

柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响

Influence of Flexible Amine Modifier on Mechanical Properties of Epoxy Resins

杨 果^{1,2}, 潘勤彦¹, 潘皖江³, 付绍云¹

(1 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3 中国科学院 等离子体研究所, 合肥 230031)

YANG Guo^{1,2}, PAN Qin-yan¹, PAN Wan-jiang³, FU Shao-yun¹

(1 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2 Graduate

School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3 Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

摘要: 以柔性胺 D-230 作为改性剂, 用浇铸成型法制备了环氧树脂结构胶, 研究了其力学性能与 D-230 加入量的关系, 并探讨了该材料的微观断裂形貌与韧性的关系。力学测试结果显示室温断裂延伸率、室温和低温冲击韧性随 D-230 含量的增加而增加, 表明 D-230 对环氧树脂产生有效的增韧作用。当 D-230 加入量为 21% (质量分数) 时, 室温拉伸强度和弹性模量最大, 分别为 85.44 MPa 和 3.22 GPa, 当继续增加 D-230 的含量时, 二者则呈降低的趋势。对拉伸断面形貌进行扫描电子显微 (SEM) 分析显示, 随着 D-230 含量的增加, 断面形貌越粗糙, 表明抗开裂能力增加, 这与高断裂延伸率和高冲击韧性的结果一致。热分析实验结果显示, 体系的玻璃化温度 (T_g) 随着 D-230 含量的增加而降低。

关键词: 柔性胺; 环氧树脂; 力学性能; 拉伸强度; 冲击强度

中图分类号: T B332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)05-0016-05

Abstract: Epoxy resin structural adhesives modified by a flexible amine (D-230) were prepared by casting molding method. Dependence of the mechanical properties of epoxy resins on the flexible amine content was studied. The impact fracture toughness was discussed in terms of fracture surface fractography. The results showed that the fracture elongation at break at RT and the impact toughness at both RT and 77K increased with the increasing D-230 content, which demonstrated that the toughness of epoxy resin could be improved effectively by the addition of D-230. When the D-230 content was 21% (mass fraction), the epoxy resin at RT exhibited the highest tensile strength and Young's modulus, 85.44 MPa and 3.22 GPa, respectively; afterwards, both the tensile strength and Young's modulus decreased with the increase of D-230 content. SEM analysis of tensile fracture surfaces showed that the fractography tended to be irregular with the addition of flexible amine, indicating that the crack-resisting ability was improved. This result was consistent with the observation of higher fracture elongation and higher impact toughness. Thermal analysis of specimens showed that the glass transition temperature (T_g) decreased with increasing the D-230 content.

Key words: flexible amine; epoxy resin; mechanical property; tensile strength; impact strength

环氧树脂具有优异的粘接性能、力学性能、电绝缘性能以及收缩率低、价格低廉等优点而在民用及国防领域得到广泛应用^[1,2]。近年来, 由于大低温工程、超导应用和航天工业的发展对高强轻质纤维增强环氧复合材料的需求越来越多, 环氧树脂作为低温领域应用的胶粘剂、浸渍料和复合材料的基体材料等方面受到越来越多的关注^[3,4], 因此对环氧树脂的超低温性能

研究也逐渐受到瞩目^[5-9]。

纯环氧树脂具有很高的交联密度, 即使在常温下也存在着质脆、韧性低、抗冲击性差等缺点, 尤其在超低温下更脆。因此, 提高韧性对环氧树脂在超低温下的使用至关重要。目前, 环氧树脂增韧常用的方法有: (1) 用物理和/或化学方法在环氧树脂中引入无机超微粒子进行增韧改性, 此种方法由于刚性填料粒子的

存在,虽可使环氧树脂填充体系的断裂能在一定填料/树脂体积比时有一定的提高,但其断裂伸长率及抗冲击强度等却有较大程度的下降^[10-12],且增韧效果与填料含量、粒子尺寸及形状有很大关系^[13,14]; (2) 用聚合物/齐聚物改性剂增韧环氧树脂。此种增韧方式由于聚合物/齐聚物与环氧树脂之间较好的协同效应,不仅可明显改善环氧树脂的韧性,同时也可使复合体系的其他性能有一定程度的改善(或降低很少)。从近几年有关聚合物/齐聚物改性剂增韧环氧树脂的研究看,主要集中在弹性体聚合物/齐聚物^[15-19]、热塑性聚合物^[20-22]以及互穿网络(IPN)技术增韧环氧树脂体系^[23,24]等几个方面。以上两种方法常用来改善环氧树脂常温及低温(-50℃以上)韧性,而用在超低温(-150℃以下)的研究相对较少。

