

热塑性耐烧蚀酚醛树脂裂解机理研究

胡宏林*, 刘 亮, 张 犇, 黄 娜, 朱世鹏

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

【摘要】针对热塑性酚醛树脂裂解反应机理随温度的演变机制不清晰等问题, 采用热重-质谱联用技术分析了随裂解温度释放的气体产物种类, 间接推导了热塑性酚醛树脂裂解反应机理, 结果表明, 在 100~350°C 主要为酚羟基之间的缩聚反应、酚羟基与羟甲基之间的缩聚反应、醚键断链反应、羰基断链反应和甲基断链反应; 在 350~700°C 主要裂解反应机理是酚醛主体结构解离、稠环化; 在 700~1100°C, 主要裂解反应机理为稠环脱氢释放氢气, 残留的氧原子与氢气、碳原子二次反应生成水、一氧化碳, 树脂由有机物向有机碳和无定形碳转变。本文基于热重-质谱分析研究了热塑性酚醛树脂的裂解化学结构演变, 为耐烧蚀酚醛树脂基复合材料烧蚀机理提供理论指导和帮助。

【关键词】酚醛树脂; 裂解机理; 结构演变; 热重-质谱

【收稿日期】2024 年 8 月 25 日

【出刊日期】2024 年 9 月 20 日

【DOI】10.12208/j.ijms.20240005

Pyrolysis mechanism of Novolac phenolic resin

Honglin Hu*, Liang Liu, Ben Zhang, Na Huang, Shipeng Zhu

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

【Abstract】To solve the problem that the pyrolysis mechanism of novolac phenolic resin remained unclear, the evolution of chemical structure of novolac phenolic was investigated. The gas products released with the increase of temperature were characterized by Thermogravimetry-Mass Spectrometry. The pyrolysis reaction mechanisms of the resin in the three main pyrolysis intervals of 100 ~ 350 °C, 350 ~ 700 °C, and 700 ~ 1100 °C were deduced. The results showed that at 100 ~ 350 °C, it was mainly the polycondensation reaction between phenolic hydroxyl groups, the polycondensation reaction between phenolic hydroxyl groups and hydroxymethyl groups, the ether bond breaking chain reaction, the carbonyl breaking chain reaction, and the methyl breaking chain reaction. The main reaction mechanism at 350 ~ 700 °C is the dissociation and cyclization of the main structure of phenolic resin. At 700 ~ 1100 °C, the main reaction is the dehydrogenation of the fused ring to release hydrogen. The residual oxygen atoms react with hydrogen and carbon atoms to form water and carbon monoxide, and the resin changes from organic to organic carbon and amorphous carbon. In this paper, the evolution of chemical structure of novolac phenolic resin was studied based on thermogravimetric-mass spectrometry analysis, which provided theoretical guidance and help for the ablation mechanism of ablation-resistant phenolic resin matrix composites.

【Keywords】Phenolic resin; Pyrolysis mechanism; Structure evolution; Thermogravimetry-Mass Spectrometry

前言

酚醛树脂作为三大热固性树脂之一, 应用十分广泛。根据所用原料的反应官能度、酚与醛的摩尔比以及合成反应所用催化剂的不同可分为热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂。酚醛树脂的合成条件不

同, 化学结构也千差万别, 其本身化学特征结构丰富的多样性决定了酚醛树脂裂解过程复杂性, 同时酚醛树脂的多样性也导致不同树脂的裂解反应机理完全不同^[1]。虽然酚醛树脂的生产和应用已有百年历史, 但是不同制备条件的树脂其裂解过程完全不

*通讯作者: 胡宏林, 博士, 研究员。

同, 用于耐烧蚀隔热复合材料用的酚醛树脂裂解过程化学结构演变研究一直是酚醛树脂研究的重点。提升耐烧蚀酚醛树脂裂解机理的理论认知, 对于开发新型耐烧蚀树脂具有重要的理论指导意义。

