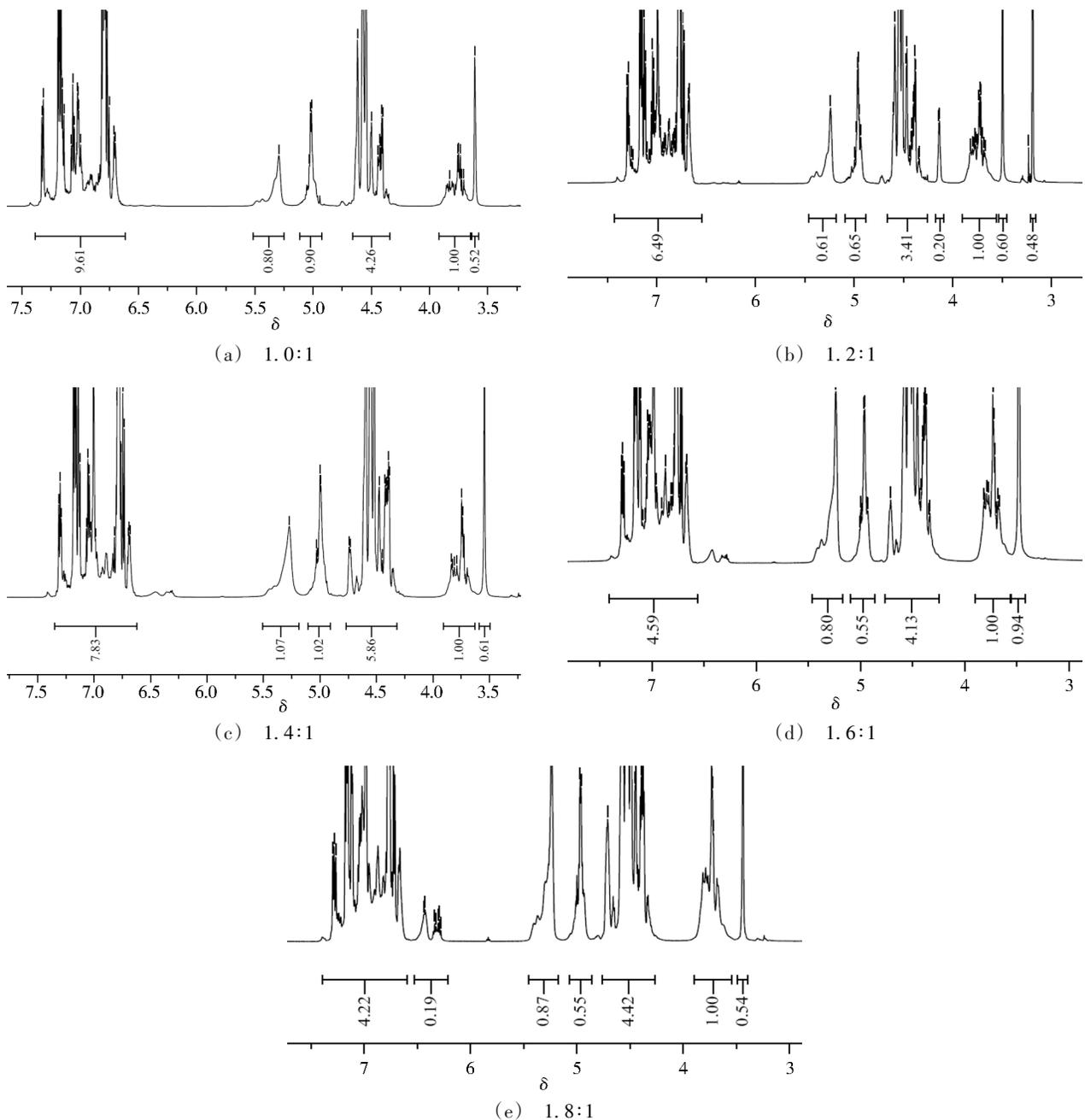


图1 不同投料醛酚比酚醛树脂的¹H-NMR谱图

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of different feed ratio of formaldehyde(F) and phenol(P)

