

# 酚醛改性聚芳基乙炔树脂基复合材料性能研究

苗春卉, 翟全胜, 叶宏军, 赵艳文

(航空工业基础技术研究院复材中心, 北京 101300)

**摘要:** 聚芳基乙炔(PAA)树脂以其高残碳率、低吸水性等特点,成为烧蚀耐热复合材料的理想基体。使用酚醛树脂对PAA树脂进行了改性,分析了改性前后不同树脂体系的固化反应特性和收缩特性;使用不同纤维/树脂体系制造复合材料层合板,测试了层合板弯曲、压缩和层间剪切性能,对比了不同体系层合板截面及断面形貌。结果表明:使用酚醛改性后的PAA树脂制造的层合板力学性能有比较明显的提升,层合板中缺陷明显减少;酚醛树脂改性后,可降低PAA树脂的固化收缩率,减小PAA树脂的表面张力,在固化过程中,酚醛树脂与PAA树脂发生预聚,这些性能与固化特性改变均能减少层合板的缺陷。

**关键词:** 聚芳基乙炔树脂; 复合材料; 酚醛改性; 裂纹缺陷

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0999(2018)12-0082-07

树脂基透波、烧蚀耐热复合材料因其质轻、易成型、电性能好等优点,已成为火箭、飞船等航天飞行器必不可少关键材料之一<sup>[1]</sup>。聚芳基乙炔(PAA)树脂因其优异的电性能、高残碳率、低吸湿率和优良的高温力学性能,已成为下一代树脂基烧蚀耐热复合材料的理想基体<sup>[2]</sup>。

自20世纪60年代初PAA被合成开始,直至美国赫克里斯公司在20世纪70年代初开发了一种被称为H树脂的聚二乙炔基苯,并已达到试生产阶段,才标志着PAA在应用方面取得了实质性进展;20世纪80年代中期,美国宇航公司的材料科学研究所制成一种用于RTM成型的PAA树脂<sup>[3]</sup>;20世纪90年代初,赫克里斯公司又开发了一种比较廉价的合成二乙炔基苯单体的一釜法工艺。国内华东理工大学的焦扬声教授采用催化聚合法和热聚合法制备出了PAA树脂的实验室样品<sup>[4]</sup>,这些进展标志着PAA在实用化转变中的各个阶段<sup>[5,6]</sup>。

但是,由于PAA树脂本身具有非极性,与纤维浸润较差、粘结不良。改善纤维与PAA树脂界面的粘结性能已经成为推进PAA树脂广泛应用的关键问题。PAA树脂改性近年受到关注,用于改性PAA树脂的树脂必须满足以下三个条件<sup>[7]</sup>:①具有较高的残碳率和耐热性能,改性后不会引起PAA树脂残碳率和耐热性明显下降;②与碳纤维(CF)粘结性能好,可显著提高PAA树脂的界面结合强度;③树脂固化强度与PAA树脂相匹配。

汪明等<sup>[8]</sup>通过加入Y-1树脂对RTM成型聚芳基乙炔树脂进行改性,不但改善了PAA与CF的界面作用,还使得CF/PAA复合材料层间剪切强度提高了将近一倍。范海波等<sup>[9]</sup>在PAA树脂中引入刚性的POSS笼型结构,探索两种树脂的相容性,提高PAA树脂的热稳定性。近年来,纤维与PAA树脂之间界面性能的改善引起了广泛关注。增加界面粗糙度、纤维表面偶联剂接枝等方法<sup>[10-12]</sup>均可用于提高纤维/PAA树脂界面粘合性。但对改性PAA树脂的理化特性及PAA树脂基复合材料微观缺陷的相关性研究却很少。

本文以手糊成型石英纤维(SF)增强PAA树脂基复合材料为研究对象,以酚醛改性前后SF/PAA树脂基复合材料微观缺陷特征为切入点,从PAA树脂的固化反应、收缩特性等方面进行分析,研究了SF/PAA复合材料裂纹缺陷产生对其力学性能的影响规律。研究结果对SF/PAA树脂基复合材料性能的提高具有重要意义。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原材料与试验设备