酚醛树脂裂解机理研究一直未曾间断, 主要涉及裂解反应动力学研究^[2,3]和裂解反应机理^[4,5]研究两个方面, 采用的手段主要有热失重^[6]、裂解气相色谱-质谱/热重-质谱联用^[7,8]等。典型的研究工作有, Wang^[9]等采用热重法和裂解气相色谱-质谱法研究了纯酚醛树脂和碳化硼改性酚醛树脂的热解过程, 利用扫描电镜和傅里叶变换红外光谱研究了微观结构的演变, 树脂经 700℃和 1000℃主要裂解产物苯酚及其甲基衍生物在挥发物中所占比例较大, SEM 和 FT-IR 表征结果证实酚醛树脂裂解后生成的无定形碳以网状物质的形式存在。Jiang^[2]等采用热重法研究了酚醛树脂的非等温热解动力学, 研究表明, 热解过程由三个连续重叠的阶段组成, 采用 PEAKFIT 进行分离然后计算了酚醛树脂的热解动力学三重态, 确定了三个阶段表观活化能分别为 222.73、271.70 和 305.14 kJ/mol, 以及最可能的机理函数和相应的指数前因子, 模型与实验结果吻合较好。热固性酚醛树脂裂解气体产物一氧化碳和二氧化碳的产生归因于亚甲基的氧化, 裂解断裂的亚甲基自由基与其他小分子结合, 形成乙烯、甲醇等挥发物, 随着热处理温度的升高, 酚醛树脂通过热解和多环反应逐渐转化为无定形碳^[10]。

热解反应非常复杂, 一个基本反应常常与其他反应同时发生, 伴随各种二次产物。现代分析仪器很难直接监控和测量裂解反应过程。根据不同温度下热塑性树脂热解过程中释放的气体产物, 可以推断出裂解机理。尽管 Trick^[11]进行了初步尝试, 但通过对树脂裂解气体产物的研究, 这些裂解机制仍然存在一些差异。从之前的研究可以得到普遍的共识, 即热固性和热塑性酚醛树脂在不同温度下的裂解机理区别较大, 截至目前, 热塑性酚醛树脂裂解机理随温度的演变研究尚未见报道。本文基于热重-质谱联用技术分析了热塑性酚醛树脂裂解释放气体种类, 研究了热塑性酚醛树脂裂解反应随温度的演变规律, 提供了一个新的研究树脂裂解机理的思路, 为开发新型耐烧蚀树脂提供了有益的指导和帮助。

1 实验部分

1.1 样品

中科院化学所生产的热塑性酚醛树脂(型号: 高纯 GC, 数均分子量 825, 游离酚含量 5.2%)。

1.2 测试与表征

热重-质谱(TG-MS): 德国 NETZSCH STA 409-MS-Skimmer 连接热重质谱联用系统, 称取 7mg 树脂样品, 氦气气体保护条件下, 从室温升温至 1100℃, 升温速率为 10℃/min, 测量固化过程中释放的气体产物, 选择离子扫描模式。

2 结果与讨论

2.1 裂解气体产物及机理分析

图 1 为热塑性酚醛树脂热失重分析, 可知, 热塑性酚醛树脂热分解速率极值点及其热分解速率为 262℃(0.43%/min)、540℃(1.77%/min)、935℃(0.10%/min), 主要集中在三个区域: 100~350℃、350~700℃、700~1100℃, 不同热分解速率极值点对应着不同的裂解机理, 因此将从三个主要裂解区间展开论述。

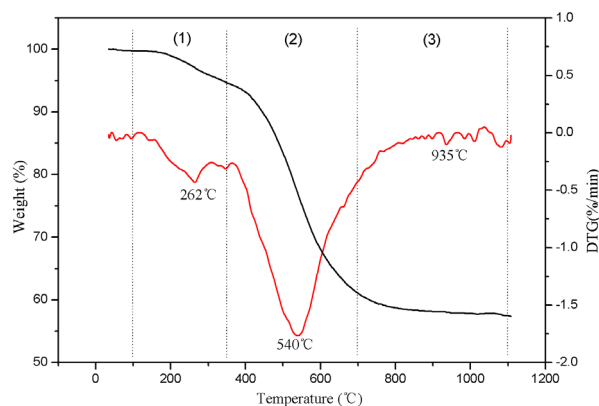


图 1 热塑性酚醛树脂热重分析

图 2 为裂解气体氢气的离子流强度随温度的变化趋势, 可知裂解气体氢气主要集中在 500℃以上的高温裂解区, 集中裂解区间在 600~800℃之间, 随着树脂的稠环化, 有机树脂逐渐向树脂无定形碳转变, 释放出大量的氢气, 推测起来当裂解反应脱除绝大多数的负电基团后, 剩余的树脂联苯稠环结构开始脱除苯环上的氢自由基, 形成氢气, 氢气的开始释放意味着树脂开启了向无定形碳的转变历程。