本工作应用柔性胺 D-230 对环氧体系进行改性,用浇铸成型法制备柔性胺增韧环氧树脂,研究了柔性胺的含量对体系拉伸性能、冲击韧性及玻璃化温度的影响,并考察了材料的拉伸断面形貌与韧性的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 CYD-128, 环氧值 0.51, 由岳阳石化环氧树脂厂提供。芳香胺固化剂 DETD, 商品名为 ETHACURE-100, 由美国 Albemarle 公司生产。柔性胺 D-230 为 Huntsman 公司产品, 是一种长链含醚键的柔性脂肪胺, 其化学结构如图 1 所示, 由常熟佳发化学有限责任公司提供。

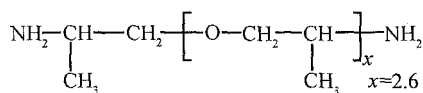


图 1 D-230 的化学结构示意图

Fig. 1 The structure of D-230

1.2 浇铸体的制备

首先使柔性胺 D-230 和芳香胺固化剂在搅拌下充分混合, 然后加入环氧树脂, 使体系充分混合后, 真空脱气以除尽体系内的气泡, 避免体系中存在气泡而影响浇铸体的性能。脱气后的混合液缓慢注入预热的模具中进行固化反应, 分别按 ASTM D638-96 和 GB/T2571-95 标准制备拉伸试样和冲击试样。纯芳香胺固化体系在 60℃/8h+130℃/12h 固化, 其他体系在 60℃/8h+100℃/12h 固化。

1.3 力学性能测试

拉伸性能测试: 拉伸性能测试在中科院理化所低温测试与复合材料组的 RGT-20A 型试验机上进行,

测试中拉伸速率常温为 5mm/min, 液氮温度(77K)为 2mm/min。拉伸试样按 ASTM D638-96 标准制备。

冲击性能测试: 为研究材料的冲击性能, 利用冲击试验机测试了环氧树脂浇铸体的冲击强度。冲击试样按 GB/T2571-95 制备。常温与液氮温度下冲击测试都在中科院理化技术所低温测试与复合材料组的 RG-30 型冲击机上进行, 实验中选用冲击锤最大冲击能为 7.35J。

断口扫描分析: 采用 Hitachi S-4300 型扫描电子显微镜(SEM)对材料的拉伸断面进行表征。将材料的拉伸断面及冲击断面切下, 表面喷金后, 用 SEM 观察其表面形貌。

玻璃化温度: 利用中科院理化所低温测试与复合材料组的 NETZSCH 同步热分析仪 STA409PC 测定, 测试中所采用的升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 固化体系室温力学性能

表 1 列出了改性和未改性环氧树脂体系室温拉伸和冲击性能的实验结果。由表 1 可知, 未加改性剂时, 拉伸强度和弹性模量分别为 73.16MPa 和 2.85GPa, 当加入占固化剂总含量 21% (质量分数, 下同) 的 D-230 时, 体系的拉伸强度和弹性模量分别为 85.44MPa 和 3.22GPa, 比未加 D-230 的体系分别提高了 16% 和 13%。当继续提高 D-230 的含量时, 体系在室温下的拉伸强度和弹性模量随 D-230 含量的增加而降低。这是由于改性前的环氧树脂体系是以刚性的芳香胺为固化剂的脆性体系, 内应力较大, 当加入适量的(如 21%) D-230 柔性组分时, 降低了体系的内应力, 提高了体系的抗开裂能力, 从而使拉伸强度和模量增加。当提高 D-230 的含量时, 由于 D-230 具有比芳香胺 DETD 更长的链段, 参与固化反应后, 增加了交联点间的空间大小, 降低了体系的交联密度, 从而使体系的内聚强度降低, 导致拉伸强度和弹性模量降低。

