

PICA 中的酚醛树脂热分解机理

柳云钊 师建军 王筠 冯志海 杨云华

(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 TG-FTIR 和 PyGC-MS 联用仪对 PICA 中酚醛热分解过程和产物进行分析和研究,结果表明,PICA 酚醛存在两个明显热失重阶段。第一阶段失重为酚醛小分子解吸附过程,主要为 H_2O 、 CO_2 和 $HOCH_2CH_2OH$ 分子;第二阶段主要是由酚醛化学键断裂反应引起,为主要热分解阶段,产物主要为酚类、苯系物和稠环芳烃。经过高温热解后,酚醛基体与高孔隙率碳纤维增强体结合形成疏松多孔且具有一定强度的碳层结构。

关键词 PICA, 酚醛树脂, 热分解机理, TG-FTIR, PyGC-MS

中图分类号:TQ323.1

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.014

Pyrolysis Mechanism of PICA Phenolics

LIU Yunzhao SHI Jianjun WANG Yun FENG Zhihai YANG Yunhua

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

Abstract The pyrolytic process and volatiles of PICA porous phenolics at different stages were investigated by TG-FTIR and PyGC-MS. The results demonstrated that PICA porous phenolics presented two evident weight loss processes. The desorption of small molecules of PICA porous phenolics took place during the first process and H_2O , CO_2 , $HOCH_2CH_2OH$ are the main volatiles. The molecular chain of porous phenolics broke up and phenols, benzene series, fused ring aromatics evolved during the second process and it is the main stage of thermal degradation. After high-temperature pyrolysis loose and porous char with a certain strength is formed by the combination of porous phenolics matrix with high porosity carbon fiber reinforcement.

Key words PICA, Porous phenolics, Pyrolysis mechanism, TG-FTIR, PyGC-MS

0 引言

酚醛浸渍碳烧蚀体(PICA)作为一种轻质碳酚醛防隔热功能复合材料,在烧蚀热防护领域具有广阔应用前景^[1-3]。针对普通碳酚醛复合材料酚醛树脂基体热分解机理,相关学者已经开展大量研究工作^[4-7]。PICA 多孔酚醛树脂基体热分解机理的研究有助于进一步理解材料在真实环境中的烧蚀机理,为 PICA 复合材料性能改进提供理论基础。PICA 中的酚醛树脂基体热分解过程和机理尚不明确。本文采用 TG-FTIR 和 PyGC-MS 研究 PICA 酚醛树脂基体热分解过程并对其热分解机理进行推测。

1 实验

1.1 原料及仪器设备

PICA 酚醛树脂(牌号 20150326),华东理工大学;PICA 复合材料密度 0.32 g/cm^3 ,孔隙率 77.94%,比表面积 $117.20\text{ m}^2/\text{g}$;黏胶基碳毡,自制(密度约为 0.18 g/cm^3);TG-FTIR 联用分析仪(NETZSCHSTA449F5),德国耐驰公司;PyGC-MS 联用分析仪(EGA/PY-3030D),日本 Frontier Lab 公司。

1.2 试样制备

将 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的碳毡置于钢制模具中,浸渍浓度为 20wt% 的热固性酚醛树脂溶液,密闭后于 150°C 经过溶胶-凝胶反应,溶剂置换和常压干燥工艺制备得到 PICA 复合材料。

1.3 分析测试

采用 TG-FTIR 对 PICA 复合材料进行测试,表征

收稿日期:2016-03-25;修回日期:2016-08-02

作者简介:柳云钊,1990 年出生,硕士,主要从事 PICA 复合材料的研究工作。E-mail:liuyunzhao1@126.com

通讯作者:冯志海,1965 年出生,研究员,主要从事烧蚀热防护复合材料的研究。E-mail:fengzhh2006@sina.com

热分解产物化学结构。测试温度为室温~1 000℃,升温速率 10℃/min,氮气气氛;红外测试模式为连续间隔采样模式,采样温度间隔约为 1.2℃/min。采用 PyGC-MS 对 PICA 复合材料进行表征。色谱条件如下:进样口温度 360℃;样品起始温度 50℃,保持 3 min,以 10℃/min 升至 360℃,保持 6 min;采用 ZB-5HT 型 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管色谱柱;载气为 99.999% 高纯氮气,流速 1.0 mL/min。质谱条件如下:离子源为 EI;电压为 70 eV;相对分子量扫描范围为 2~600;检测器温度 230℃。