原材料:PAA树脂(间位二乙炔基苯与对位二乙炔基苯),密度为1.03 g/cm<sup>3</sup>,华东理工大学;酚醛改性PAA树脂(间位二乙炔基苯、对位二乙炔基苯烧蚀酚醛,两者的重量比约为4:1,因为酚醛为极性材料,含量过高会影响PAA树脂的介电性能,同时

收稿日期: 2018-09-03

作者简介: 苗春卉(1984-),女,硕士,工程师,主要从事热压罐成型复合材料制造方面的研究,shuixinqinghan@sina.com。

显著降低其残碳率并影响其耐热性),密度为  $1.12 \text{ g/cm}^3$ ,北京航空航天大学材料学院;石英纤维斜纹织物,石英纤维密度为  $2.2 \text{ g/cm}^3$ ,织物的面密度为  $0.21 \text{ kg/m}^2$ ,厚度为  $0.21 \text{ mm}$ ,中材科技南京玻璃纤维设计研究院。

设备: APOLLO 场发射扫描电子显微镜,英国 CamScan 公司; DSX500 光学数码显微镜, Olympus 公司; CVO 流变仪, Bohlin Instrument 公司; DSC1 差示扫描量热仪, Mettler Toledo 公司; Antaris 傅立叶变换红外光谱仪, Nicolet 公司; TGA4000 热重/差热综合热分析仪, PerkinElmer 公司; 浸润仪, 北京航空航天大学材料学院。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 手糊工艺制备复合材料层合板

使用手糊工艺制备层合板的主要步骤为: 裁剪  $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$  大小的 SF 织物; 将 PAA 树脂置于  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  的真空烘箱中抽取气泡; 将树脂均匀涂敷在各层纤维织物上; 涂敷完毕后按图 1 所示的铺层方式封装模具, 然后抽真空, 直至袋内的真空度不低于  $98 \text{ kPa}$ , 关闭真空阀保持真空袋内真空状态; 放入烘箱加热固化成型制得复合材料层合板。

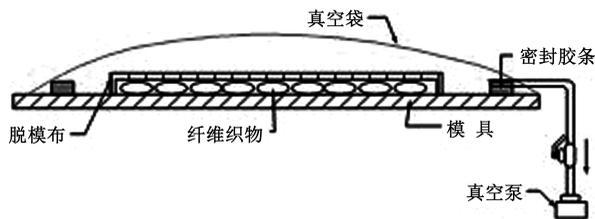


图 1 手糊工艺封装图

Fig. 1 Hand lay-up process package diagram

### 1.2.2 树脂收缩和纤维体积分数

PAA 固化后的体积收缩率的测试按照 ISO 3521-1997 进行。固化收缩特性主要通过树脂固化前后的密度变化进行评价, 可由下式计算得到:

$$\psi = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\psi$  为树脂整个固化过程中总的体积收缩率;  $\rho_1$  为固化前树脂的密度, 利用比重瓶进行测量;  $\rho_2$  为固化后树脂的密度, 不同固化程度的  $\rho_2$  采用排水法测量。复合材料层合板的纤维体积分数采用固化后层合板厚度用下式进行计算:

$$V_f = \frac{n \times \rho_s}{\rho_f \times d} \quad (2)$$

式中:  $V_f$  为纤维体积分数;  $n$  为层合板的铺层层数;  $\rho_s$  为纤维的面密度;  $\rho_f$  为纤维的体密度;  $d$  为制件厚度。

### 1.2.3 性能测试

浇注体弯曲性能测试按照 ISO 178—2010 进行; 浇注体玻璃化转变温度采用 DSC 升温二次动态扫描法测试; 复合材料层间剪切性能测试按照 GB/T 1450.1—2005 进行; 复合材料弯曲性能测试按照 GB/T 1449—2005 进行; 复合材料压缩强度按照 GB/T 1448—2005 进行; 黏度测试使用旋转流变仪平板法, 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

### 1.2.4 显微分析

从层板上取尺寸为  $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  的试样, 对纤维断面处进行打磨、抛光, 然后将其放置在光学数码金相显微镜下进行观察, 以确定 GF/PAA 复合材料内部的纤维和缺陷分布状况。

