

# 芳基乙炔聚合物复合材料的高温性能

丁学文<sup>1</sup> 庄元其<sup>2</sup> 王 俊<sup>2</sup>

(1. 上海新天和树脂有限公司,201404) (2. 华东理工大学材料学院,200237)

**摘 要** 芳基乙炔聚合物具有优良的耐热性能,可作为热防护材料的基体树脂;后处理温度和树脂含量对芳基乙炔/碳复合材料的强度有明显影响,后处理温度升高,材料的力学性能下降,树脂含量在 30 %左右时,复合材料具有较好的力学性能;芳基乙炔/碳复合材料在 240 的强度保留率高达 95 %以上,优于目前所使用的各类耐热材料。  
**关键词** 芳基乙炔聚合物,残碳率,耐烧蚀材料,耐热性能

## Studies on the Properties of Polyarylacetylene Composites

Ding Xuewen<sup>1</sup> Zhuang Yuanqi<sup>2</sup> Wang Jun<sup>2</sup>

(1. Shanghai New Tianhe Resin CO.LTD,201404)

(2. East China University of Science and Technology,200237)

**ABSTRACT** Polyarylacetylene (PAA resin) is a new heat - resistant polymer that can be used as ablation materials. The treatment temperature and resin content have a great influence on the mechanical properties of PAA/ C composites. With the increasing of treatment temperature, the mechanical properties will decrease; when the resin content is about 30 %, the mechanical properties is the best. the strength retention ratio of this composites at 240 is above 95 %, better than all heat - resistant materials in use currently.

**KEYWORDS** Polyarylacetylene, char yield, ablation material, heat - resistant properties

## 1 前 言

芳基乙炔聚合物(PAA 树脂)是指由多乙炔基芳烃单体聚合而成的一类高性能聚合物。它的主要特点包括聚合过程为加聚反应,在固化过程中无小分子逸出;固化树脂交联密度高,耐高温性能优异;预聚物为液态或可熔的固体,易于浸渍纤维;热解成碳率极高,通常高于 80 %,且碳化收缩率低。杰出的耐高温性能,将使它成为耐高温复合材料的首选树脂基体,其在航空航天领域的应用前景已引起人们的广泛重视。如 PAA 树脂良好的耐热性能,是固体发动机喷管喉衬的理想材料,是 C/C 复合材料优良的前驱体<sup>[1,2]</sup>。

目前关于 PAA 树脂的研究报道较少,特别是关于 PAA 复合材料性能的报道更少。本文重点研究了后固化温度、树脂含量及测试温度对 PAA/ 碳复合材料力学性能的影响,提出了这类材料今后的研究方向。

## 2 实 验

### 2.1 原料

芳基乙炔预聚物:自制,粘度 1000mPa·s 左右。

丁酮:化学纯。

### 2.2 复合材料的制备

将预聚物配成 30 % ~ 40 % 的丁酮溶液,然后均匀地刷在 1K 平纹碳布的两面,当树脂含量达到要求后,自然状态下凉 24h,使溶剂完全挥发。

将浸胶后的碳布裁成 120 × 100mm 的样片,放入模具中,共叠放十层,模具装好后先在 120 预热 15 ~ 20min,然后在 120、160、180 和 200 各固化 2h,固化压力为 5MPa,然后在恒压下自然降至室温,脱膜后再在 250、常压下后处理 4h。

### 2.3 分析测试

#### 2.3.1 红外光谱 IR 分析

在 Nicolet Magna - IR 550 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用液膜法或 KBr 压片法。

#### 2.3.2 热失重 TG 分析

采用 PE series 7 热重分析仪, N<sub>2</sub> 保护,升温速率为 10 /min,测试温度:室温至 900 。

#### 2.3.3 力学性能测试

采用岛津 DCS - 200 电子拉力机。弯曲试验的样品尺寸为 55 × 5 × 2.5mm,测试条件为:三点弯曲、跨距 50mm、加载速率 0.5mm/min、跨厚比为 20 : 1;层间剪切试验的样品尺寸为 25 × 5 × 2.5mm、跨距