2 结果与讨论

2.1 PICA 树脂热失重过程

由图 1 可知,酚醛树脂在 100~150℃ 和 400~600℃ 均存在明显热失重,由 DTG 曲线可知峰值温度分别为 130.9 和 492.5℃。100~200℃ 材料失重约 5%,200~400℃ TG 曲线相对平缓,对应 DTG 曲线存在一个热分解小峰,峰值温度为 242.7℃。400~700℃ 材料失重约 20%,此阶段材料质量损失最多,热分解速率最快,为材料主分解阶段。由 TG 曲线可知材料 1 000℃ 残重率为 77.66%。PICA 复合材料热失重过程取决于多孔酚醛基体热分解行为。

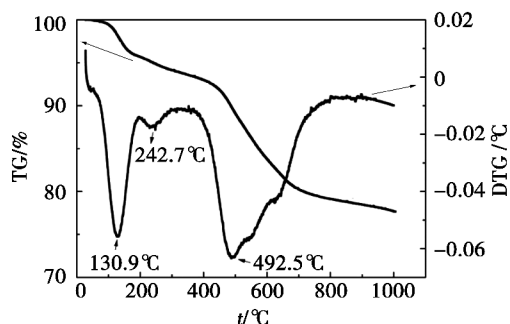


图 1 PICA 复合材料 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of PICA composites

2.2 TG-FTIR 联用分析

结合 PICA 树脂基体热失重过程特点,选取 150、350、500、650 和 800℃ 对 PICA 中酚醛热分解产物进行测试表征,得到红外光谱图(图 2),表 1 为红外光谱图主要吸收峰的归属。

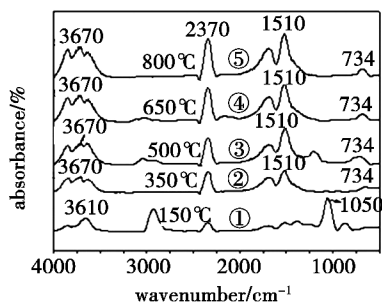


图 2 PICA 复合材料酚醛 150~800℃ 气体产物红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of porous phenolics volatiles of PICA composites heat-treated at 150 to 800°C

表 1 红外光谱图主要吸收峰归属

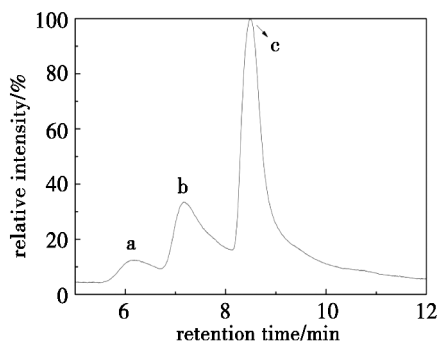
Tab.1 Absorbance peak identifications of FTIR spectra

峰位/cm ⁻¹	峰的归属
3780	水羟基伸缩振动
3670	酚羟基伸缩振动
3610	伯醇羟基伸缩振动
3050	芳烃 C-H 键伸缩振动
2910	亚甲基 CH ₂ 伸缩振动
2379	CO ₂ 反对称伸缩振动
1620	芳环 C-C 键伸缩振动
1510	芳环伸缩振动
1257	芳醚 C-O 键伸缩振动
1050	伯醇 C-O 键伸缩振动
734	芳环面外变形振动

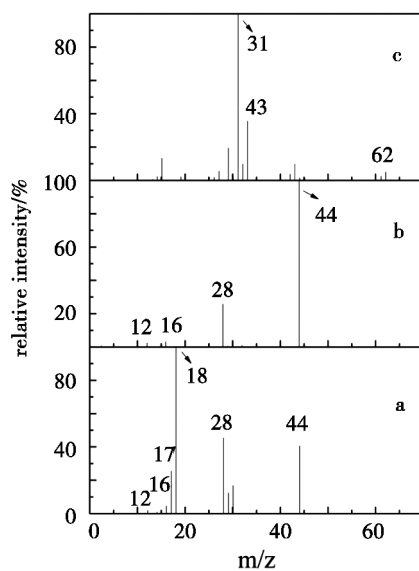
2.3 PyGC-MS 联用分析

2.3.1 150℃ 下裂解产物分析

在 150℃ 时对酚醛树脂进行测试分析,图 3 为酚醛树脂气相裂解色谱图和相应质谱图。



(a) PyGC



(b) MS

图 3 酚醛树脂 150℃ 气相裂解色谱图和质谱图

Fig.3 PyGC and mass spectra of PICA porous phenolics heat-treated at 150°C

由表 1 可知, $3\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰表明存在醇羟基, $2\ 910\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰表明存在亚甲基基团, $2\ 379\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CO_2 的反对称伸缩振动, $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰表明存在伯醇 C-O 键官能团。由图 3(a) 可知, 150°C 时色谱图流出曲线有三个主要峰, 其中 a、b、c 三个峰对应的质谱图如图 3(b) 所示。