将层间剪切试样纤维断裂处的横截面喷金后, 放在  $20 \text{ kV}$  场发射扫描电子显微镜下观察, 得到断面处纤维/树脂的界面粘结情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 酚醛改性 PAA 复合材料裂纹特性分析

实验采用手糊成型工艺制备了 PAA 基复合材料板和酚醛改性 PAA 基复合材料板, 纤维体积分数为  $47\%$ 。固化工艺为:  $115 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ h} + 120 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h} + 140 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 160 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 180 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 250 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ 。所制备的复合材料截面金相照片见图 2 及图 3。

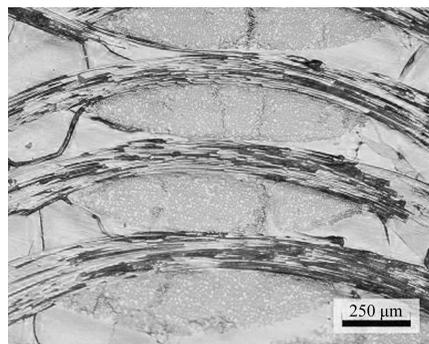


图 2 石英纤维/PAA 树脂截面金相

Fig. 2 Sectional metallographic of quartz fiber/PAA resin

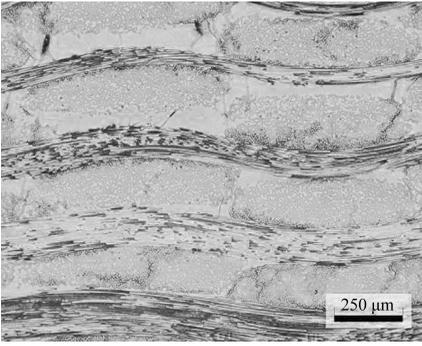


图3 石英纤维/改性PAA树脂截面金相

Fig. 3 Sectional metallographic of quartz fiber/modified PAA resin

从图2可以看出:使用石英纤维/PAA树脂制造的复合材料层合板纤维束间存在一定的富树脂现象,这些富树脂区存在大量裂纹,且部分裂纹贯穿束内束间。

由图2和图3的对比可知:虽然使用石英纤维/改性PAA树脂制造的复合材料层合板,纤维束间仍然存在一定的富树脂现象,且纤维束间部分区域存在裂纹,但裂纹数量与图2相比,明显减少,且裂纹不贯穿束内束间。

## 2.2 酚醛改性PAA复合材料固化反应特性分析

图4所示为酚醛改性前后PAA树脂的黏温曲线。

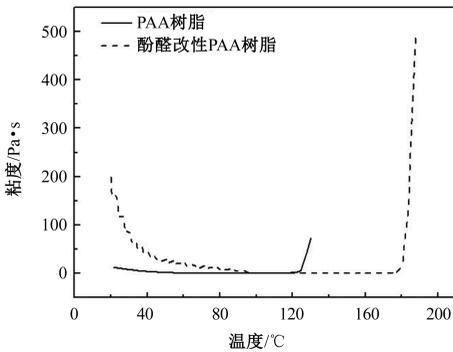


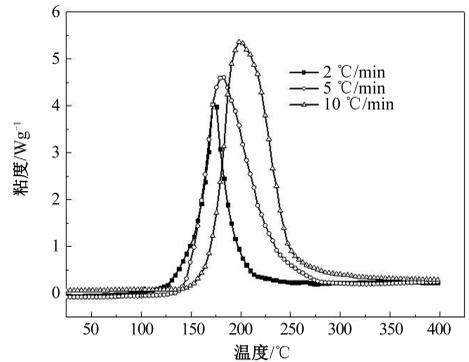
图4 改性前后树脂黏/温曲线

Fig. 4 Viscosity curves of PAA resin before and after phenolic-modified

从图4中可以看出,室温条件下,改性后的PAA树脂黏度较大,约为200 Pa·s。随着温度的升高,树脂黏度逐渐降低,在100℃时,黏度降低到工艺窗口范围内,为2.7 Pa·s左右。随着温度的进一步升高,到175℃时,树脂黏度开始增加,升至180℃时,树脂黏度迅速增加,这表明树脂发生了凝胶化转变。而未改性的PAA树脂在室温下即保持较低的黏度,