图 3 为裂解气体产物甲烷的离子流强度随温度的变化趋势, 甲烷气体少量释放区间在 200~350℃、集中大量释放区间在 500~700℃, 推测起来主要机理为, 在 200~350℃甲烷主要是由未完全反应的封

端单取代羟甲基脱羟后形成的甲基形成的, 在 500~700°C 甲烷主要是由高温剧烈裂解产生的亚甲基和氢自由基结合后形成的。

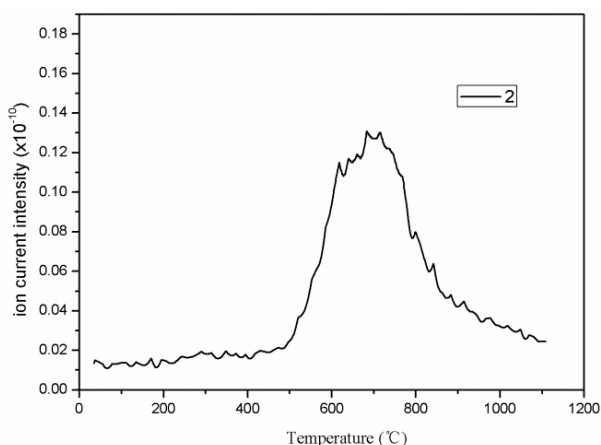


图 2 裂解气体产物氢气的离子流强度随温度的变化

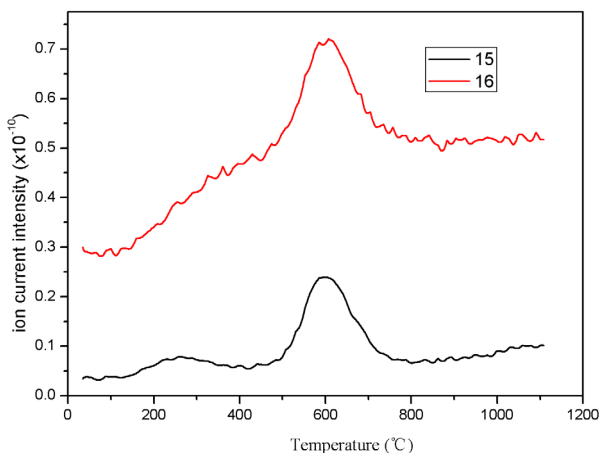


图 3 裂解气体产物甲烷随温度的变化趋势

图 4 为裂解气体产物水随温度的变化趋势, 可知, 树脂裂解全过程均有水放出, 离子流强度也是所有裂解产物中最高的, 意味着水是酚醛树脂的主要裂解产物, 其产生机理主要有以下几种, 但是不能完全确定哪个反应起主要裂解反应, 有可能是多个反应协同作用结果, 推测起来在 100~350°C 主要是羟甲基之间、酚羟基之间、羟甲基与苯环上邻对位活泼氢的脱水缩合反应, 此阶段树脂主要还是一个深度固化阶段; 350~700°C 主要是树脂剧烈裂解阶段, 伴随着分子结构的大面积解离, 由羟甲基、酚羟基解离生成的羟基自由基、苯环脱氢生成的氢自由基结合生成大量的水, 此阶段也伴随着大量的氢自由基结合生成氢气; 700~1100°C 主要是由少量剩余的酚羟基脱除羟基后和氢自由基结合生成的水。