12mm、加载速率 0.5mm/min、跨厚比为 5:1。每组试验样品至少测试五个试样,取平均值。高温力学性能的测试条件不变,测试时样品在 240℃保温 20min,以使样品达到恒定温度。

2.3.4 材料微观结构分析

材料弯曲破坏断面喷金处理后用 Cambridge Stereo - 250mk3 扫描电镜 (SEM) 观察其断面形貌。

3 结果与讨论

3.1 芳基乙炔聚合物的性能

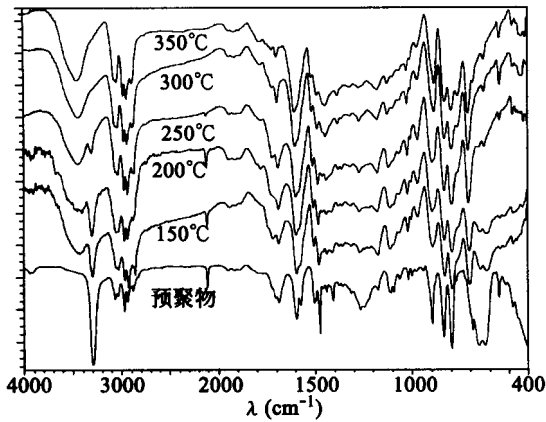


图 1 PAA 预聚物在不同温度固化 4h 后的 IR 谱

PAA 树脂预聚物含有端炔键,在热的作用下可以固化。图 1 为 PAA 预聚物 and 不同温度下固化物的 FTIR 谱,其中 3300cm<sup>-1</sup> 处为 -C≡C- 键的吸收峰,2100cm<sup>-1</sup> 处为 C-H- 键的吸收峰。由图 1 可见,随固化温度的升高,炔键的吸收峰强度逐渐减弱;固化温度高于 300℃ 时聚合物的炔键吸收峰完全消失,说明炔键已完全参加反应;DSC 分析也表明此时样品无明显的放热峰存在,证明固化反应已经完全。

图 2 为 PAA 树脂的 TG 曲线。PAA 树脂的起始热分解温度为 503℃,最大热分解温度为 663℃,900℃ 时的残碳率高达 84%,远高于通常使用的耐热材料如酚醛树脂,表明材料具有优良的耐高温性能。

3.2 碳纤维/ PAA 复合材料的性能

PAA 树脂固化时,收缩较大,交联密度高,树脂很脆,力学性能较差,无法获得完整的树脂样条。用碳纤维增强后,可获得结构完整的复合材料。表 1 为不同树脂含量的 4 种 C/PAA 复合材料。

表 1 不同 PAA 树脂含量的复合材料

样 品	树脂含量 (wt %)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	孔隙率 (%)
PC - 1	22.0	1.49	6.4
PC - 2	27.5	1.45	6.3
PC - 3	33.6	1.43	5.0
PC - 4	40.2	1.40	4.2

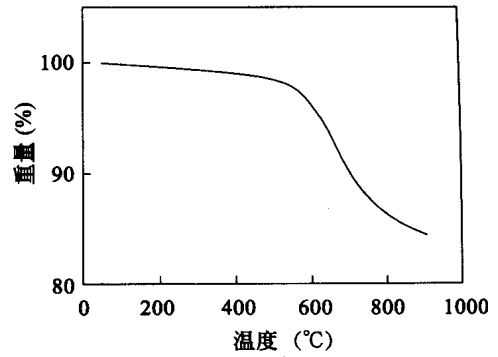


图 2 PAA 树脂 TG 曲线

表 2 PAA/ 碳纤维复合材料的高温力学性能

性能指标		PC - 1	PC - 2	PC - 3	PC - 4
弯曲强度 (MPa)	25	132.3	147.3	164.5	148.5
	240	116.7	150.9	156.9	143.4
保留率 (%)		88	97	95	96
弯曲模量 (GPa)	25	22.2	28.6	25.0	25.0
	240	20.0	25.8	22.5	22.4
保留率 (%)		93	90	90	89
层间剪切强度 (MPa)	25	9.6	12.3	15.7	11.7
	240	8.6	12.1	15.0	10.7
保留率 (%)		79	98	96	91