本征结构的方法。

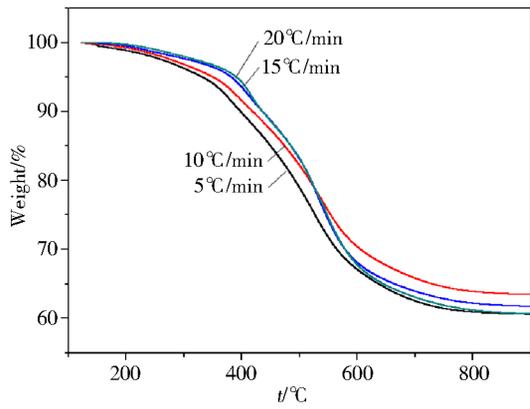
表2 不同F/P投料比酚醛树脂核磁氢谱分析

Tab. 2 Analysis of chemical structure of phenolic resin using ¹H-NMR

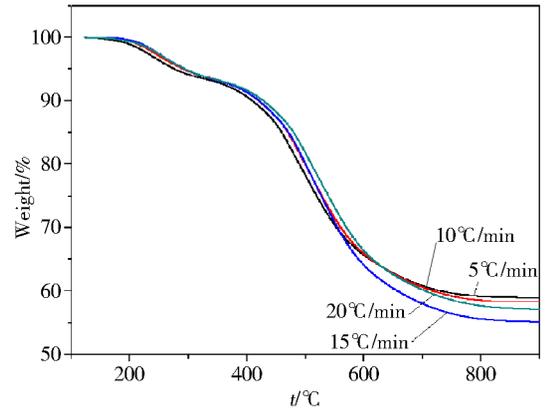
F/P投料比	MI	HI	核磁氢谱F/P值
1.0:1	0.10	0.44	1.0
1.2:1	0.15	0.53	1.2
1.4:1	0.13	0.75	1.5
1.6:1	0.22	0.90	1.7
1.8:1	0.24	1.05	1.8

2.2 热解动力学

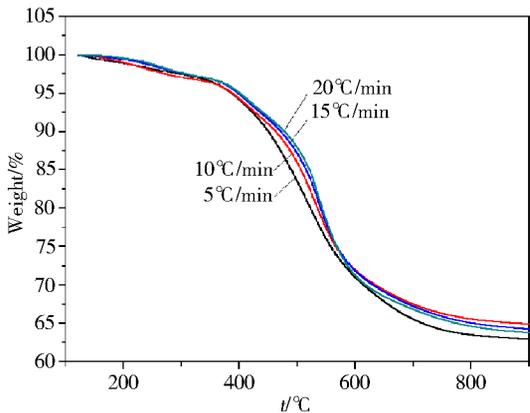
在确定了不同合成条件的酚醛树脂本征结构具有差异性后,对相同固化条件下不同本征结构树脂进行了TG和DTG分析(图2和图3)。依据图3,可知不同结构酚醛树脂在不同升温速率、450~600℃时热分解的峰值温度(表3)。依据式(1),以 $\ln(\beta T_p^{-2})$ 对 T_p^{-1} 作图,采用回归分析法求得不同结构酚醛树脂的线性回归方程,依据方程斜率,计算不同结构树脂热分解的表现活化能,计算结果见表4,相关系数 R^2 均在0.94以上,说明线性关系显著。可知,树脂热分解表现活化能在核磁 $F/P=1.2\sim 1.5$ 时最高,意味着树脂热稳定性最好。