由表 1 也可知体系在室温的断裂伸长率和冲击韧性随着 D-230 含量的增加而增加, 这是由于未加 D-230 时, 体系为以刚性芳香胺为固化剂的脆性体系, 当加入与环氧树脂参加反应的柔性 D-230 时, 体系呈刚性固化网络与柔性固化网络并存, 当受到外力作用时, 柔性固化网络结构能很好地产生应力松弛效应, 有效抵抗体系的抗开裂能力, 使体系呈现较高的断裂伸长率和高冲击韧性。且随着 D-230 含量的增加, 柔性固化网络结构在体系中所占的比例越多, 韧性越大, 因

此断裂伸长率和冲击韧性越大。

表 1 改性和未改性环氧树脂体系在室温下的拉伸和冲击性能
Table 1 Tensile and impact properties of unmodified and modified epoxy resins at room temperature

| Mass fraction of D-230 in the whole curing agents/ % | Tensile strength / MPa | Young' s modulus / GPa | Elongation/ % | Impact toughness / (kJ• m ⁻²) |
|--|------------------------|------------------------|---------------|---|
| 0 | 73.16±3.16 | 2.85±0.03 | 4.37±0.69 | 19.20±3.19 |
| 21 | 85.44±2.76 | 3.22±0.21 | 5.37±0.51 | 38.76±8.64 |
| 49 | 78.70±1.90 | 2.80±0.17 | 5.94±0.55 | 45.42±10.64 |
| 78 | 77.91±0.46 | 2.0±0.33 | 10.13±0.59 | 51.25±4.17 |
| 100 | 71.73±0.71 | 1.59±0.07 | 10.93±0.59 | 53.56±3.78 |

2.2 固化体系低温力学性能

表 2 给出了改性和未改性环氧树脂体系在低温 77K 的拉伸强度和冲击韧性的实验结果。由表 2 可知,加入 D-230 的改性体系在 77K 的拉伸强度和冲击韧性均比未改性的纯芳香胺固化体系的高,且随着 D-230 含量的增加而增加。这是由于当冷至液氮温度时,由于化学键冷收缩以及网络结构的冷收缩,使体系的内聚强度增大,从而使所有体系的拉伸强度呈现较室温大的现象。另外,纯芳香胺类固化体系在液氮温度下会被冻结而变得更脆,而柔性 D-230 由于醚键的可旋转性,在低温不被冻结而仍具自由活动能力^[25],作为改性剂加入环氧树脂中时,使体系的抗开裂能力增加,因此液氮温度下,含 D-230 的体系的拉伸强度和冲击韧性均比纯芳香胺体系的大,且随着柔性组分含量的增加,对体系韧性的贡献增大,使体系的拉伸强度和冲击韧性均呈增加的趋势。

表 2 改性和未改性环氧树脂体系在液氮温度(77K)下的拉伸强度和冲击韧性
Table 2 Tensile strength and impact toughness of unmodified and modified epoxy resins at liquid nitrogen temperature (77K)

| Mass fraction of D-230 in the whole curing agents/ % | Tensile strength / MPa | Impact toughness / (kJ• m ⁻²) |
|--|------------------------|---|
| 0 | 103.55±9.32 | 18.91±2.58 |
| 21 | 106.44±9.10 | 20.55±2.07 |
| 49 | 107.6±5.44 | 21.62±4.17 |
| 78 | 114.8±5.42 | 23.32±0.85 |
| 100 | 127.6±9.79 | 26.77±2.41 |

另外,比较表 1 和表 2 可知,低温下的冲击韧性较室温低,且随 D-230 含量增加而增大的幅度也较室温小,即低温下 D-230 对体系的韧性改善没有室温明显,

这是由于当冷至低温 77K 时,D-230 分子的活动能力降低,柔性较室温差,且 D-230 分子发生明显收缩,而刚性的芳香胺 DETD 收缩较小,致使含 D-230 的体系的交联网络空间缩小至与固化剂全部为芳香胺 DETD 的网络空间趋于相近,而网络空间的大小是决定韧性的因素之一。因此低温下的韧性较室温差,且低温下 D-230 对体系的增韧效果也比室温差。