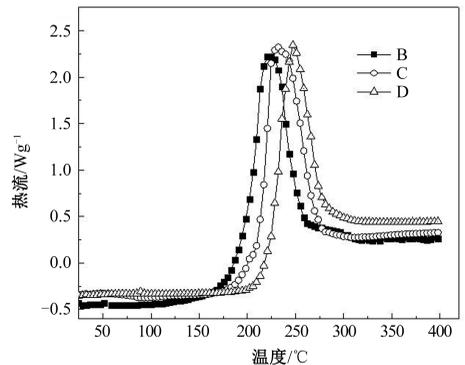
直至温度升高到120℃左右时,树脂黏度开始增加,即树脂开始凝胶。总结以上分析可以发现:虽然酚醛改性后,PAA树脂的室温黏度明显增加,对其室温操作的工艺性有所影响,但其高温条件下的工艺窗口有效时间增加,有利于树脂基体对纤维增强体的充分浸渍。

实验采用差示扫描量热法(DSC)研究了不同升温速率下PAA树脂及酚醛改性PAA树脂的固化特性,结果如图5所示。



(a) 未改性PAA树脂DSC曲线

(a) Unmodified PAA resin DSC curve



(b) 改性后PAA树脂DSC曲线

(b) Modified PAA resin DSC curve

图5 改性前后PAA树脂DSC曲线

Fig. 5 DSC curve of PAA resin modified before and after modification

从图5可以看出:相同的升温速率下,改性后的PAA树脂放热峰峰值向高温方向移动;改性后的PAA树脂固化反应峰变矮,这表明改性后的PAA树脂固化放热量减少。酚醛树脂改性后与PAA树脂发生预聚,释放出部分能量,聚合过程趋于平缓。

不同升温速率下,PAA树脂体系及酚醛改性PAA树脂体系固化反应起始温度( $T_i$ )、反应放热峰温度

( $T_p$ ) 和反应终止温度( $T_d$ )以及反应热焓( $\Delta H/J \cdot g^{-1}$ )数值见表 1 和表 2。

表 1 不同升温速率下, PAA 树脂体系 DSC 实验数据

Table 1 DSC experimental data of PAA resin system at different heating rates

升温速率	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$
2 $^\circ\text{C}/\text{min}$	104.09	171.80	258.61	510.60
5 $^\circ\text{C}/\text{min}$	128.33	180.05	293.38	755.85
10 $^\circ\text{C}/\text{min}$	139.89	198.26	308.86	1029.13

表 2 不同升温速率下, 酚醛改性 PAA 树脂体系 DSC 实验数据

Table 2 DSC experimental data of phenolic modified PAA resin system at different heating rates

升温速率	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$
2 $^\circ\text{C}/\text{min}$	164.65	221.11	268.09	381.15
5 $^\circ\text{C}/\text{min}$	178.28	229.85	315.36	556.32
10 $^\circ\text{C}/\text{min}$	190.01	249.29	325.25	754.66

根据表 1 所列出的数据, 由 Kissinger 法<sup>[13]</sup>可以计算出聚芳炔树脂体系的平均反应活化能。Kissinger 法计算公式为:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3)$$

式中: $T_p$  为固化反应放热峰顶的温度; $\beta$  为 DSC 实验升温速率; $E_a$  为热固性树脂的固化反应表观活化能; $R$  为理想气体常数。

以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图, 所得线性关系如图 6 所示。

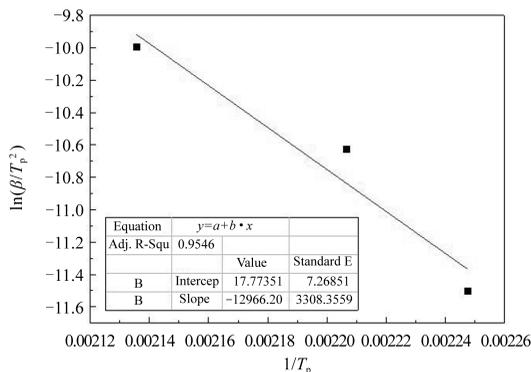


图 6 PAA 树脂 DSC 曲线峰值与升温速率关系图

Fig. 6 Relationship between the peak value of DSC curve of PAA resin and temperature rise rate