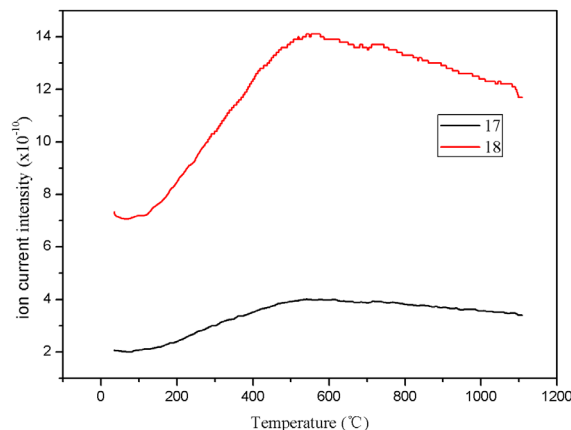


图 4 裂解气体产物水随温度的变化趋势

图 5 为裂解气体产物一氧化碳随温度的变化趋势, 可知, 裂解气体产物一氧化碳主要释放区间为 100~350°C、350~700°C。推测起来, 在低温区 100~350°C 主要是由于羰基断裂形成的一氧化碳, 高温区 350~700°C 主要是高温离子态水蒸气与碳二次反应生成的一氧化碳, 在 600°C 树脂剧烈裂解阶段其释放量达到峰值, 之后随着温度升高, 一氧化碳释放量逐步下降, 值得注意的是, 随着温度升高至 1100°C, 一氧化碳的释放量出现回升, 这可能是因为, 稠环中剩余的氧原子解离后, 氧化碳原子生成的一氧化碳。

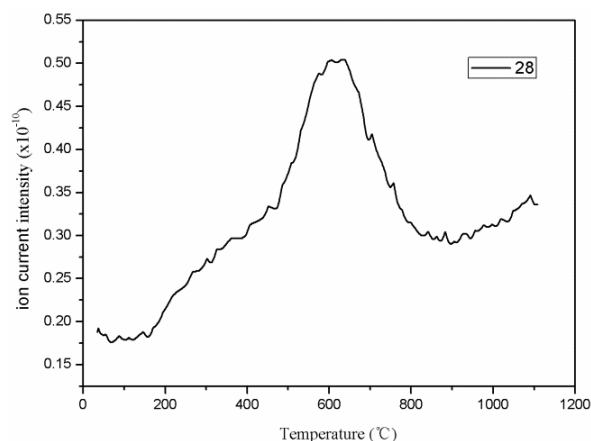


图 5 裂解气体产物一氧化碳随温度的变化趋势

图 6 为裂解气体产物甲醛离子流强度随温度的变化趋势, 甲醛释放主要集中在 120~380°C 之间, 推测起来, 主要是因为树脂结构中残余的醚键断裂后生成的, 羟甲基缩聚形成的醚键键能较低, 其断裂温度在 130~280°C 之间, 而羟甲基与酚羟基形成的醚键键能相对较高, 其断裂温度集中在 200°C 以上, 随着温度升高, 醚键在 400°C 以上基本断裂完全, 裂

解产物甲醛在 400℃以上未被发现。

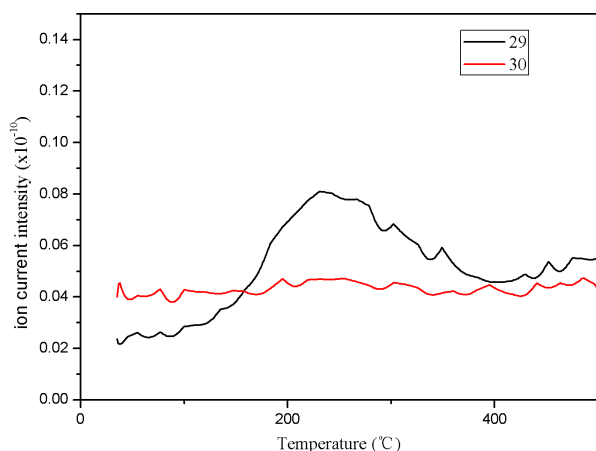


图 6 裂解气体产物甲醛随温度的变化趋势

图 7 为裂解气体产物苯酚离子流强度随裂解温度的变化趋势, 苯酚释放主要集中在 350~700℃之间, 推测起来, 低温阶段主要是由一取代羟甲基酚中亚甲基断链产生的, 温度升高至 500℃以上时主要是由二取代或三取代羟甲基酚中的亚甲基断链产生的, 此时伴随着树脂稠环化, 同时伴随着有机结构向树脂碳结构转化。