2.3 材料的拉伸断口形貌

图 2 为不同含量的 D-230 改性环氧树脂体系在室温及低温拉伸断口 SEM 形貌。由图 2 可知,未改性的纯芳香胺固化体系的低温及室温拉伸断面的裂纹尖端不断扩展,直至断裂,没有出现裂纹终止现象(图 2a),而呈现典型的脆性断裂形貌,且低温比室温的断面形貌更加光滑平整(图 2b),表明低温下的脆性比室温大。当加入 D-230 时,断裂面呈现不规则的树脂被拉出现象(图 2c),且裂纹发生终止,有效抵抗了开裂;随着柔性 D-230 含量的增加,室温及低温断裂面均出现明显的撕裂现象,如图 2g-j,表明室温及低温拉伸断裂韧性均得到了提高,这与拉伸断裂延伸率和冲击韧性的不断增加相一致,进一步证明了柔性胺的加入提高了环氧树脂的抗开裂能力,增加了韧性。同时,由图 2 可知,对同一种组分,低温断面较室温平滑,表明材料在低温下呈现更脆的断裂,这与低温冲击韧性小于室温的结果相一致(如表 1 和表 2 所示)。

2.4 玻璃化温度

图 3 是热分析实验测试所得的体系玻璃化温度与 D-230 含量的关系。由图 3 可知,D-230 的加入降低了环氧树脂的玻璃化温度,且体系的玻璃化温度随 D-230 的增加而降低。这是由于 D-230 的分子链长度大于芳香胺 DETD,参与固化反应后,增加了交联点间的空间大小,使体系的网络密度降低,导致玻璃化温度降低^[26],且 D-230 为分子链含有醚键的长链脂肪胺,具有较大的柔性,也是玻璃化温度降低的原因之一。