质谱测试以电子束作为轰击离子源, 图 3(b) 表明 a 峰目标物质为 H_2O 和 CO_2 , m/z 值为 28 和 12 的分子碎片为 CO 和 C; m/z 值为 17 和 16 的分子碎片分别为 -OH 和 O 原子。a 峰对应 H_2O 和 CO_2 两种物质是受色谱柱分离能力所限。

图 3(b) 中 b 峰对应的 m/z 值主要为 44、28、16 和 12, 这表明目标物质为 CO_2 , m/z 值为 28、16 和 12

的分子碎片依次分别为 CO、O 和 C 原子。

图 3(b) 中 c 峰对应的 m/z 值主要为 62、43 和 31, 这表明目标物质为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, m/z 值为 43 和 31 的分子碎片依次分别为 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

综上所述, 150°C 时酚醛树脂主要产物为 H_2O 、 CO_2 和乙二醇。这主要是由于 PICA 多孔结构中吸附的上述小分子受热挥发所致, 这一阶段材料热失重是因为小分子物理解吸过程所致。

2.3.2 350°C 下裂解产物分析

红外光谱表明 350°C 时气体产物存在羟基、芳环等官能团以及 CO_2 分子, 其色谱图流出曲线有三个峰, 对应测试分析结果如表 2 所示 (TIC 代表色谱图流出曲线峰对应物质的相对含量)。

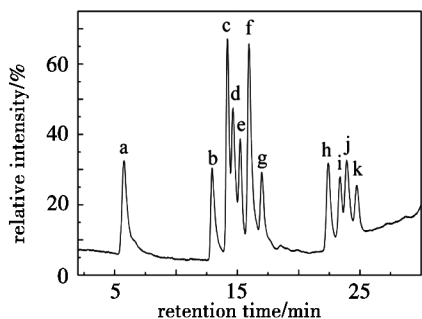
表 2 酚醛树脂 350°C 气体产物
Tab.2 Volatiles of phenolics at 350°C

峰编号	流出时间/min	m/z	相对强度/%	TIC/%	气体产物
a	5.815	18, 28, 44	100, 13.11, 38.41	8.26	H_2O , CO_2
b	7.955	31, 43, 62	100, 9.44, 4.60	83.12	乙二醇
c	13.945	94, 66, 65	100, 53.28, 30.07	8.62	苯酚

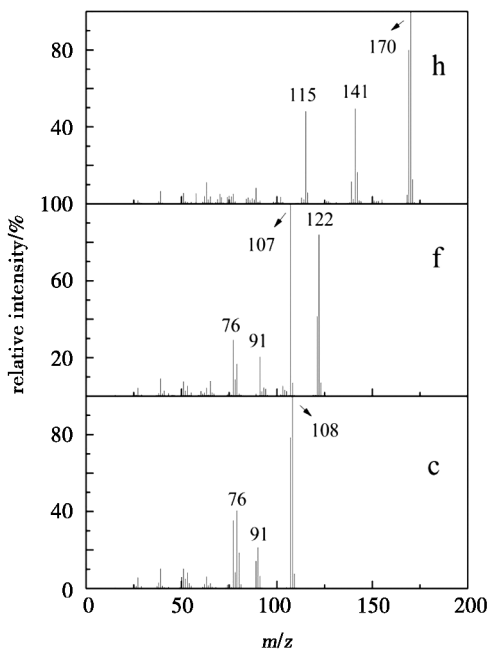
综上所述, 350°C 时出现苯酚, 这是由于酚醛中游离酚受热挥发所致, 而 150°C 时的产物 H_2O 和 CO_2 主要是通过缩合反应和氧化反应生成的。

2.3.3 500°C 下裂解产物分析

图 2 曲线 (c) 表明 500°C 时除羟基、芳环和 CO_2 分子等结构外, $1\ 257\ \text{cm}^{-1}$ 处为芳醚 C-O 键伸缩振动吸收峰, 图 4(a) 为酚醛树脂 500°C 时气相裂解色谱图, 图 4(b) 为对应 c、f、h 三个峰的质谱图。结合 PyGC-MS 测试结果, 得到其气体产物如表 3 所示。图 4(b) 中 c 峰对应的 m/z 值主要为 108、91 和 76, 这表明目标物质为甲基苯酚, m/z 值为 91 和 76 的物质分别为脱除 -OH、-OH 和 - CH_3 的分子碎片; 图 4(b) 中 f 峰对应的 m/z 值主要为 122、107、91 和 76, 这表明目标物质为二甲基苯酚 m/z 值为 107、91 和 76 的物质为相应脱除 -OH 和 - CH_3 的分子碎片; 图 4(b) 中 h 峰对应的 m/z 值主要为 170、141 和 115, 这表明目标物质为邻苯基苯酚, m/z 值为 141、115 的物质为电子束轰击苯环后生成的分子碎片。