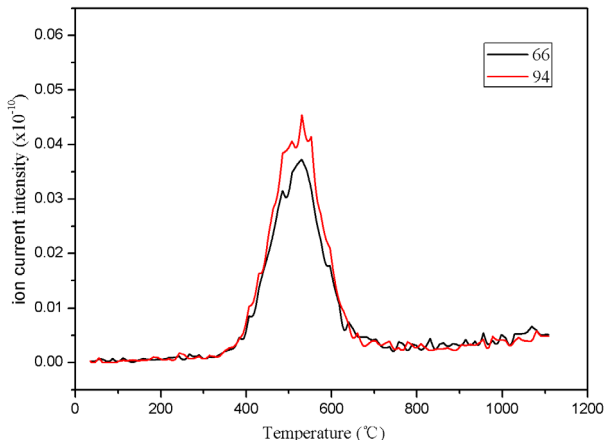


图 7 裂解气体产物苯酚随温度的变化趋势

图 8 为裂解气体产物二甲基苯酚离子流强度随温度的变化趋势, 二甲基苯酚释放主要集中在 350~700℃之间, 推测起来, 主要是由二取代羟甲基酚或三取代羟甲基酚中的亚甲基断裂生成的, 剧烈释放集中在 550℃左右, 700℃以上释放基本完全。

图 9 为裂解气体产物 2-甲基苯酚离子流强度随温度的变化趋势, 释放主要集中在 350~700℃之间, 推测起来, 主要是由邻位一取代、邻-邻位二取代羟甲基酚或三取代羟甲基酚中的亚甲基断裂生成的,

主要集中在剧烈裂解阶段。

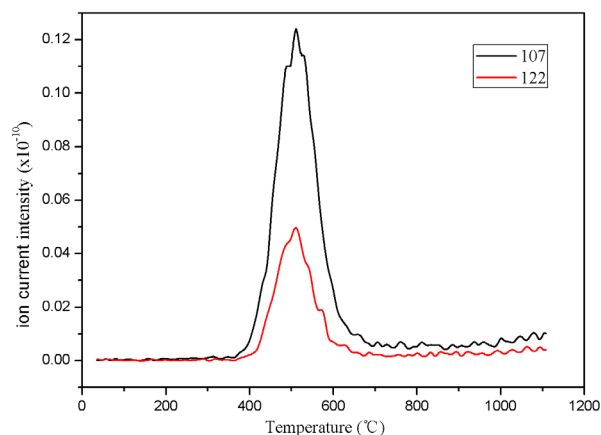


图 8 裂解气体产物二甲基苯酚随温度的变化趋势

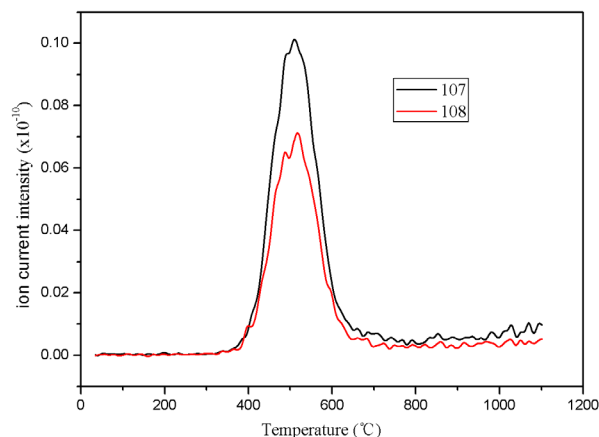


图 9 裂解气体产物 2-甲基苯酚随温度的变化趋势

图 10 为裂解气体产物三甲基苯酚离子流强度随温度的变化趋势, 其释放温度主要集中在 400~600℃之间, 释放温度略高于苯酚、2-甲基苯酚、二甲基苯酚, 意味着亚甲基的取代程度越高, 交联密度越高, 树脂的耐热性能越好, 三甲基苯酚主要是由三取代羟甲基酚中的亚甲基断裂生成的。