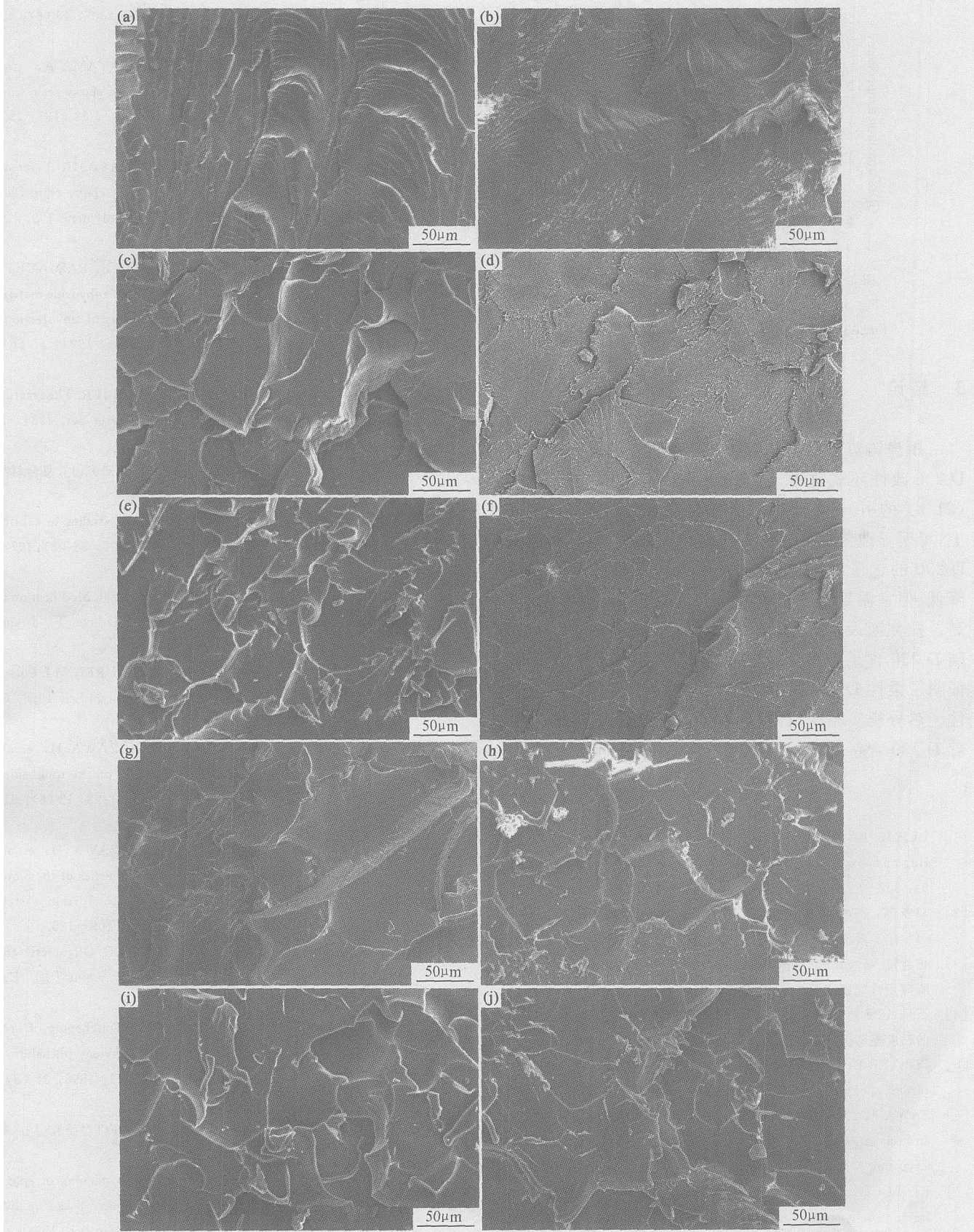


图 2 不同含量D-230 体系的室温及低温拉伸断口 SEM 形貌 (a) RT, 0%;(b) 77K, 0%;

(c) RT, 21%;(d) 77K, 21%;(e) RT, 49%;(f) 77K, 49%; (g) RT, 78%;(h) 77K,78%; (i) RT, 100%; (j) 77K, 100%

Fig.2 SEM photographs of tensile fracture surfaces at RT and 77K (a) RT, 0%;(b) 77K, 0%;(c) RT, 21%;

(d) 77K, 21%; (e) RT, 49%;(f) 77K, 49%; (g) RT, 78%;(h) 77K,78%; (i) RT, 100%; (j) 77K, 100%

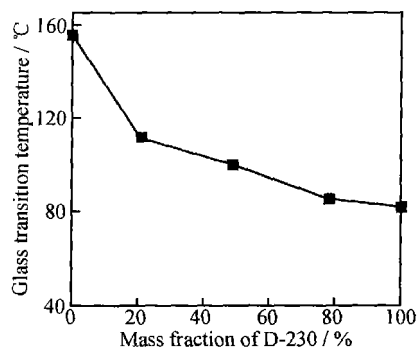


图 3 体系玻璃化温度与 D-230 含量的关系

Fig. 3 The glass transition temperature as a function of D-230 content in overall cure agents

3 结论

用浇铸成型法制备了一系列不同含量的柔性胺 D-230 改性环氧树脂, 力学实验结果表明, 适量 D-230 (21%) 的引入, 在其他力学性能不变甚至提高的基础上, 可明显改善体系的室温及低温韧性。当继续增加 D-230 的含量时, 虽然室温拉伸强度和弹性模量有所降低, 但室温延伸率及室温和低温冲击韧性仍明显提高。拉伸断面 SEM 观察显示, 室温及低温拉伸断面随 D-230 含量的增加而呈粗糙度增加的趋势, 进一步证明了柔性 D-230 的加入能增加体系的室温及低温韧性。热分析实验结果显示, 体系的玻璃化温度 (T_g) 随着 D-230 含量的增加而降低。

参考文献

- [1] LI F M, BAO J W, CHEN X B, et al. Factors influencing EB curing of epoxy matrix [J]. Radiat Phys Chem, 2002, 2863 (3-6): 557- 561.
- [2] 郑亚萍, 宁冗长, 乔生儒. 环氧树脂基纳米复合材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2001, 28 (3): 17- 18.
- [3] 崔益民, 潘皖江, 武松涛, 等. TOKAMAK 超导磁体用 VPI 浸渍树脂应用性能研究 [J]. 绝缘材料, 2001, 34 (2): 44- 46.
- [4] 石凤, 段跃新, 曾秀妮, 等. 双酚 A 型环氧树脂/催化型固化剂体系的粘度模型 [J]. 复合材料学报, 2005, 22 (6): 72- 79.
- [5] COLYER B, BALL M T, CAMPBELL M P. The work of fracture of epoxy resins [J]. Cryogenics, 1974, 14 (5): 281- 283.
- [6] SAWA F, NISHIJIMA S, OHTANI Y, et al. Fracture toughness and relaxation of epoxy resins at cryogenic temperatures [J]. Adv Cryo Eng Mater, 1994, 40B: 1113- 1119.
- [7] KINLOCH A J, SHAW S J, TODD A, et al. Deformation and fracture behavior of a rubber-toughened epoxy: 1 microstructure and fracture studies [J]. Polymer, 1983, 24 (10): 1341- 1354.
- [8] KINLOCH A J, SHAW S J, TODD A, et al. Deformation and fracture behavior of a rubber-toughened epoxy: 2 failure criteria [J]. Polymer, 1983, 24 (10): 1355- 1363.
- [9] HUANG C J, FU S Y, LAUKE B, et al. Cryogenic properties of

SiO₂/epoxy nanocomposites [J]. Cryogenics, 2005, 45 (6): 450 - 454.