表 3 后处理温度对 PC - 2 性能的影响

后处理温度/℃	250	300	340
弯曲强度 (MPa)	147.3	127.2	114.3
弯曲模量 (GPa)	28.6	27.7	27.5
剪切强度 (MPa)	12.3	12.7	10.1

3.2.1 树脂含量的影响

树脂含量对复合材料的力学性能有很大影响,不同树脂含量的 PAA/ 碳布复合材料的性能见表 2、图 3 和图 4。由图 3 和图 4 可见,树脂含量较高或较低时复合材料的强度和模量都较低,这是由于纤维的强度远高于树脂,复合材料的强度主要由纤维决定,树脂含量较低时,没有足够的树脂浸透纤维,复合材料的孔隙率较高,树脂对纤维的浸渍效果较差,导致纤维在复合材料中的强度作用不能充分发挥。树脂含量较高时,富余的树脂没有纤维增强,强度无法得到提高。当树脂含量在 30% 左右时复合材料的弯曲和层间剪切强度最大。

因此树脂含量对碳/ 芳基乙炔复合材料弯曲和剪切强度的影响较大,而且树脂含量应有一个最佳范围,本实验树脂含量在 27% ~ 34% 时复合材料的性能最好。

3.2.2 后处理温度的影响

以样品 PC - 2 为例研究了后处理温度对 PAA/

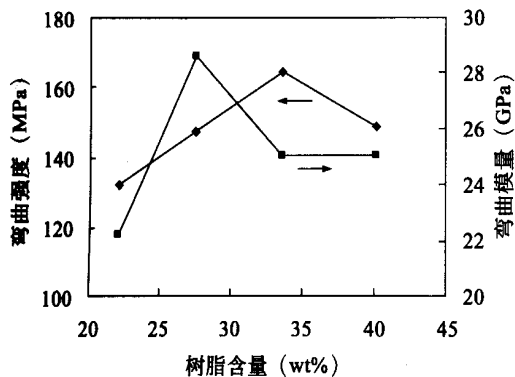


图3 树脂含量对弯曲强度和弯曲模量的影响

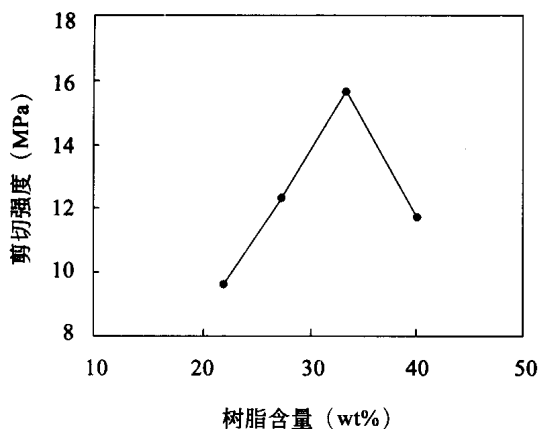


图4 树脂含量对层间剪切强度的影响

碳布复合材料性能的影响。结果见表3、图5和图6。随着后处理温度的增加,复合材料的弯曲强度迅速下降,弯曲模量随后处理温度的增加变化较小。340℃后处理4h后,复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别为114.3MPa和27.7GPa,分别为250℃后处理样品的77%和96%。

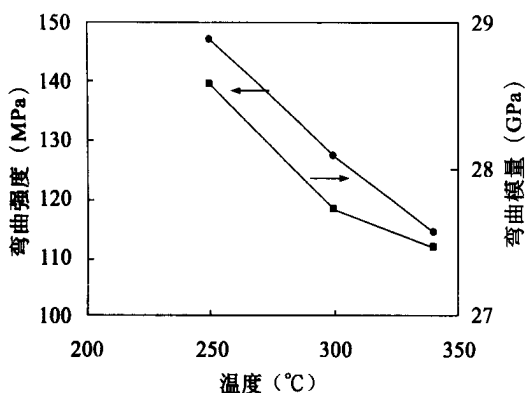


图5 固化温度对弯曲强度和模量的影响

在250~300℃范围内,后处理温度对材料的层间剪切强度影响不大,高于300℃后材料的层间剪切强度迅速下降,340℃后处理样品的层间剪切强度为10.1MPa,为250℃后处理样品的82%。这是因为随后处理温度的增加,树脂的交联密度增加,其韧性

