

热重质谱联用技术对酚醛树脂热解行为及动力学研究

黄娜 刘亮 王晓叶

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

文 摘 采用热重分析法和热重质谱联用技术考察了氨酚醛树脂的热解反应行为,以 Coats-Redfern 积分法对实验数据进行动力学解析,得到了氨酚醛树脂热解反应的动力学参数。结果表明,氨酚醛树脂的热解反应分为两种:在 600℃ 以下的低温区,以链断裂反应为主;在 600~800℃ 的高温区,以脱氢反应为主。氨酚醛树脂热解反应可以用两个分段一级动力学方程来描述,升温速率对两种热解反应的表观活化能影响都不大。

关键词 酚醛树脂,热解,TG-MS 法,动力学

Pyrolysis and Kinetics of Phenolic Resin by TG-MS Analysis

Huang Na Liu Liang Wang Xiaoye

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

Abstract The pyrolysis characteristic of phenolic resin has been investigated by means of thermogravimetric analysis and TG-MS analysis. Models of the pyrolysis kinetics were derived using the coats-redfern integral method. The results show that the pyrolysis reactions of phenolic resin have two types: reaction of chain breaking (<600℃ in the low temperature region) and reaction of dehydrogenation (600 to 800℃ in the high temperature region). The pyrolysis of phenolic resin can be described by first-order kinetics equations in both temperature regions. Different heating rates do not show evident influence on the active energy of two pyrolysis reactions.

Key words Phenolic resin, Pyrolysis, TG-MS, Kinetics

0 引言

热固性酚醛树脂在无氧条件下受热后,会发生分解,放出大量的气体。该热解反应十分复杂,放出的气体中既有酚醛树脂的单体,也有水、甲烷等小分子气体,其分解反应受固化后的树脂化学结构和热环境的影响^[1-2]。

20 世纪 90 年代发展的热分析与质谱联用分析技术^[3],通过热重分析仪(TG)和有机质谱分析仪(MS)耦合联用,使研究者在研究材料热分解过程中质量、能量变化的同时,监测热分解过程中逸出气体产物,推测材料的微观热反应过程^[4]。

本研究利用 TG-MS(热重-质谱联用仪)的手段

研究酚醛树脂受热分解时的热解行为和动力学,以期进一步了解树脂的热解反应实质。

1 实验

1.1 样品

中国科学院化学所提供的氨酚醛树脂,样品经研磨过 100 目筛子。

1.2 实验仪器及实验条件

热失重分析(TGA):在德国 NETZSCH STA 409 型热重分析仪上进行,氮气气氛,流量 30 mL/min,测试温度为室温~1100℃,采用的升温速率 β 分别为 5、10、15、20、30℃/min,每组实验均平行进行 2 次,以确保数据的可靠性。

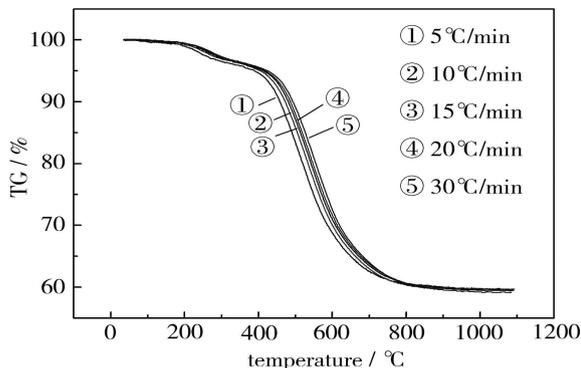
裂解气相色谱质谱联用仪(Py-GC-MS):美国CDS2000裂解器,美国THERMO-FINNIGAN TRACE MS气相色谱质谱联用仪。质谱条件:电子轰击离子源,源温200℃,电离电压70 eV,裂解温度575℃,裂解时间5 s;色谱条件:DB-35石英毛细管柱,30 m,Φ0.25 mm,进样口温度300℃,柱温50~300℃,程序升温10℃/min,分流比为1:10。

热重质谱联用仪(TG-MS):德国NETZSCH STA 409-MS-Skimmer连接热重质谱联用系统,氦气气氛,测试温度为室温~1100℃,升温速率β为20℃/min,选择离子扫描模式。

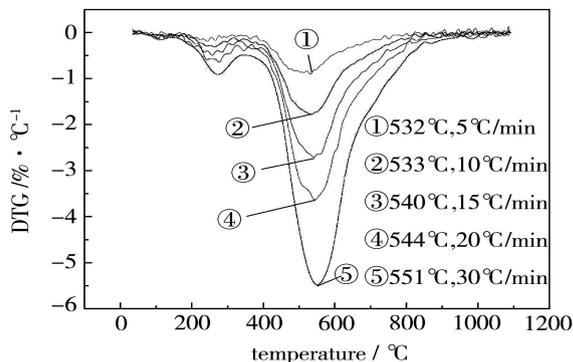
2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂的热解特性