(a) PyGC



(b) MS(c, f, h 峰)

图 4 PICA 酚醛 500°C 气相裂解色谱和质谱图 (c, f, h 峰)
Fig.4 PyGC and mass spectra (peak of c, f, h) of PICA porous phenolics heat-treated at 500°C

由上述质谱分析结果可知, 酚醛树脂 500°C 时气体产物含有甲基苯酚, 二甲基苯酚和邻苯基苯酚, 这主要是由于树脂分子链亚甲基 (- CH_2 -) 基团发生断键过程, 如图 5 所示, 树脂分子链断裂生成酚类物质。

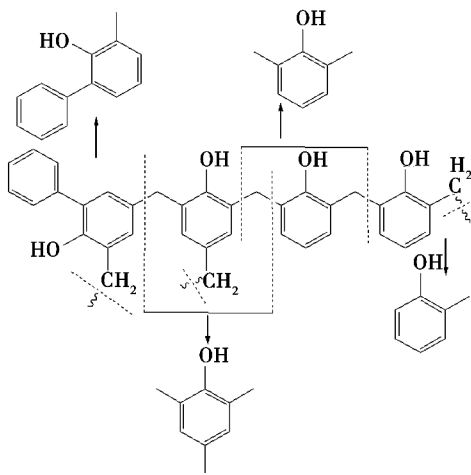


图5 热分解过程中酚类物质的生成

Fig.5 Evolution of phenolics during the pyrolytic process

表3 酚醛树脂 500°C 气体产物

Tab.3 Volatiles of phenolics at 500°C

峰编号	<i>m/z</i>	相对强度/%	TIC/%	气体产物
a	18, 28, 44	100, 3.95, 4.09	7.65	H ₂ O, CO, CO ₂
b	94, 66, 65	100, 53.28, 30.07	7.71	苯酚
c	108, 91, 76	100, 21.51, 40.52	13.47	2-甲基苯酚
d	108, 91, 76	100, 2.52, 29	11.89	4-甲基苯酚
e	107, 122, 91	100, 95.46, 27.94	8.43	2,6-二甲基苯酚
f	107, 122, 91	100, 84.01, 20.66	18.70	2,4-二甲基苯酚
g	121, 136, 91	100, 59.85, 29.02	7.61	2,4,6-三甲苯酚
h	170, 141, 115	100, 49.56, 48.15	7.39	2-苯基苯酚
i	182, 165, 155	100, 19.65, 11.08	5.10	氧杂蒽
j	184, 169, 165	100, 12.98, 16.90	7.57	4-甲基-2-苯基苯酚
k	196, 183, 165	100, 41.14, 14.98	4.48	二甲基二苯并呋喃

由上述讨论可知,500°C时酚醛树脂发生明显热分解生成苯酚、邻苯基苯酚及其甲基衍生物,结合热失重分析结果可知此时为材料主分解阶段,酚醛树脂基体发生分子链断裂反应生成大量芳香类气体产物。

2.3.4 650°C下裂解产物分析

650°C时酚醛热分解产物与500°C时相类似,但更为复杂,除表3所列物质外,其余气体产物见表4。

表4 PICA 多孔酚醛 650°C 其余气体产物

Tab.4 Rest of volatiles of PICA porous phenolics at 650°C

峰编号	流出时间/min	<i>m/z</i>	相对强度/%	TIC/%	气体产物
b	7.510	78, 52, 39	100, 14.86, 7.07	1.18	苯
c	8.925	91, 92, 65	100, 59.03, 15.07	3.60	甲苯
d	10.665	91, 106, 77	100, 56.07, 12.55	3.23	1,3-二甲基苯
e	12.265	105, 120, 91	58.02, 100, 13.67	1.85	1,3,5-三甲苯
k	21.765	168, 167, 152	100, 60.83, 29.45	3.34	1-甲基-3-苯基苯
t	29.785	206, 237, 191	100, 70.55, 35.44	0.57	2,5-二甲基蒽