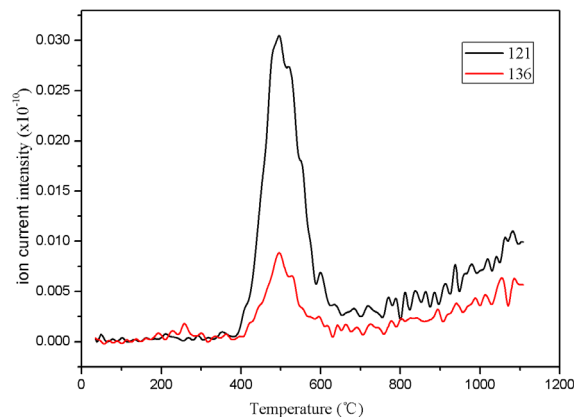


图 10 裂解气体产物三甲基苯酚随温度的变化趋势

图 11 为裂解气体产物苯离子流强度随温度的变化趋势,其释放温度主要集中在 400~600°C 之间,推测起来,苯主要是由一取代酚羟基之间脱水缩合后形成的醚键或酚羟基氧化后形成的醌键断裂后生成的。

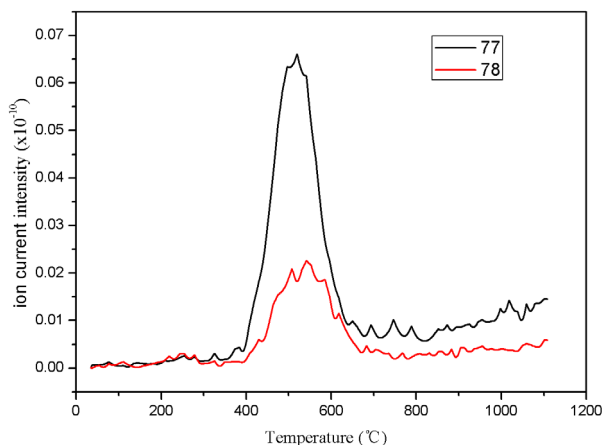


图 11 裂解气体产物苯随温度的变化趋势

图 12 为裂解气体产物甲苯离子流强度随温度的变化趋势,其释放温度主要集中在 400~700°C 之间,推测起来,甲苯主要是由一取代和二取代酚羟基之间脱水缩合后形成的醚键或一取代和二取代酚羟基氧化后形成的醌键断裂后生成的,同时伴随着羟甲基中亚甲基的断裂。

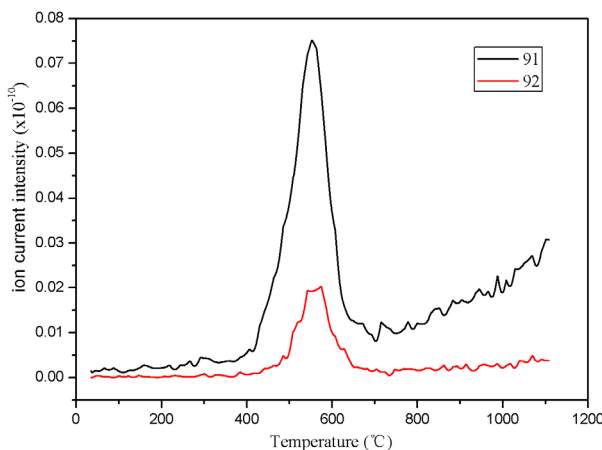


图 12 裂解气体产物甲苯随温度的变化趋势

图 13 为裂解气体产物二甲苯离子流强度随温度的变化趋势,其释放温度主要集中在 400~700°C 之间,推测起来,二甲苯主要是由二取代和三取代酚羟基之间脱水缩合后形成的醚键或一取代和二取代酚羟基氧化后形成的醌键断裂后生成的,同时伴随着羟甲基中亚甲基的断裂。