- [10] NAKAMURA Y, YAMAGUCHI M, KITAYAMA A, et al. Effect of particle size on fracture toughness of epoxy resin filled with angular shaped silica [J]. Polymer, 1991, 32 (12): 2221 - 2229.
- [11] NAKAMURA Y, YAMAGUCHI M, KITAYAMA A, et al. Effect of particle size on impact properties of epoxy resin filled with angular shaped silica particles [J]. Polymer, 1991, 32 (16): 2976- 2979.
- [12] URBACZEWSKI-ESPUCHÉ E, GERARD J F, PASCAULT J P, et al. Toughness improvement of an epoxy/anhydride matrix. Influence on processing and fatigue properties of unidirectional glass fiber composites [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 47 (6): 991- 1002.
- [13] MOLONEY A C, KAUSCH H H, STIEGER H R. The fracture of particulate-filled epoxide resins [J]. J Mater Sci, 1984, 19 (4): 1125- 1130.
- [14] 郑亚萍, 王波. TiO₂ 环氧树脂纳米复合材料的研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19 (4): 11- 13.
- [15] BAGHERI R, PEARSON R A. Interfacial studies in CTBN-modified epoxies [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58 (2): 427- 437.
- [16] SCHRODER N, KONCZOL L, DOLL W, et al. Modification of epoxy resin with α, ω -oligo(butylmethacrylate) diols [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70 (4): 785- 796.
- [17] STEFANI P M, MOSCHIAR S M, ARANGUREN M I. Polyurethane-ductilized epoxy resins [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68 (11): 1781- 1789.
- [18] OKAMATSU T, KITAJIMA M, HANAZAWA H, et al. Effect of modified silicone elastomer particles on the toughening of epoxy resin [J]. J Adhesion Sci Technol, 1998, 12 (8): 813 - 830.
- [19] OKAMATSU T, KITAJIMA M, HANAZAWA H, et al. Effect of phase structure on the adhesion properties of the dimethoxysilyl-terminated polypropylene oxide epoxy resin system [J]. J Adhesion Sci Technol, 1999, 13 (1): 109- 125.
- [20] FRIGIONE M E, MASCIA L, ACIERNO D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins [J]. Eur Polym J, 1995, 31 (11): 1021- 1029.
- [21] IJIMA T, ARAI N, FUKADA W, et al. Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resins by poly(ethylene phthalate)s and the related copolyesters [J]. Eur Polym J, 1995, 31 (3): 275- 284.
- [22] 孙志杰, 殷立新. PSF/环氧共混基体体系增韧机理研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17 (1): 42- 45.
- [23] HARANI H, FELLAHI S, BAKAR M. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70 (13): 2603- 2618.
- [24] 茅素芬, 肖丽. 聚氨酯/环氧树脂共混物的形态结构及其力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (1): 85- 90.

(下转第 24 页)

及材料受载后新产生的裂纹在材料内部扩展的过程。裂纹扩展又与界面结合强度密切相关,一般裂纹扩展时有两条途径:沿基体方向(垂直纤维方向)和沿界面方向(平行纤维方向)^[8]。中间相沥青基碳/碳复合材料由于中间相沥青的液晶性质,基体碳的基平面取向与纤维基本一致^[9]。所以在材料的断裂过程中,基体裂纹在扩展过程中呈现出沿基体方向和沿界面方向交替扩展的现象。当材料的密度较低即界面结合强度较弱时,基体裂纹沿界面方向扩展的较长,纤维拔出的也较长,在形貌上断裂台阶也就高一些(图 3a),这种情况下,基体传递载荷的作用发挥不充分,此时复合材料的力学性能较低。当材料的密度较高即界面的结合强度较强,基体裂纹沿界面方向扩展的很短,沿基体方向扩展时穿过纤维,纤维和基体一起断裂,在形貌上断裂台阶很低、断口比较平齐(图 3c)。这种情况下,基体把载荷很好地传递给了增强体(碳纤维),复合材料能够达到高的强度,但材料断裂后载荷下降较快,偏向脆性断裂。当材料的密度适中即界面的结合强度适中时,基体中的裂纹在扩展过程中遇到纤维时,一部分能量被界面吸收,引起纤维与基体脱粘,裂纹前端在应力集中的作用下而沿界面方向向前扩展,另一部分能量用于基体裂纹绕过碳纤维后沿原来方向继续扩展,在形貌上断裂台阶适中且与纤维拔出交替进行(图 3b),这种情况下,基体传递载荷的作用适中,裂纹的扩展速度得到延缓,复合材料的强度较高,而且能达到增韧的目的。