图1为酚醛树脂在不同升温速率下的热失重和失重速率曲线。由图1(a)可见,酚醛树脂的主要失重温度区间为375~800℃,其失重约为总失重的85%左右。尽管不同升温速率下的热失重曲线相类似,且酚醛树脂起始失重温度和终止温度差异不大,但随着升温速率的增大,由于传热滞后效应的影响,图1(b)中酚醛树脂失重速率极值位置向高温区移动,当升温速率由5℃/min增大至30℃/min时,失重速率极值位置由532℃升高到了551℃。



(a) 热失重曲线



(b) 失重速率曲线

图1 酚醛树脂在不同升温速率下的热失重和失重速率曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of phenolic resin with different heating rates

对酚醛树脂样品利用Py-GC-MS进行全离子和选择离子扫描模式分析,得到了酚醛树脂裂解产物主要是:氢气、水、甲烷、乙醇、一氧化碳、苯、苯酚、2-甲基苯酚、4-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚和2,4,6-三甲基苯酚。其中2-甲基苯酚、4-甲基苯酚为同分异构体,它们的特征质谱峰相同,因而将两者归为一甲苯酚,2,6-二甲基苯酚和2,4-二甲基苯酚归为二甲苯酚。各裂解产物对应特征质谱峰见表1。

表1 裂解产物对应特征质谱峰

Tab.1 Pyrolysis products of phenolic resin

裂解产物	特征质谱峰 质量数	裂解产物	特征质谱峰 质量数
氢气	2	甲苯	91,92
甲烷	15,16	苯酚	94,66
水	17,18	一甲苯酚	108
一氧化碳	28	二甲苯酚	122
乙醇	31,45	2,4,6-三甲基苯酚	136
苯	77,78		

质谱峰的离子流图,可以看出:在室温~375℃为失重的第一个阶段,失重约为2.90%;在375℃以后酚醛树脂逐渐开始裂解,随着反应温度进一步的升高,其裂解程度加剧,在550℃左右达到其最大失重速率;酚醛树脂在800℃左右裂解过程基本结束,失重约为36.35%。

综合分析图2酚醛树脂在考察温度范围内的产物分布,可以得到:在室温~375℃失重的第一个阶段,主要是一些小分子气体的物理性溢出,包括一氧化碳、酚醛树脂表面吸附的水和氢键乙醇。在375℃以后酚醛树脂发生的裂解反应产生了两部分产物,一部分是甲烷、水、一氧化碳、苯酚、烷基酚(包括苯、苯酚、甲苯、一甲苯酚、二甲苯酚和三甲苯酚)等,另一部分产物是水、甲烷和氢气。第一部分的产物从375℃开始生成,随着反应温度进一步的升高,其生成速率加快,大约在520℃左右达到生成速率的最大值,600℃以后趋缓,产物逐渐减少,640℃后基本无苯酚及同系物产出;第二部分产物从500℃开始生成,随着温度的升高,氢气、甲烷和水的量逐渐增加,约620℃时达到生成速率的最大值,酚醛树脂在800℃左右裂解过程基本结束。

图2是酚醛树脂热失重过程中,各产物的标志性

综上所述,可以得出,氨基醛树脂受热时,在375℃以下发生物理变化,产物主要为树脂内部的水、乙醇、一氧化碳等小分子受热溢出。温度超过375℃以后,树脂发生裂解反应,该裂解过程分为两部分:第

一部分为链裂解和解聚反应,产物主要为甲烷、水、一氧化碳、苯酚、烷基酚,温度区间在375~640℃;第二部分为脱氢、成环反应,产物主要是水、甲烷和氢气,反应温度大约为500~800℃。