从图 6 可以算出 PAA 树脂线性相关系数  $r = -0.95463$ , 线性关系比较强, 直线斜率  $k = -E_a/R = -11134.393$ , 所以树脂的固化反应表观活化能  $E_a = 92.571 \text{ kJ/mol}$ 。即有:

$$\frac{d(\ln(\beta/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -11134.393 \text{ K} \quad (4)$$

同理可计算出酚醛改性 PAA 树脂的固化反应表观活化能  $E_a = 107.26 \text{ kJ/mol}$ 。

由上述数据对比可知, 加入酚醛树脂改性后, PAA 树脂的固化反应表观活化能升高。

相关资料表明: PAA 树脂固化过程中有比较明显的热失重<sup>[14]</sup>, 分析改性前后 PAA 树脂的热失重率, 结果如图 7 所示。从结果中可以看出: 改性后的 PAA 树脂热失重率从 47.9% 降低至 19.6%。这表明酚醛树脂与 PAA 树脂体系中的挥发性成分发生了反应, 抑制了这些成分的挥发<sup>[15]</sup>。

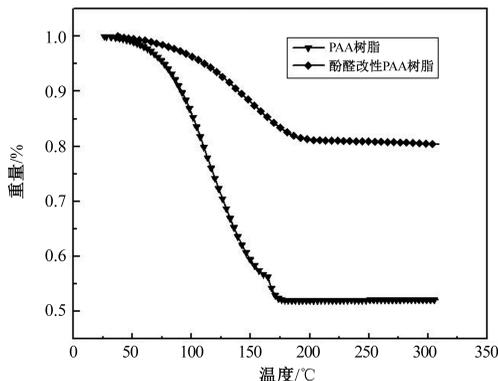
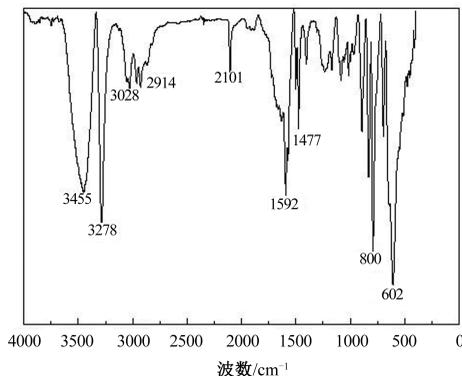


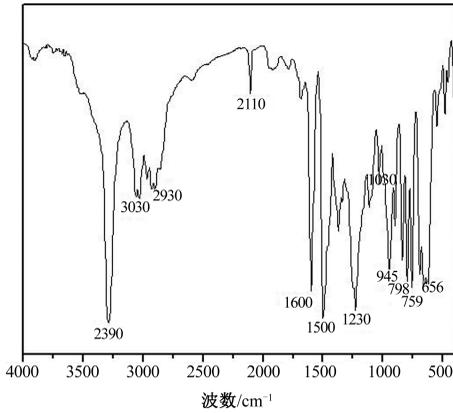
图 7 PAA 树脂与酚醛改性 PAA 树脂热失重率

Fig. 7 Heat loss rate of PAA resin and phenolic modified PAA resin

为了进一步研究酚醛改性 PAA 树脂的固化反应特点, 实验采用傅立叶变换红外光谱仪对其进行红外测试, 如图 8 所示。



(a) PAA 树脂红外光谱  
(a) Monomer of PAA resin



(b) 酚醛改性 PAA 树脂红外光谱

(b) Monomer of phenolic-modified PAA resin

图 8 PAA 树脂及酚醛改性 PAA 树脂红外光谱图

Fig. 8 IR spectra of PAA resin and phenolic-modified PAA resin

对比图 8(a) 和图 8(b) 可知:加入酚醛树脂改性以后,波数在  $3290\text{ cm}^{-1}$  处出现强吸收峰,此处为羟基振动峰;波数在  $1030\text{ cm}^{-1}$  处出现羟甲基的特征吸收峰;波数在  $759\text{ cm}^{-1}$  处出现邻-邻位相连的酚醛树脂特征吸收峰。这表明加入酚醛树脂改性后,PAA 树脂中部分成分与酚醛树脂发生了反应,并且酚醛改性 PAA 树脂的固化特性使树脂固化产物增加了酚醛树脂的特点。