3 结论

(1) 采用压力浸渍-碳化工艺制备的中间相沥青基碳/碳复合材料,纤维束内基体碳的组织为镶嵌组织,纤维束间基体碳的组织结构随碳化压力的不同而变化,在 0.1 MPa 压力下碳化的组织以小域组织为主,以广域组织为辅;在 40 MPa 压力下碳化的组织中小域组织和广域流线型组织几乎各占一半;在 80 MPa 压力下碳化的组织以广域流线型组织为主,以小域组织为辅。

(2) 采用不同压力浸渍-碳化工艺制备出不同密度、力学性能的中间相沥青基碳/碳复合材料。经测试表明,压力越高,所得复合材料的密度越高,其力学性能也越高,抗弯强度可达 278 MPa。

(3) 中间相沥青基碳/碳复合材料的力学性能和断裂特征与材料的密度、界面结合状况有关。密度低时,界面结合弱,材料的力学性能低,弯曲表现为断裂台阶较高,纤维拔出较长;密度较高时,界面结合适中,材料

的力学性能较高,弯曲表现为断裂台阶、纤维拔出长度适中,具有韧性断裂特征;密度高时,界面结合强,材料的力学性能也高,弯曲断口较为平整,具有脆性断裂特征。

参考文献

- [1] 李贺军. 碳/碳复合材料[J]. 新型碳材料, 2001, 16(2): 79-80.
- [2] SAVAGE G. Carbon-carbon composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993. 31-35.
- [3] MORIMOTO T, OGURA Y, KONDO M, et al. Multilayer coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 1995, 33(4): 351-357.
- [4] PARTHA P PAUL, STUART T SCHWAB. Carbon materials obtained from organometallic modification of pitch and its oxidation resistance properties [J]. Carbon, 1996, 34(1): 89-95.
- [5] 李贺军. 一种超高压制备碳/碳复合材料的方法和装置[P]. 中国专利: 95124935.5, 1995-06-08.
- [6] 孙乐民, 李贺军, 张守阳. 沥青基碳/碳复合材料的组织特性[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1111-1116.
- [7] MANOCHA L M, WARRIER A, MANOCHA S, et al. Microstructure of carbon-carbon composites reinforced with pitch-based ribbon-shape carbon fibers [J]. Carbon, 2003, 41: 1425-1436.
- [8] 孙乐民, 李贺军, 张守阳. 沥青基碳/碳复合材料的弯曲断裂特征[J]. 新型碳材料, 2001, 16(3): 28-31.
- [9] LEE K J, CHEN Z Y. Microstructure study of PAN-pitch-based carbon-carbon composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 428-434.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372050)

收稿日期: 2005-06-06; 修订日期: 2005-09-20

作者简介: 刘皓(1972-), 男, 博士研究生, 主要从事碳/碳复合材料界面结构研究, 联系地址: 西北工业大学碳/碳复合材料工程技术研究中心(710072)。

(上接第 20 页)

- [25] GOSNELL R B, LEVINE H H. Some effects of structure on a polymer's performance as a cryogenic adhesive [J]. J Macromol Sci Chem, 1969, A3(7): 1381-1393.
- [26] LIN M L, CHANG K H, CHANG F C, et al. The epoxy-polycarbonate blends cured with aliphatic amine: thermal and mechanical properties mechanisms [J]. J Polym Sci: Part B, 1997, 35(13): 2183-2191.

收稿日期: 2006-03-20; 修订日期: 2006-04-12

作者简介: 杨果(1979-), 女, 博士研究生, 主要从事聚合物及其复合材料的改性研究, 联系地址: 中国科学院理化技术研究所低温测试与复合材料研究组(100080)。