由测试结果可知,650°C时气体产物中出现苯及其甲基衍生物等苯系物,这表明在更高温度下酚C—O键断裂,羟基脱除生成苯及其衍生物,其变化过程见图6。另外,2,5-二甲基蒽多环芳烃的出现表明此时酚醛已经开始出现脱氢稠环化反应。

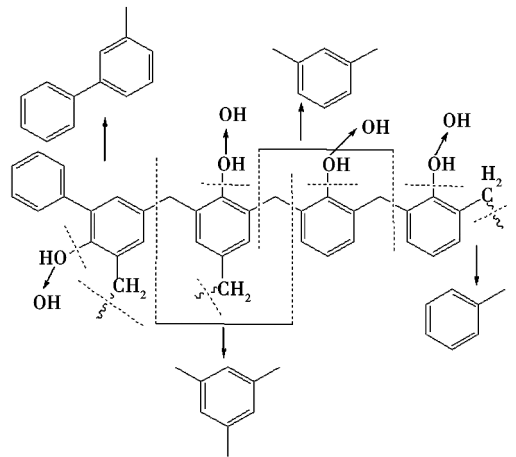


图6 热分解过程中羟基的脱除

Fig.6 Process of dehydroxylation during the pyrolytic process

2.3.5 800°C下裂解产物分析

表5为800°C时酚醛树脂气体产物,由热失重分析结果可知此时TG曲线较为平缓,材料热失重现象并不明显,与650°C相比,800°C时气体产物2,5-二甲基蒽含量增多说明多孔酚醛进一步发生稠环化反应,酚醛树脂开始碳化,逐步生成无定形碳。

表5 酚醛树脂 800°C 气体产物

Tab.5 Volatiles of phenolics at 800°C

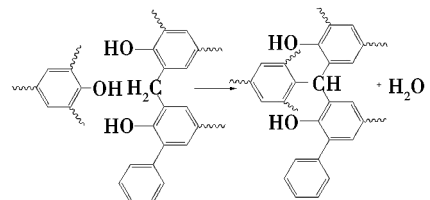
峰编号	流出时间/min	<i>m/z</i>	相对强度/%	TIC/%	气体产物
a	5.570	28, 16, 44	100, 52.45, 20.02	68.40	CO, CO ₂
b	7.435	78, 52, 39	100, 14.86, 7.07	2.47	苯
c	9.060	91, 92, 65	100, 59.03, 15.07	10.23	甲苯
d	29.655	206, 237, 191	100, 70.55, 35.44	18.90	2,5-二甲基蒽

2.4 PICA 酚醛树脂热分解机理

根据上述讨论,PICA 多孔酚醛基体热分解过程大致可以分为三个阶段。

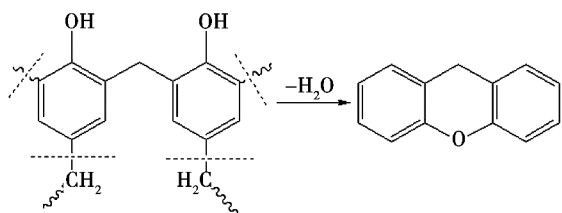
第一阶段为多孔酚醛吸附的H₂O、CO₂和乙二醇等小分子物理挥发过程为主,基本无化学变化。

第二阶段主要包括羟基的缩合反应、亚甲基的断键反应以及羟基自由基参与的氧化反应。根据350°C时气体产物H₂O可以推测此时有如下反应发生^[4]。



(1)

由反应(1)可知,350℃时酚羟基活性基团可以和亚甲基进一步发生缩合聚合反应,生成小分子H₂O,使树脂基体交联度进一步提高。500℃时氧杂蒽气体产物的出现表明更高温度下与亚甲基相连的相邻苯环酚羟基之间可以发生如下反应^[8]。



(2)