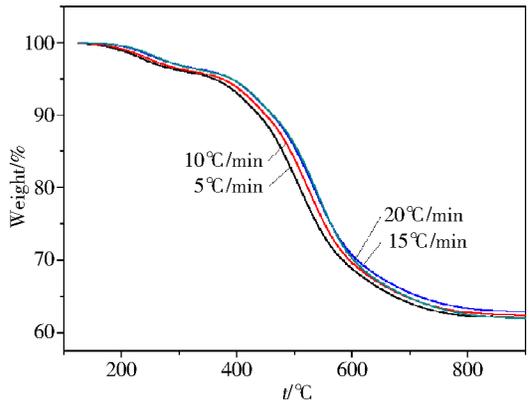
(a) 1.0:1



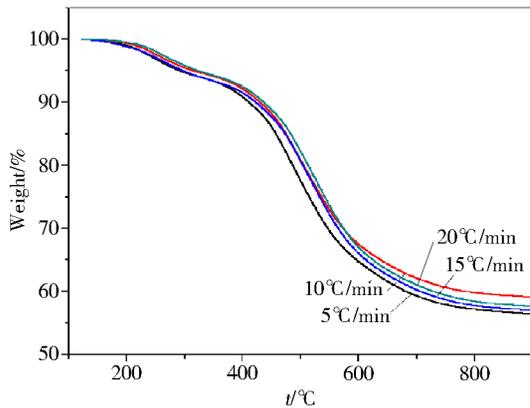
(e) 1.8:1



(b) 1.2:1



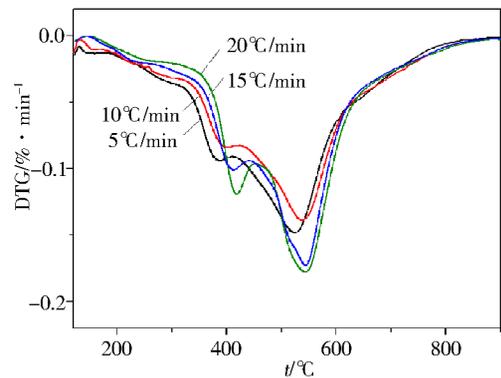
(c) 1.4:1



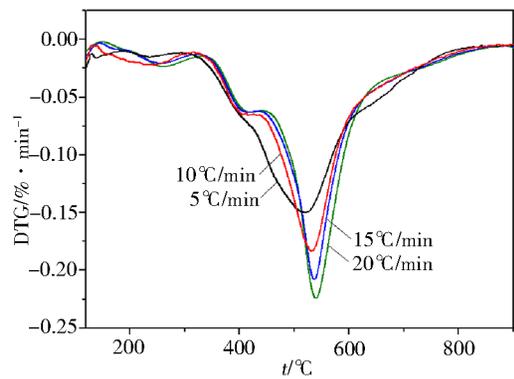
(d) 1.6:1

图2 不同特征结构酚醛树脂的TG曲线

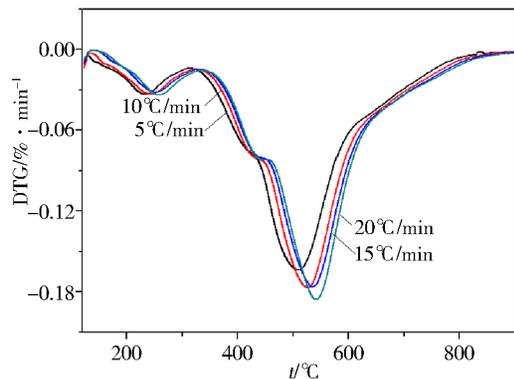
Fig. 2 The TG curves of phenolic resin with varying F/P value