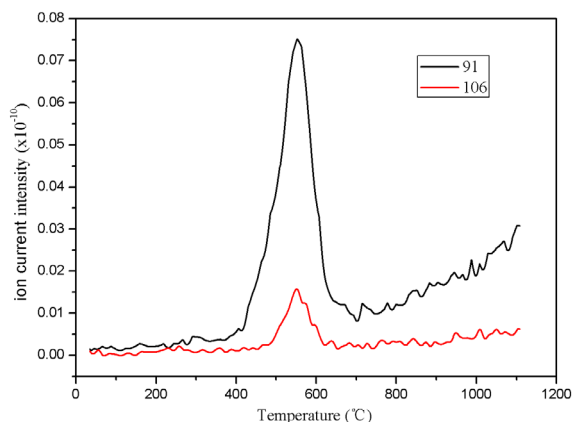


图 13 裂解气体产物邻二甲苯随温度的变化趋势

图 14 为裂解气体产物三甲基苯离子流强度随温度的变化趋势,其释放温度主要集中在 400~700°C 之间,推测起来,三甲基苯主要是由三取代酚羟基之间脱水缩合后形成的醚键或三取代酚羟基氧化后形成的醌键断裂后生成的,同时伴随着羟甲基中亚甲基的断裂。

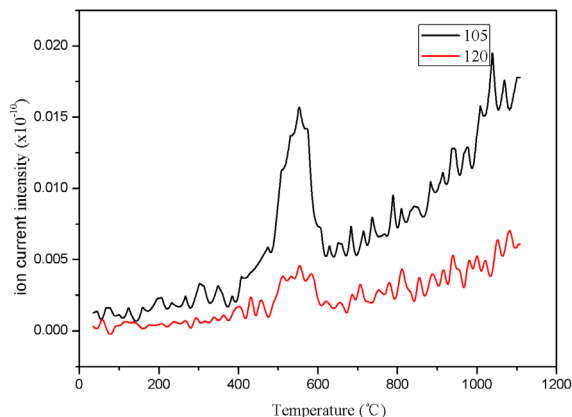


图 14 裂解气体产物三甲基苯随温度的变化趋势

2.2 热塑性酚醛树脂裂解化学结构演变规律

基于热塑性酚醛树脂裂解气体产物定性分析结果,推测了热塑性酚醛树脂裂解反应过程化学结构随裂解温度的演变规律,树脂在 350°C 之前的重量损失,主要是由酚羟基之间、酚羟基与羟甲基之间缩聚释放水、以及羟甲基醚键断裂释放甲醛、羰基断裂释放一氧化碳、甲基断裂释放甲烷造成的,主要机理见图 15,随着裂解温度升高,树脂进入 350~700°C 剧烈裂解阶段,伴随着主体化学结构的大面积解离,新的稠环化结构加剧,树脂有机结构向树脂碳结构转变,同时释放出大量的水、氢气、一氧化碳、甲烷、苯酚及其同系物、苯及其同系物;随着裂解温度的继续升高,树脂进入稠环脱氢反应,树