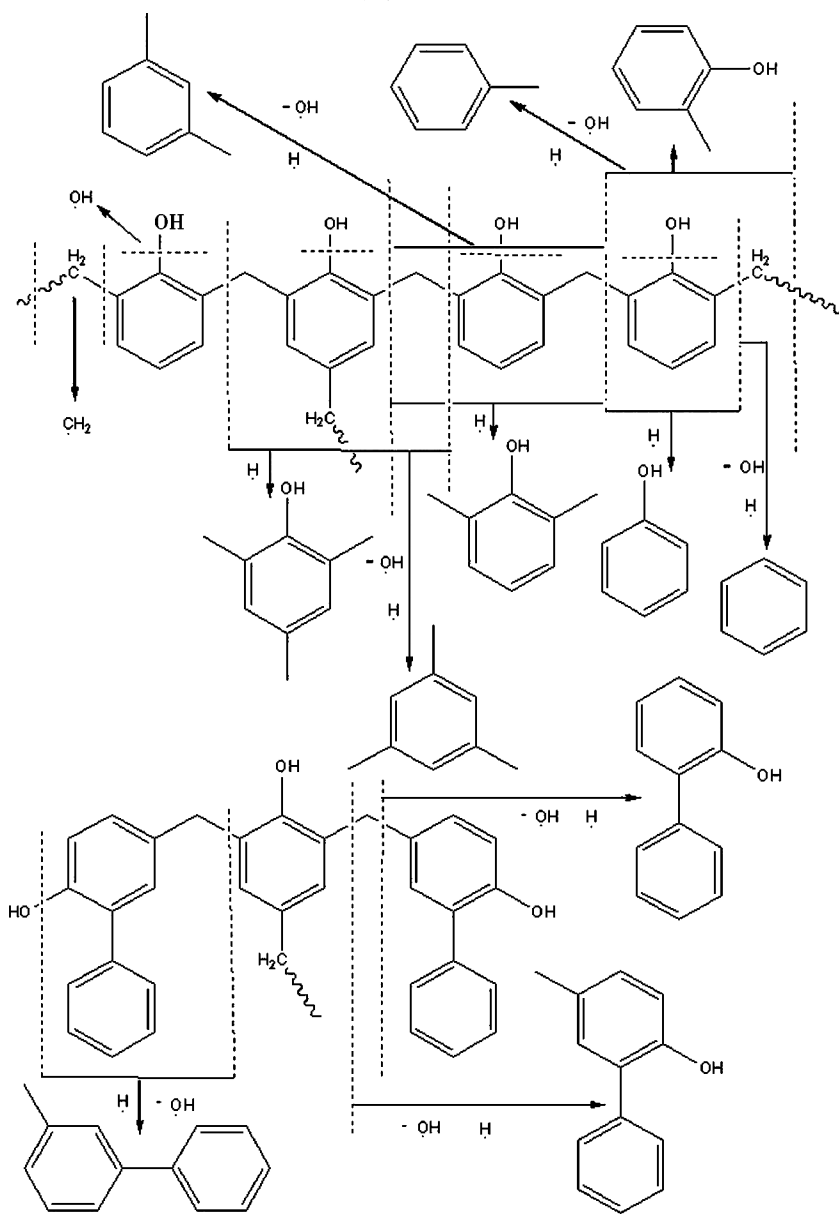


图7 PICA多孔酚醛热分解主要过程

Fig.7 Schematic of the main pyrolysis route of PICA porous phenolics

由图7可知,多孔酚醛热分解是这一阶段主要化学变化,亚甲基(-CH₂-)断键反应是酚醛树脂分子链受热断裂的关键因素。亚甲基的断键导致大量芳

由反应(1)和(2)可知,酚羟基在PICA多孔酚醛热分解过程中非常活泼,但是酚羟基和多孔酚醛基体分子链断裂反应却没有直接关系。相反,在热分解过程初期酚羟基通过反应(1)进一步提高了多孔酚醛的交联度,增强了PICA复合材料热稳定性。

随着温度进一步升高,由2.2节分析可知500~650℃为PICA多孔酚醛主分解阶段,树脂分子链亚甲基(-CH₂-)断键导致分子链发生断链反应,主要生成酚类、苯及其甲基衍生物,其热分解过程较为复杂,其反应过程大致如图7所示。

香类亚甲基自由基的生成,这些自由基与氢自由基结合便生成大量酚类及其甲基衍生物。

650℃气体产物中苯及其甲基衍生物的出现表明

酚类化合物发生 C—O 键断裂反应生成羟基自由基, CO 和 CO₂ 氧化产物的存在表明惰性气氛下多孔酚醛依然发生氧化反应。这是因为羟基自由基活性很高, 惰性气氛下活泼的羟基自由基成为一种重要的氧化因子^[8], 羟基自由基参与的氧化反应如图 8 所示。