加入酚醛树脂后,PAA 树脂的固化收缩特性也得到了较大改善,如表 3 所示。

表 3 酚醛树脂改性前后 PAA 树脂密度和固化收缩率对比  
Table 3 Comparison of PAA resin density and curing shrinkage before and after phenolic resin modification curing shrinkage of PAA resin modified by different methods

改性方法	固化前密度	固化后密度	固化收缩率
PAA	1.0295	1.1414	9.8%
酚醛改性 PAA	1.1209	1.1991	6.97%

由表 3 中数据可知,经过酚醛改性后,PAA 树脂的固化收缩率明显下降,使应力集中现象缓和,从而减少了复合材料板的裂纹缺陷。

### 2.3 酚醛改性前后 PAA 树脂复合材料的力学性能分析

PAA 树脂基体韧性较差,且固化体积收缩量较大,使得树脂固化收缩后产生的应变比较大。同时由于其放热速率过快,极易在树脂内部产生局部的应力集中,从而导致复合材料板缺陷的产生。因此,实验通过树脂浇注体的弯曲断裂性能比较了 PAA

树脂与酚醛改性 PAA 树脂的韧性。图 9 为 PAA 树脂和酚醛改性后 PAA 树脂的弯曲应力-应变曲线。

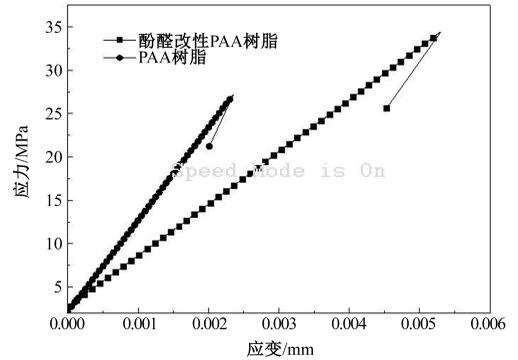


图 9 酚醛改性 PAA 树脂应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curve of phenolic modified PAA resin

从图 9 可以看出,PAA 和酚醛改性 PAA 树脂在弯曲应力作用下,弯曲应变与弯曲应力均呈线性关系,弯曲应力达到最大值时,试样发生脆性断裂,弯曲应力迅速减小。

酚醛改性前后 PAA 树脂的弯曲强度和弯曲应变如图 10 所示。

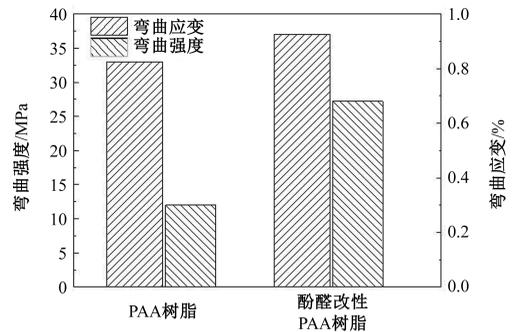


图 10 改性前后 PAA 树脂弯曲强度和弯曲应变

Fig. 10 Flexural strength and rupture elongation of PAA resin before and after modification

从图 10 中可以看出:改性后 PAA 树脂的弯曲强度和弯曲应变有比较明显的增长,PAA 树脂的脆性得到了一定的改善。

酚醛树脂改性前后 SF/PAA 复合材料的力学性能如表 4 所示。

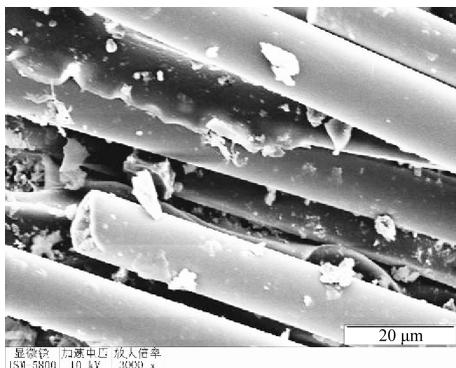
表 4 PAA 树脂及酚醛改性 PAA 树脂的力学性能  
Table 4 Mechanical properties of PAA resin and phenolic modified PAA resin