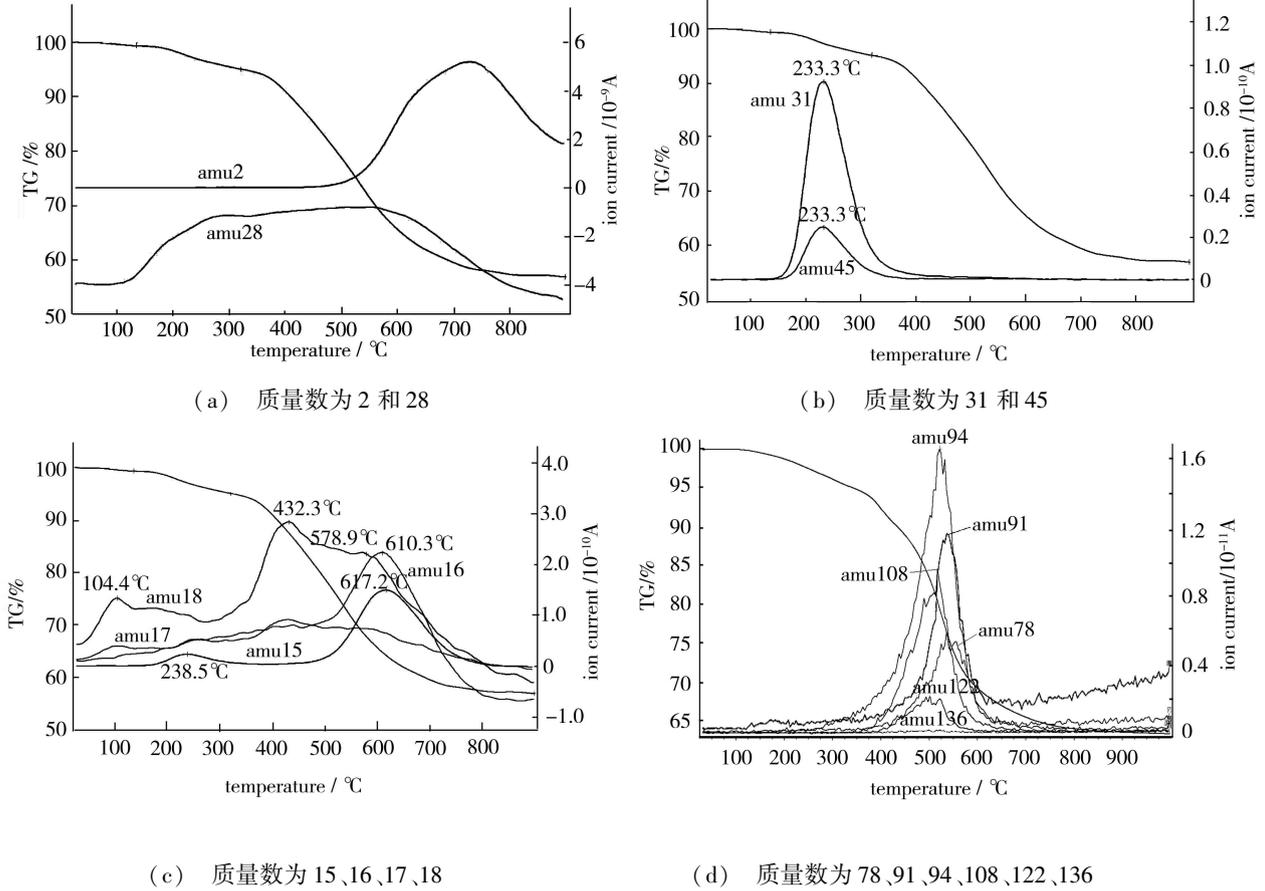


图2 分解产物的离子流图

Fig. 2 Ion current of pyrolysis products

2.2 酚醛树脂热解动力学参数的确定

采用 Coats-Redfern 积分法^[5]研究酚醛树脂的动力学规律。

初始质量为 m_0 的样品在程序升温下发生分解反应,在某一时间 t ,质量变为 m ,其分解反应速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-E/(RT)} dt \quad (1)$$

式中,转化率 $\alpha = (m - m_0) / (m_F - m_0)$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

式中, m_F 为不能分解的残余物质量; β 为升温速率; E 为反应活化能; A 为指前因子; R 为气体常数; T 为反应温度, n 为反应级数。

对式(1)进行分离变量积分得:

当 $n \neq 1$ 时

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

当 $n = 1$ 时

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

若 n 值选定,则可由试验数据按式(2)或式(3)拟合得到一条直线,再由拟合直线的斜率和截距分别求得表观活化能 E 和指前因子 A 。

对氨基醛树脂热重分析数据按其热解反应主要阶段(α 在 0.20~0.90 之间)每度取点的原则采集数据进行动力学处理。其中对酚醛树脂热失重数据的动力学解析结果如图3所示($\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$)。很明显,酚醛树脂在低温区 and 高温区呈现出分界点,分界点在转化率 $\alpha = 0.7$ 左右(温度为 595°C)处。因此,这里宜采用分段处理的方法,以两个参数不同的一级动力学方程来描述低温区($\alpha = 0.20 \sim 0.70$)和高温区($\alpha = 0.70 \sim 0.90$)的热解反应行为。