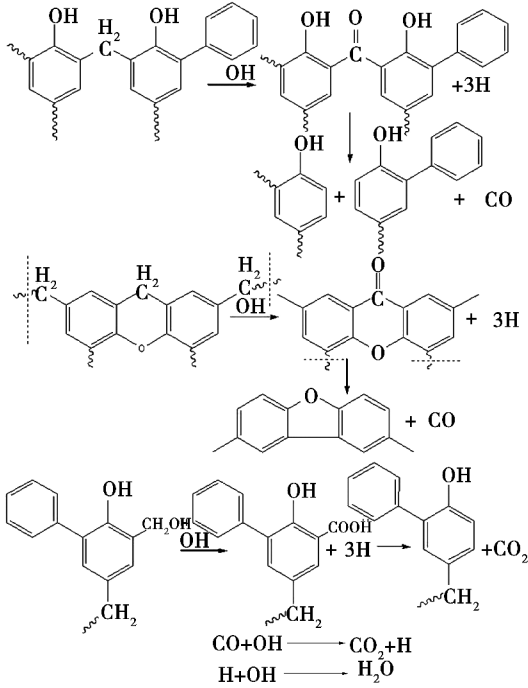


图 8 羟基自由基参与的氧化反应

Fig.8 Oxidation triggered by hydroxyl radicals

由图 8 可知, 羟基自由基与酚醛树脂残余活性基团羟甲基发生反应, 生成羧基, 羧基热稳定性较差, 遇热易分解生成 CO₂; 羟基自由基与树脂分子链亚甲基基团发生作用, 生成羰基, 羰基在较高温度下可以脱去生成 CO; 产物 CO 可以进一步与羟基自由基发生作用生成 CO₂, 体系中残余羟基自由基可以与氧化过程中生成的氢自由基结合产生 H₂O。PyGC-MS 结果表明, CO 的生成温度较 CO₂ 高, 500℃ 时才检测到 CO 存在, 这主要是因为羰基与相邻苯环具有 p-π 共轭效应, 热稳定性较羧基好, 羰基在较高温度时才脱去生成 CO。

第三阶段 PICA 多孔酚醛主要发生脱氢稠环化反应。500~650℃ 范围内氧杂蒽、二苯并呋喃以及 2,5-二甲基蒽气体产物的出现表明多孔酚醛已经开始出现稠环化反应, 800℃ 时 2,5-二甲基蒽气体产物相对含量提高说明多孔酚醛进一步发生脱氢稠环化反应, 其反应过程如图 9 所示。由图 9 可知, 800℃ 时树脂分子链亚甲基并非完全发生断键反应, 与尚未发生断键的亚甲基相键合的苯环之间可以发生成环反应, 生成蒽及其甲基衍生物等稠环芳烃, 同时生成氢自由基, 氢自由基之间相互结合产生 H₂。

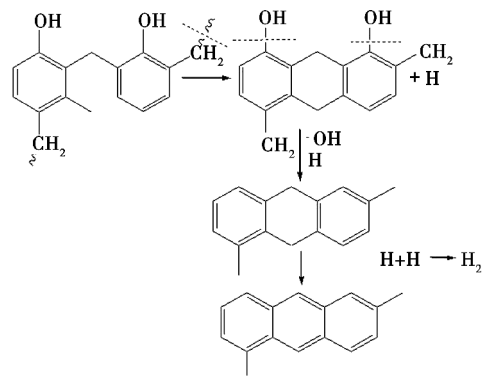


图 9 PICA 多孔酚醛稠环化反应

Fig.9 Polycyclic reactions of PICA porous phenolics

酚醛基体在高温热分解后 PICA 形成疏松且具有一定强度的碳层结构(图 10)。由图 10 可知, 酚醛基体在高温下发生热分解过程, 生成小分子产物逸出形成大量气孔, 使酚醛树脂进一步形成疏松多孔的结构状态, 其与高孔隙率碳纤维增强体结合形成具有一定强度的碳层结构。

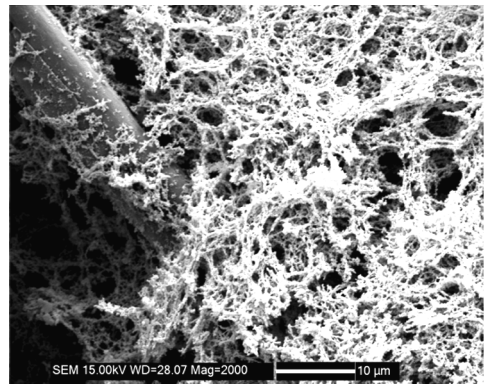


图 10 高温热分解后形成的疏松多孔碳层结构

Fig.10 Loose and porous char formed after high-temperature pyrolysis

3 结论

PICA 复合材料多孔酚醛基体热分解过程如下: 首先是多孔酚醛吸附的 H₂O 和 CO₂ 等小分子受热挥发, 温度升高后多孔酚醛酚羟基活性基团与亚甲基(—CH₂—)进一步发生缩合聚合反应使酚醛树脂基体交联度提高。随着温度进一步升高, 多孔酚醛亚甲基发生断键反应, 树脂分子链断裂生成大量酚类及其甲基衍生物, 其中一部分酚类 C—O 键断裂生成苯及其甲基衍生物等苯系物, 同时产生羟基自由基, 羟基自由基与多孔酚醛残余羟甲基(—CH₂OH)和亚甲基(—CH₂—)反应分别生成羧基和羰基, 并进一步生成 CO 和 CO₂ 氧化产物。多孔酚醛热分解过后主要发生脱氢稠环化反应, 树脂开始发生碳化, 与高孔隙率碳纤维增强体结合形成疏松多孔且具有一定强度的碳层结构。PICA 多孔酚醛热分解机理研究有助于进一步阐明 PICA 复合材料的烧蚀过程。