脂碳向无定形碳转变, 同时释放大量的氢气、水和一氧化碳, 此时的水主要是树脂碳中残留的氧原子断裂后与氢气发生二次反应产生的, 而一氧化碳主

要是由于氧原子断裂后与碳基体发生二次反应产生的, 随着裂解温度的持续升高, 树脂碳中的氧原子和氢原子裂解殆尽, 树脂碳逐渐转变成无定形碳。

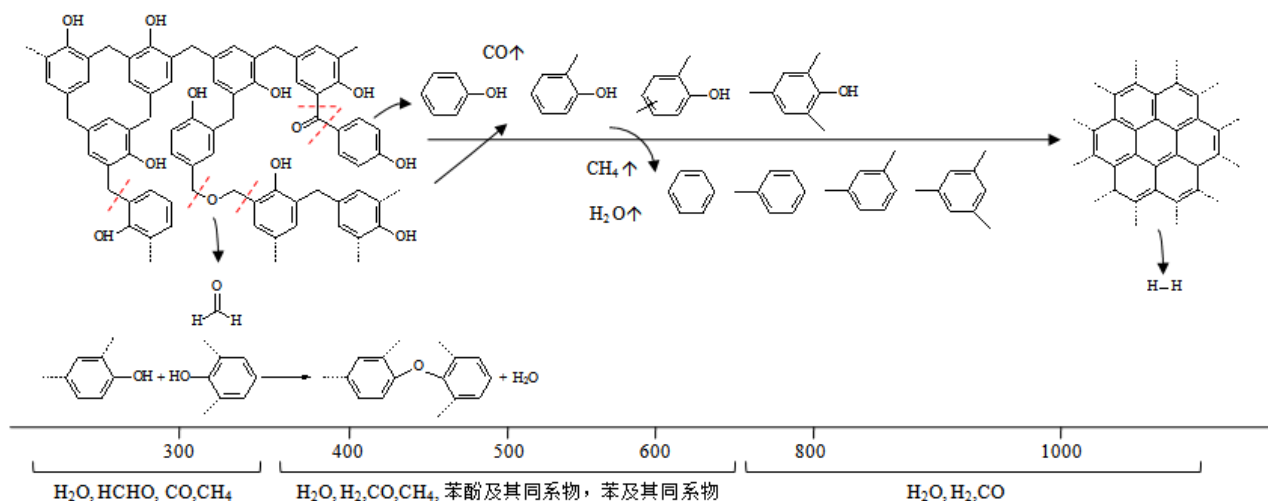


图 15 热塑性酚醛树脂裂解过程化学结构随温度演变规律

3 结论

基于热塑性酚醛树脂裂解气体产物定性分析研究了热塑性酚醛树脂裂解主要三个温区的热解产物生成机制, 推测了主要裂解反应机理, 主要分为三个阶段: ①100~350℃, 在 262℃ 达到最大失重速率, 最大热分解速率为 0.43%/min, 主要裂解反应为酚羟基之间缩聚反应、酚羟基与羟甲基之间缩聚反应、醚键断链反应、羰基断链反应、甲基断链反应, 同时释放水、甲醛、一氧化碳、甲烷; ②350~700℃, 在 540℃ 达到最大失重速率, 最大热分解速率为 1.77%/min, 主要是酚醛主体结构大面积解离重组、稠环化的裂解反应机理, 同时释放大量的水、氢气、一氧化碳、甲烷、苯酚及其同系物、苯及其同系物; ③700~1100℃, 在 935℃ 达到最大失重速率, 最大热分解速率为 0.10%/min, 主要裂解反应为稠环脱氢释放氢气, 残留的氧原子与氢气、碳原子二次反应生成水、一氧化碳, 树脂由有机态向有机碳和无定形碳转变。本文基于热重-质谱分析研究了热塑性酚醛树脂的裂解机理演变, 为耐烧蚀酚醛树脂基复合材料烧蚀机理提供理论指导和帮助。

参考文献

[1] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2011, 14-38.

[2] Jiang H Y, Wang J G, Wu S Q et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry. Carbon, 2010, 48(2): 352-358.

[3] 魏化震, 张清辉, 李锦文, 李传校, 齐风杰, 张俊华, 李增翼. 酚醛树脂热分解非等温动力学机理函数推测. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 100-104.

[4] Ma Z Q, Sun Q F, Ye J W et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 117 116-124.

[5] Cao S, Fu T, Tao R, Mao Y Q et al. Homogenization-based analysis of pyrolysis and mechanical degradation of ablative silica fiber-reinforced phenolic resin composites. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2025, 236 126328.

[6] Park B D, Kadla J F. Thermal degradation kinetics of resole phenol-formaldehyde resin/multi-walled carbon nanotube/cellulose nanocomposite. Thermochimica Acta, 2012, 540 107-115.

[7] Sobera M, Hetper J. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. Journal of Chromatography A, 2003, 993(1): 131-135.

[8] Hu H L, Zhang Y, Liu L et al. Effect of quantitative

- characteristic structure of resole phenolic prepolymer resin on thermal stability, pyrolysis behaviors, and ablation properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(3): 1049-1062.
- [9] Wang J G, Jiang H Y, Jiang N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin. *Thermochimica Acta*, 2009, 496(1): 136-142.
- [10] Jiang H Y, Wang J G, Wu S Q et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8): 1527-1533.
- [11] Kimberly A T, Tony E S. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 1995, 33(11): 1509-1515.
- 版权声明:** ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

**OPEN ACCESS**