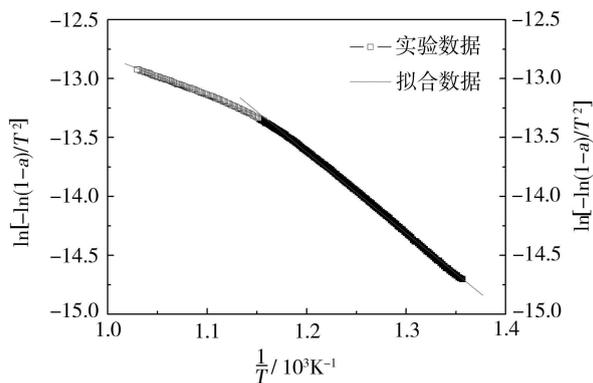


图3 酚醛树脂热解反应的动力学解析

Fig. 3 Dynamic regression analysis of pyrolysis of phenolic resin

按照同样的方法处理,获得了不同升温速率 β 下酚醛树脂的反应动力学参数,结果如表2(α 在0.2~0.7)和表3(α 在0.7~0.9)所示。

表2 酚醛树脂热解反应动力学参数($\alpha=0.2\sim0.7$)

Tab. 2 Kinetic parameters of pyrolysis of phenolic resin ($\alpha=0.2\sim0.7$)

β / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	反应 级数	温度 范围/ $^{\circ}\text{C}$	回归方程	活化能 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关 系数
5	一级	442~572	$y=-5.63851-6.42776x$	58.87	0.999
10	一级	456~587	$y=-5.54379-6.65696x$	58.30	0.999
15	一级	464~594	$y=-5.37752-6.87183x$	57.13	0.999
20	一级	470~599	$y=-5.26981-7.01253x$	55.35	0.999
30	一级	478~608	$y=-5.305-7.08032x$	53.44	0.999

表3 酚醛树脂热解反应动力学参数($\alpha=0.7\sim0.9$)

Tab. 3 Kinetic parameters of pyrolysis of phenolic resin ($\alpha=0.7\sim0.9$)

β / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	反应 级数	温度 范围/ $^{\circ}\text{C}$	回归方程	活化能 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关 系数
5	一级	573~672	$y=-9.41448-3.26128x$	27.11	0.998
10	一级	588~689	$y=-9.46549-3.30011x$	27.44	0.998
15	一级	595~698	$y=-9.50686-3.30847x$	27.51	0.998
20	一级	600~702	$y=-9.45569-3.37828x$	28.09	0.997
30	一级	609~716	$y=-9.68034-3.23154x$	26.87	0.997

结果可见:随着升温速率 β 增大,达到相同转化

率的温度逐渐升高,这主要是由于传热滞后效应的影响;不同升温速率下酚醛树脂两种热解反应的表观活化能数值差异不大,说明升温速率对酚醛树脂表观活化能的影响不大;所得到回归方程的线性相关系数均在0.99以上,大于0.01置信水平要求的临界相关系数数值0.254^[6],说明回归效果是高度显著和可信的。

3 结论

(1) 氨酚醛树脂受热时,在375 $^{\circ}\text{C}$ 以下发生物理变化,产物主要为树脂内部的水、乙醇、一氧化碳等小分子受热溢出。超过375 $^{\circ}\text{C}$ 以后,树脂发生裂解反应,该裂解过程分为两部分:第一部分为链裂解和解聚反应,产物主要为甲烷、水、一氧化碳、苯酚、烷基酚,温度区间在375~640 $^{\circ}\text{C}$;第二部分为脱氢、成环反应,产物主要是水、甲烷和氢气,反应温度大约为500~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 随着升温速率的增加,氨酚醛树脂的起始失重温度和终止失重温度变化不大,但失重速率极值位置向高温方向移动。

(3) 氨酚醛树脂在热解反应主要阶段(α 在0.20~0.90之间)可以以两个参数不同的一级动力学方程分段描述,升温速率对两种热解反应的表观活化能影响都不大。

参考文献

- [1] 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
- [2] Junich Ozaki, Wataru Ohizumi, Asao Oya. A TG-MS study of poly(vinyl butyral)/ phenol-formaldehyde resin blend fiber [J]. Carbon, 2000, 38(10): 1499-1524
- [3] 闫金定,等. 热重-质谱联用(TG-MS)技术应用进展 [J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 104-107
- [4] Cheng Chang, Tackett J R. Characterization of phenolic resins with thermogravimetry-mass spectrometry [J]. Thermo-chimica Ac-Ta, 1991, 192: 181-190
- [5] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964, 201: 68-69
- [6] 江体乾. 化工数据处理[M]. 北京:化学工业出版社, 1984:587

(编辑 李洪泉)