下降,较高的交联密度使其基体内部极易形成微裂纹,导致复合材料力学性能下降。由于PAA树脂经250℃处理4h后,树脂亦具有较好的耐热性能<sup>[3]</sup>,因此后处理温度选为250℃、处理4h。

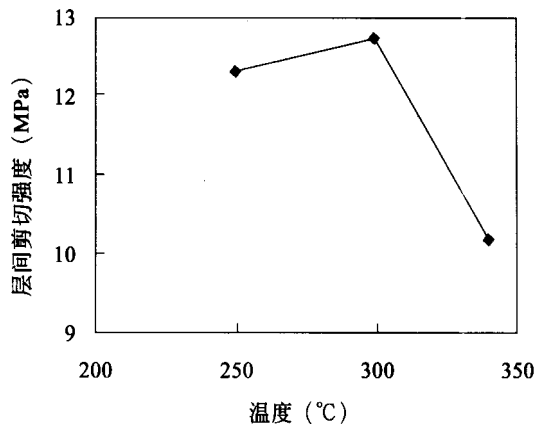


图6 固化温度对层间剪切强度的影响

### 3.2.3 高温力学性能

复合材料的高温力学性能对其应用具有非常重要的作用。表2为不同树脂含量的PAA/碳布复合材料在室温和240℃时的力学性能测试结果。

表2表明PAA/碳纤维复合材料在高温下的强度保留率很高,除PC-1外,复合材料240℃时弯曲强度和层间剪切强度的保留率均高达95%左右,在相同条件下其它耐高温树脂基复合材料,如双马树脂/碳纤维复合材料200℃时弯曲强度保留率仅为70%左右、层间剪切强度保留率仅为50%左右<sup>[4]</sup>,因此PAA/碳纤维复合材料作为高温结构材料大有可为。

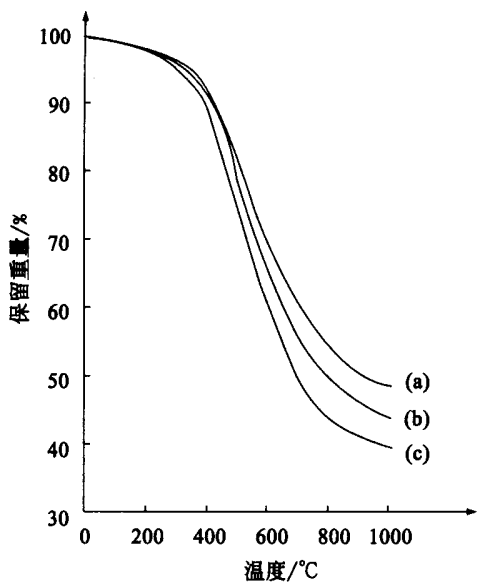
### 3.2.4 断面形貌

图7分别为PC-1、PC-3样品的弯曲断面的SEM照片。不同树脂含量的复合材料其断面形态基本相同,其断面均高低不平,纤维拔出长而多、纤维几乎完全裸露,纤维上几乎无树脂粘附,断面也基本看不到树脂,这主要是由于PAA树脂基体很脆,且与纤维的界面粘接性能较差,在弯曲破坏过程中树脂完全从断面脱落,这也是复合材料强度相对较低的原因之一<sup>[5]</sup>。

## 4 结 论

PAA树脂是一类新型的热固性树脂,它可以在高温下直接固化,而不须外加固化剂。芳基乙炔聚合物具有很好的耐热性能和极高的残碳率。碳纤维/PAA复合材料随后处理温度的升高其力学性能下降,树脂含量对复合材料力学性能有很大的影响,树

(下转第14页)



(2) PF/PU-2

图 1 PF/PU 复合物的 TG 图  
(a)  $W_{PU}=0$ ; (b)  $W_{PU}=5\%$ ; (c)  $W_{PU}=10\%$

2) 当 PF/PU 共混物失重 5 % 时,对应的分解温度随聚氨酯含量的增加而降低。但当共聚物失重达到 5 % 时,对应的温度高于 350 ,说明 PF/PU 共混物仍具有良好的热稳定性。