(下转第 78 页)

draulic axial piston motor [J]. Tribology International, 2006, 39: 1342.

[6] WANG L P, ZHANG G A, WANG Y X, et al. TiC/a-C; H nanocomposite coatings as substitute for MoS₂-based solid lubrication in helium atmosphere [J]. Non-Crystal Solids, 2012, 358 (01): 65.

[7] WAN S H, WANG L P, XUE Q J. Super-hydrophilic properties of TiO₂ - DLC nanocomposite films fabricated by the simple electrochemical process [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (23): 10000.

[8] DONNET C, ERDEMIR A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings [J]. Surface and coatings technology, 2004 (180/181): 76.

[9] GRILL A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials [J]. IBM Res Dev, 1999 (43): 147.

[10] ZANG A, LIU E, ANNERGREN I F, et al. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films [J]. Diamond Relat Mater, 2012 (11): 160.

[11] WEN YUE, XIAOCHENG GAO, CHENGBIAO WANG, et al. Microstructure and friction-reducing performance of sulfurized W doped diamond-like carbon film [J]. Materials Letters, 2012, 73: 202.

[12] RICKARD GÄHLIN, MATS LARSSON, PER HEDENQVIST. ME - C; H coatings in motor vehicles [J]. Wear, 2001 (249): 302.

[13] 毕凯, 刘军, 陈春. 高速钢上氮化碳薄膜附着力及其影响因素的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38 (12): 11.

[14] VEVDIN A A, WALCK S D, ZABINSKI J S. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads [J]. Wear, 1997 (203/204): 516.

[15] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 37 (4/6): 129.

[16] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physics Review B, 2000, 61 (20): 14095.

[17] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[18] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamental and Applications [M]. Berlin: Springer, 2008.

[19] TAMOR M, WU C. Graphitic network models of “diamondlike” carbon [J]. Journal of Applied Physics, 1990 (67): 1007.

[20] HUANG G F, ZHOU L P, HUANG W Q, et al. The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film [J]. Diamond and Related Materials, 2003 (12): 1406.

[21] 王建章, 陈贝贝, 阎逢元. 海水组分对海水润滑性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2011, 36 (11): 1.

[22] 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN 和 CrN 涂层海水环境摩擦学性能比较 [J]. 中国表面工程, 2013, 26 (6): 86.

[23] 岳钟英, 周干安, 史晋宏. 影响材料腐蚀磨损的因素及其机理研究 [J]. 固体润滑, 1987, 7 (2): 65.

(上接第 73 页)

参考文献

[1] 胡继东, 左小彪, 冯志海. 航天器热防护材料的发展概述 [J]. 航天返回与遥感, 2011, 32 (3): 88 - 92. DOI: 10.3969/j.issn.1009-8518.2011.03.014.

[2] 王筠, 杨云华, 冯志海. 深空探测用热防护材料的现状及发展方向 [J]. 宇航材料工艺, 2013, 43 (5): 1 - 10. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2013.05.001.

[3] 吴晓宏, 陆小龙, 李涛, 等. 轻质烧蚀材料研究综述 [J]. 航天器环境工程, 2011, 28 (4): 313 - 317. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1379.2011.04.002.

[4] TRICK KA, SALIBA T E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1509 - 1514. DOI: 10.1016/0008-6223 (69) 90518 - 1.

[5] JACKSON W M, CONLEY R T. High temperature oxida-

tive degradation of phenol-formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8 (5): 2163 - 2173. DOI: 10.1002/app.1964.070080516

[6] MARTA SOBERA, JACEK HETPER. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 993: 131 - 135. DOI: 10.1016/S0021-9673 (03) 00388 - 1.

[7] JIGANG WANG, HAIYUN JIANG, NAN JIANG. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin [J]. Thermochimica Acta, 2009, 496 (1): 136 - 142. DOI: 10.1016/j.tca.2009.07.012.

[8] HAIYUN JIANG, JIGANG WANG, SHENQING WU, et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1527 - 1533. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.016.