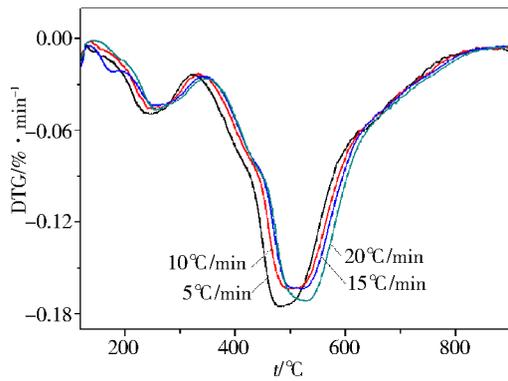
(a) 1.0:1



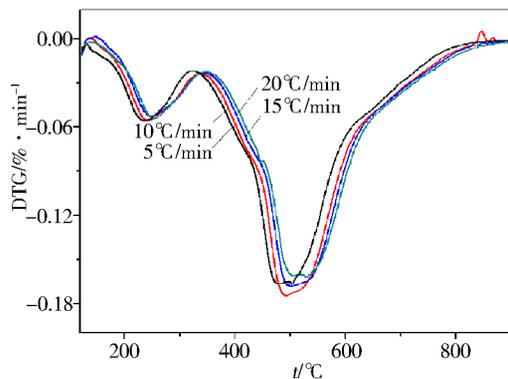
(b) 1.2:1



(c) 1.4:1



(d) 1.6:1



(e) 1.8:1

图3 不同特征结构树脂DTG曲线

Fig. 3 The DTG curves of phenolic resin with varying F/P value

表3 不同 F/P 值树脂的DTG曲线峰值温度

Tab. 3 Peak temperature in DTG curves under different F/P ratio

核磁 F/P 值	$T_p / ^\circ\text{C}$			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
1.0:1	522.12	533.51	544.50	553.91
1.2:1	514.31	525.74	536.11	543.12
1.5:1	512.17	523.74	535.68	541.31
1.7:1	490.54	504.37	517.87	529.16
1.8:1	480.74	494.42	501.22	518.03

表4 Kissinger法计算不同 F/P 值树脂热解反应活化能

Tab. 4 Activation energy obtained by Kissinger method of phenolic resin with different F/P ratio

核磁 F/P 值	斜率	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
1.0:1	-26 816	222	0.96
1.2:1	-28 976	240	0.98
1.5:1	-27 849	231	0.98
1.7:1	-20 224	162	0.96
1.8:1	-20 845	173	0.94

为确定裂解反应的最概然机理函数,将不同升温速率样品在570 °C的转化率代入表1中某一机理

函数,转化率经式(2)计算(见表5~表6),依据式(11), $\ln g(\alpha)$ 对 $\ln \beta$ 作图进行线性拟合,若裂解机理与表1中的某个机理函数相近,则直线斜率接近-1,且线性相关因子 R^2 接近1,所采用的机理函数即可确定为最概然机理函数。不同 F/P 值的酚醛树脂在570 °C时热分解机理函数如表7所示,可知,不同 F/P 值得酚醛树脂在570 °C时热分解均为化学反应机理。

表5 不同 F/P 值树脂900 °C残炭率

Tab. 5 Char yield of phenolic resin with different F/P at 900 °C

核磁 F/P 值	残炭率/%			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
1.0:1	60.59	63.44	61.72	59.97
1.2:1	62.86	64.89	64.22	63.75
1.5:1	62.08	62.39	62.84	61.92
1.7:1	56.38	59.07	56.98	57.59
1.8:1	58.88	58.26	55.09	57.05

表6 不同 F/P 值树脂570 °C残炭率

Tab. 6 Char yield of phenolic resin with different F/P at 570 °C

核磁 F/P 值	残炭率/%			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
1.0:1	69.48	73.08	71.12	70.34
1.2:1	73.64	74.59	74.80	74.72
1.5:1	73.87	73.98	72.50	71.16
1.7:1	70.52	69.27	70.33	67.27
1.8:1	70.06	67.65	68.81	68.11

表7 不同 F/P 值树脂最概然机理函数 $g(\alpha)$ 及线性相关系数

Tab. 7 The most probable mechanism function $g(\alpha)$, and R^2

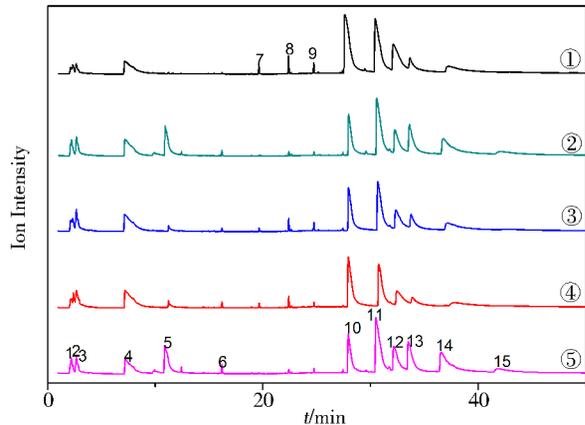
核磁 F/P 值	机理	R^2	$g(\alpha)$
1.0:1	1. $C_{7,7}$	0.983 01	$(1-\alpha)^{-6.7-1}$
1.2:1	1. $C_{7,0}$	0.987 12	$(1-\alpha)^{-6.0-1}$
1.5:1	1. $C_{6,2}$	0.998 10	$(1-\alpha)^{-5.2-1}$
1.7:1	1. $C_{7,7}$	0.987 52	$(1-\alpha)^{-6.7-1}$
1.8:1	1. $C_{6,7}$	0.998 93	$(1-\alpha)^{-5.7-1}$