测试项目	SF/PAA	SF/酚醛改性 PAA
压缩强度/MPa	113	145
压缩模量/GPa	11.4	15.8
弯曲强度/MPa	173	241
弯曲模量/GPa	8.9	12.8
层间剪切强度/MPa	10.2	12.6

从表4中可以看出,改性后SF/PAA复合材料的压缩强度、弯曲强度、模量及层间剪切强度均有较大程度的提高,至少提高了20%以上。这表明酚醛树脂的加入有效改善了PAA树脂基体及其复合材料的基本力学性能。

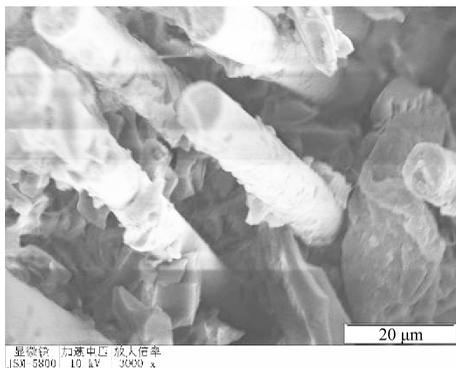
综合以上结果可以看出,改性后的PAA树脂固化反应较未改性的PAA树脂更加平缓,同时酚醛树脂与PAA树脂中的挥发分在固化过程中发生反应,减少了固化过程中产生的挥发分,并使PAA树脂固化后形成的三维网络更加致密,从而导致树脂强度增加,韧性增强。同时,能够改善SF/PAA复合材料中树脂基体与增强纤维之间的界面性能,使得复合材料的力学性能得到提高。

使用扫描电子显微镜观察层合板断面形貌,结果如图11所示。



(a)PAA 复合材料单向板

(a)PAA composite unidirectional plate



(b)酚醛改性PAA 复合材料单向板

(b)Phenolic modified PAA composite unidirectional plate

图11 酚醛改性前后PAA树脂断面形貌

Fig. 11 Sectional morphology of PAA resin before and after phenolic modification

从图11中可以看出:PAA单向复合材料板断裂后,纤维被明显拔出,纤维表面比较光滑,附着树

脂很少,这说明两者之间的界面结合力很小。酚醛改性PAA单向复合材料板断裂后,纤维拔出较少,断口较平整,纤维表面附着大量树脂,说明纤维与树脂的界面粘结性能良好。

为了进一步分析酚醛树脂改性对于石英纤维/PAA树脂界面的影响,实验通过测试酚醛改性PAA树脂的表面张力,与PAA树脂对比,评价了酚醛改性PAA树脂对石英纤维的浸润性能,如表5所示。

表5 PAA树脂及酚醛改性PAA树脂表面张力对比

Table 5 Comparison of surface tension between PAA resin and phenolic modified PAA resin

测试次数	PAA 表面张力值 /mN·m <sup>-1</sup>	酚醛改性PAA 表面张力值 /mN·m <sup>-1</sup>
1	28.761±0.030	28.736±0.025
2	29.679±0.029	25.648±0.025
3	30.732±0.029	17.895±0.028
平均值	29.724±0.029	24.093±0.028

从表5中数据可知,酚醛改性PAA树脂表面张力比PAA树脂小,因此在纤维表面更容易铺展,树脂对纤维的浸润性更好。

### 3 结论

(1)PAA树脂体系中加入酚醛改性后,树脂固化反应峰变矮,且反应峰向高温方向移动。这时由于改性酚醛树脂的反应温度高于PAA树脂,同时改性酚醛树脂与PAA树脂发生预聚,释放出一部分能量,使得高温聚合过程趋于平缓;