参 考 文 献

1 殷荣忠,山永年. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1990

2 刘义红,刘胜平,张玉军. 酚醛树脂/ 聚氨酯复合体系的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报,2002,10:90~93

3 H D Wu et al. Pultruded Fiber - Reinforced Polyurethane - Toughened Phenolic Resin. I. Reactivity and Morphology [J]. Die Angew Makromol Chem,1996,35:227~235

4 Yan - Jyi Huang et al. Effects of Chemical Structure of Polyurethane - Based low - profile Additives on the Miscibility, Curing Behavior, Volume Shrinkage, Glass Transition Temperatures, and Mechanical properties for Styrene/ Unsaturated Polyester/ Low - Profile Additive Ternary Systems. I: Miscibility, curing Behavior, and Volume Shrinkage[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,78:543~557

5 夏天祥等. 低温固化 PVAc/ UP 体系低收缩控制研究进展. 玻璃钢 / 复合材料,1999,6:49~51

(上接第 9 页)

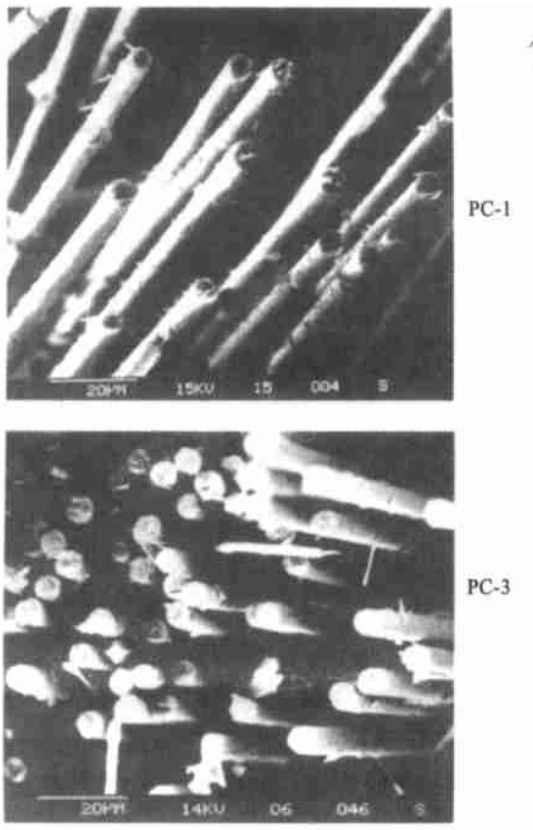


图 7 不同树脂含量复合材料弯曲断面 SEM 照片

脂含量在 30 % 左右时复合材料具有较好的强度;碳 / PAA 复合材料高温力学性能保留率很高,240 时复合材料的强度保留率高达 95 % 以上。

由于 PAA 树脂交联密度高、固化时树脂收缩很大、树脂基体很脆,因此很容易在纤维和树脂界面产生裂纹,导致 PAA/ C 复合材料的力学性能下降。

PAA 树脂今后的研究重点应包括:

(1) 对树脂基体进行增韧改性,比如在聚合过程中加入少量单炔基单体,降低树脂的交联密度,但改性的同时不能大幅度降低材料的耐热性能;

(2) 对纤维表面进行处理,增加树脂与纤维的界面作用。

参 考 文 献

1 Katzman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylene - matrix composites for solid rocket motor components[J]. J Adv Mater,1995,26(3):21

2 Bilow N, Landis A L, Austin W B et al. Arylacetylene as high char forming matrix resins[J]. SAMPE J,1982,18(3):19

3 黄云波. 华东理工大学硕士学位论文,2001

4 贺福. 用 SEM 研究 CFRP 的界面效应[J]. 碳素,1986,3:8

5 Steiner P A, Browne J M, Blair M T, et al. Development of failure resistant bismaleimide/ carbon composites[J]. SAMPE J,1987,23(2):8