综上所述,树脂核磁 F/P 值在1.2~1.5(投料 F/P 值:1.2~1.4)时树脂热解活化能最高,树脂热稳定性最好,且树脂570 °C热分解机理函数均为化学反应机制。

2.3 裂解气体产物组成

为了进一步验证热解动力学结果,定性定量分

析了不同核磁 F/P 值树脂在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 的热分解气体产物。图 4 为不同结构酚醛树脂在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 时热分解气体的离子流强度谱图,各个峰所代表的裂解气体定性定量分析见表 8,从气体产物种类来说,所有结构的树脂均出现不同离子流强度的苯及其同系物、苯酚及其同系物的裂解气体,说明树脂处于剧烈裂解阶段,发生化学键的断裂和重组,因此本阶段为化学反应阶段,验证了树脂热解动力学分析结果。



注:①1. 0:1;②1. 7:1;③1. 5:1;④1. 2:1;⑤1. 8:1。

图 4 不同 F/P 值酚醛树脂 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解气相色谱质谱

Fig. 4 Total ion chromatograms of phenolic resin pyrolysis at $570\text{ }^\circ\text{C}$ with different F/P

表 8 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解气体产物组成分析

Tab. 8 Pyrolysis products of Py-GC/MS at $570\text{ }^\circ\text{C}$

编号	裂解气体产物	离子流强度峰面积/ 10^{-8}mg^{-1}				
		$F/P=1.0$	$F/P=1.2$	$F/P=1.5$	$F/P=1.7$	$F/P=1.8$
1	CO	0.38	0.57	0.45	0.32	0.41
2	CH ₄	0.77	0.00	0.95	0.00	0.61
3	CO ₂	1.11	1.55	1.58	1.17	1.26
4	H ₂ O	4.53	3.37	3.53	3.21	3.55
5	benzene	0.42	0.15	0.05	0.00	0.00
6	toluene	0.71	0.38	0.47	0.15	0.21
7	xylylene	0.48	0.17	0.29	0.27	0.23
8	Phenol	16.77	6.24	5.42	4.18	4.11
9	O-cresol	14.14	4.16	7.28	8.66	9.79
10	P-cresol	10.11	2.87	3.11	3.06	4.01
11	2,6-dimethylphenol	2.07	1.51	2.34	4.11	5.35
12	2,4-dimethylphenol	2.01	1.03	2.71	4.12	7.27
13	2,4,6-trimethylphenol	0.00	0.02	0.31	0.99	1.98

为了进一步验证树脂核磁 F/P 值在 $1.2\sim 1.5$ 时热稳定最佳,在相同成型工艺条件下制备了复合材料,并通过相同烧蚀状态下电弧加热烧蚀来考核复合材料的烧蚀性能,结果见表 9,可知,树脂核磁 F/P 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2021年 第1期

值为 $1.2\sim 1.5$ 时复合材料的线烧蚀速率和质量烧蚀率均最低,意味着树脂核磁 F/P 值为 $1.2\sim 1.5$ 时热稳定性最好。

表 9 不同 F/P 树脂复合材料烧蚀性能

Tab. 9 Ablation performance of carbon fiber reinforced phenolic resin composites

F/P value of $^1\text{H-NMR}$	Mass ablation rate / $\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$	Linear ablation rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
1.0	0.089	0.44
1.2	0.070	0.29
1.5	0.078	0.35
1.7	0.081	0.41
1.8	0.089	0.42

3 结论

采用核磁氢谱分析得到的核磁 F/P 值作为钡酚醛树脂的指纹结构表达方式,采用非等温动力学研究了不同核磁 F/P 值的酚醛树脂热解反应活化能、反应机理、热稳定性,并通过裂解气体产物分析和电弧加热烧蚀性能分析验证了理论分析结果。主要结论如下:

(1) 采用 Kissinger 法计算了不同醛酚比的钡酚醛树脂热解反应活化能 $162\sim 240\text{ kJ/mol}$,核磁 F/P 值在 $1.2\sim 1.5$ 时热解反应活化能最高,树脂热稳定性最好;

(2) 不同核磁 F/P 值得耐烧蚀钡酚醛树脂 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 时热解最概然机理函数 $g(a)=(1-\alpha)^{-b}-1$,其中 $b=5.2\sim 6.7$,均为化学反应机制;

(3) 不同核磁 F/P 值树脂 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 时裂解气体产物为苯及其同系物、苯酚及其同系物,为化学裂解反应,不同核磁 F/P 值树脂的碳纤维增强复合材料的质量烧蚀速率和线烧蚀速率在核磁 F/P 值为 $1.2\sim 1.5$ 时最低,树脂热稳定性最好。

建立的酚醛树脂本征结构和热稳定性之间的相关性,可为开发新型耐烧蚀树脂提供有益的帮助。

参考文献

- [1] 刘毅佳,胡涛,滕会,等.玄武岩纤维/氨酚醛树脂防热材料的性能[J].宇航材料工艺,2014,44(3):46-47.
- LIU Y, HU T, TENG H, et al. Properties of basalt fiber reinforced thermal protection materials [J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(3): 46-47.
- [2] 李仲平. 耐热复合材料发展与展望[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 1-9.
- LI Z. Major advancement and development trends of TPS composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 1-9.
- [3] 冯屹. C/C 材料-高硅氧布/酚醛树脂复合缠绕制品工

艺研究[J]. 航天制造技术, 2007(3):10-11.

FENG Y. Study on the technology of C/C material high silica cloth/phenolic resin composite winding products [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2007(3):10-11.

[4] 甄华生, 苑玲. 整体模压喷管的研制[J]. 玻璃钢/复合材料, 1987(3):42-45.

ZHEN H, FAN L. Preparation of integral molded nozzle [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 1987(3):42-45.

[5] JIANG H, WANG J, WU S, et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry [J]. Carbon, 2010, 48(2):352-358.

[6] 孟祥丽, 王丹丹, 王鹏. 聚苯并双噁唑酰亚胺的热分解动力学研究[J]. 高分子学报, 2013(2):154-159.

MENG X, WANG D, WANG P. Thermal Degradation Kinetics of Poly (benzobisoxazole imide) [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(2):154-159.

[7] 王佳力, 刘素琴, 黄可龙, 等. 二氧化碳-环氧丙烷-丙交酯三元共聚物的合成与表征及其热解动力学研究[J]. 高分子学报, 2011(6):687-693.

WANG J, LIU S, HUANG K, et al. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of carbon dioxide-propylene oxide-D, L-lactide terpolymer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(6):687-693.

[8] SALVADOR M, JIRI M, PEDRO C. Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins: I: Influence of a silica filler [J]. Thermochim Acta, 1998, 313(1):83-95.

[9] 王玮, 党国栋, 贾赫, 等. 一种典型半结晶型聚酰亚胺

的非等温结晶动力学[J]. 高分子学报, 2011(11):1273-1277.

WANG W, DANG G, JIA H, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of a typical semicrystalline polyimide [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(11):1273-1277.

[10] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal. Chem., 1957, 29(11):1702-1706.

[11] ORFAO J J M, MARTINS F G. Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming—A method based on calculation of then temperature integral by interpolation [J]. Thermochim Acta, 2002, 390(1-2):195-211.

[12] VLAEV L, NEDELICHEV N, GYUROVA K, et al. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate [J]. J Anal. Appl. Pyrol., 2008, 81(2):253-262.

[13] LI Z J, SHEN X Q, FENG X, et al. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate [J]. Thermochim Acta, 2005, 438(1-2):102-106.

[14] LI L Q, CHEN D H. Application of iso-temperature method of multiple rate to kinetic analysis [J]. J Therm. Anal. Calorim., 2004, 78(1):283-293.

[15] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull. Soc. Jpn., 1965, 38(11):1881-1886.

[16] SENUM G I, YANG R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function [J]. J Therm. Anal., 1977, 11(3):445-448.