(2)酚醛改性PAA树脂体系相较于PAA树脂体系可降低固化收缩率、提高韧性,从而减少裂纹缺陷的产生,同时改善了PAA树脂与增强纤维的界面性能,有效地提高了SF/PAA复合材料的力学性能;

(3)酚醛改性PAA树脂表面张力减小,对石英纤维表面浸润性更好。

### 参考文献

- [1] 苗春卉,李敏,王绍凯,等.聚芳基乙炔树脂基复合材料固化缺陷的产生机制[J].复合材料学报,2010,27(4):75-80.
- [2] 郭慧,黄玉东,刘丽.聚芳基乙炔树脂及其复合材料的研究现状[J].化学与黏合,2008,30(3):37-41.
- [3] Katzman H A, Mallon J J, Barry W T. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor components[J]. J Adv Mater, 1995, 26(3): 21-27.
- [4] 钟瑶冰,魏伯荣,刘郁杨.烧蚀材料高成碳树脂的研究进展[J].化学与黏合,2011,33(1):47-50.
- [5] 李双虎,余训章,刘巍.烧蚀隔热材料的研究进展[J].玻璃钢/

- 复合材料, 2011(4): 30-33.
- [6] Zhang X Z, Huang Y D, Wang T Y, et al. Influence of fibre surface oxidation-reduction followed by silsesquioxane coating treatment on interfacial mechanical properties of carbon fibre/polyarylacetylene composites[J]. *Compos Part A*, 2007, 38(3): 936-944.
- [7] 李婷, 刘建军, 杨学军, 等. RTM 工艺用酚醛树脂研究进展[J]. *材料导报: 纳米与新材料专辑*, 2015(1): 251-254.
- [8] 汪明, 余瑞莲, 李卫方, 等. 改性聚芳基乙炔树脂性能研究[J]. *宇航材料工艺*, 2003(4): 43-48.
- [9] 范海波, 刘艳林, 杨荣杰, 等. 芳炔树脂/POSS 固化相容性及热稳定性研究[J]. *材料工程*, 2014(3): 1-6.
- [10] Jiang Z X, Huang Y D, Liu L, et al. Effects of roughness on interfacial performances of silica glass and non-polar polyarylacetylene resin composites[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(10): 9357-9364.
- [11] 张剑, 杨洁颖, 张天翔, 等. 空心石英纤维增强聚芳基乙炔树脂基透波复合材料的制备及其性能[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(4): 64-67.
- [12] Jiang Z X, Huang Y D, Liu L, et al. Influence of interfacial reaction on interfacial performance of carbon fiber and polyarylacetylene resin composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007, 21(14): 1395-1405.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [14] 陈继荣, 张衍. 高碳树脂-聚芳基乙炔(PAA)[J]. *玻璃钢/复合材料*, 1998(1): 15-16.
- [15] 闫联生. 酚醛改性聚芳基乙炔基复合材料探索[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2001(4): 22-24.

## STUDY ON PROPERTIES OF PHENOLIC MODIFIED POLYARYLACETYLENE RESIN MATRIX COMPOSITES

MIAO Chun-hui, ZHAI Quan-sheng, YE Hong-jun, ZHAO Yan-wen  
(AVIC Composite Corporation, Beijing 101300, China)

**Abstract:** Polyarylene acetylene (PAA) resin is an ideal substrate for ablative thermal protection composite materials because of its high carbon residue rate and low water absorbency. The PAA resin was modified by phenolic resin. The curing reaction characteristics and shrinkage characteristics of different resin systems were analyzed before and after the modification. Composite laminates were made with different fiber/resin systems. The bending and interlaminar shear properties of laminates were tested, and the cross section and the fracture appearance of different system laminates were compared. The results show that the mechanical properties of the laminates made of PAA resin modified by phenolic resin are obviously improved, and the defects in the laminates are obviously reduced. After the modification of the phenolic resin, the curing shrinkage of the PAA resin is reduced and the surface tension of the PAA resin is reduced. In the curing process, the phenolic resin and the PAA resin are prepolymerized. These properties and the change of curing properties can reduce the defects of the laminate.

**Key words:** polyarylacetylene resin; composites; phenolic modification; crack defect