http://pmse.scu.edu.cn

耐低温强韧型环氧树脂研究进展

陈昱恺[1]，呼博渊[1]，薛雄飙[1]，甄 诚[1]，井新利[1]，李 瑜[1]，张承双[2]
（1. 西安交通大学 化学学院 应用化学系，陕西 西安 710049；2. 西安航天复合材料研究所，陕西 西安 710025）

摘要：环氧树脂作为广泛使用的复合材料基体树脂，在航空航天等领域中发挥着重要作用。随着我国近地空间探测的持续深入，发展适用于宇宙环境的飞行器结构材料对环氧树脂及其复合材料提出了更高的要求。如何有效兼顾树脂的低温韧性与高温模量是该领域研究的难点。文中系统分析了环氧树脂增韧的研究现状，重点关注了低温条件下环氧树脂的韧性改善措施，从分子结构设计、低温力学性能和增韧机理等方面梳理了本领域代表性的研究工作，以期为开发耐低温的特种环氧树脂及其复合材料提供参考。

关键词：环氧树脂；低温；力学性能；增韧；复合材料
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0181-10

随着航天运载需求的增加，提升航天推进器的结构效率和安全性能对实施太空战略布局至关重要。在大型航天推进器中，液氢、液氧等低温贮箱是质量和体积占比最大的部件，其轻质化直接决定着火箭的总体服役性能。采用树脂基复合材料代替传统金属作为燃料贮箱或者壳体，可在同等应用场景下实现减重30%以上，能大幅提升飞行器的运载效率。NASA提出，开发具有低温高韧性的树脂并改善复合材料的成型工艺是该方面亟待解决的问题。环氧树脂具有优异的力学性能、电气性能和理化稳定性，尤其是纤维增强环氧树脂基复合材料具有密度小、强度高、模量大和加工性佳等优势，已广泛应用于航空航天、深海和极地工程等领域。上述领域涉及的极端低温条件已远超出常规环氧树脂的使用温度范围，导致树脂基复合材料在低温下极易开裂、脱粘而失效。

低温下树脂基复合材料的失效主要源于：一方面，环氧树脂本身交联密度较大，低温时树脂链段的运动被冻结，导致其柔韧性丧失，力学性能大幅下降；另一方面，低温下树脂与增强纤维的线膨胀系数严重不匹配，导致复合材料中树脂与纤维界面极易脱粘，引发复合材料出现微裂纹等缺陷。低温下树脂的拉伸强度和弹性模量均可高于室温的数值，但断裂伸长率和断裂韧性会显著下降。由于增强纤维的性能相对稳定[1]，因此获得耐低温环氧树脂复合材料的关键在于改善树脂的韧性并优化树脂与碳纤维间的热膨胀系数匹配性。

根据改性树脂的相结构，可将环氧树脂的增韧方法主要分为异相增韧和均相增韧两大类。其中，异相增韧主要是通过向环氧树脂中引入“软”的第二相来实现，例如，加入低T_g的橡胶、热塑性高分子或无机纳米粒子；均相增韧则包括构建柔性链段、引入“牺牲键”、调控交联网络的拓扑结构等方法，以实现树脂本体的自增韧。本文系统介绍了近年来环氧树脂增韧方法的研究进展，重点从耐低温性能、力学强度、增韧机理等方面梳理该领域的研究工作。通过对比各种增韧方法的优势及不足，为环氧树脂的耐低温增韧改性提供了参考，并探讨了热固性树脂的新型增韧策略。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0043
收稿日期：2024-02-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52373088)；陕西省航天复合材料重点实验室开放基金
通讯联系人：李瑜，主要从事功能高分子研究，E-mail: yuli2012@mail.xjtu.edu.cn

1 异相增韧

向环氧树脂中添加低T_g的组分、热塑性高分子、无机纳米粒子等，是一类常用的增韧方法。这类方法利用相分离原理，通过在环氧树脂基体中引入第二相组分来提高材料的韧性和冲击强度。环氧树脂固化过程中自由能的变化及基体树脂和添加物极性差异等，会导致改性剂和环氧基体间的相分离。经第二组分增韧的树脂固化后通常为多相结构，根据相的连续性，可以将这种结构分为2种类型：增韧组分独立分散于连续基体中的海岛结构，以及增韧组分与基体相互渗透和相互锁定形成的共连续结构。海岛结构的形成可通过控制改性剂的添加量和分散性实现；共连续结构的形成则取决于增韧组分和树脂基体间的相容性和相互作用。通过调控第二相组分的化学结构和含量，可控制适度的微相分离结构以抑制裂纹扩展。

1.1 引入橡胶等低T_g组分增韧

将橡胶、聚硅氧烷一类的低T_g高分子与环氧树脂相复合，可有效提高链段在低温的运动能力并抑制树脂基体的裂纹扩展。用于环氧树脂增韧的橡胶类组分可分为反应性液体橡胶与橡胶颗粒。反应性液体橡胶通常相对分子质量较低，可溶解在树脂基体中，并参与树脂的固化过程。当环氧体系开始固化时，液体橡胶与树脂在热力学上不相容，导致相分离并形成第二相。目前，氨基封端或乙烯基封端的丁二烯-丙烯腈（ATBN），羧基封端的丁二烯-丙烯腈（CTBN）是应用较广泛的反应性液体橡胶。南京大学的全一武教授团队采用ATBN增韧双酚A环氧树脂，并通过调整ATBN中丙烯腈的含量，研究了不同相分离尺度对环氧树脂力学性能和抗冲击性能的影响。研究结果表明，降低ATBN中丙烯腈含量可显著增加环氧网络的相分离尺度，优化后树脂的断裂伸长率高达30.8%，冲击强度为49.4 kJ/m^2[2]。对常规的环氧树脂体系，以ATBN和CTBN为代表的典型液体橡胶的增韧效果已广泛为人们所知[3]，但橡胶增韧环氧树脂在极低温下的性能研究还有待深入。

采用橡胶增韧环氧树脂的另一途径是引入预制的核壳橡胶(Core-shell rubber，CSR)粒子与环氧树脂复合。由于CSR颗粒的空化作用，它们可以在树脂基体中引入微小的空洞，这些空洞能够分散应力并减少应力集中，从而降低裂纹扩展速度，提高材料的韧性[4]。德国Bayreuth大学的研究团队采用了一种含硅氧烷的嵌段共聚物增韧剂(商品名Genioperl W36)对环氧树脂进行改性。W36可形成胶束状的核壳结构颗粒，1% W36增韧的树脂内部在－196~90 ℃范围内均形成了明显的空洞(Fig.1(a))，这些空洞可起到显著的能量耗散作用。对于含3%硅氧烷核壳颗粒的改性体系，在77 K时，裂纹尖端周围的塑

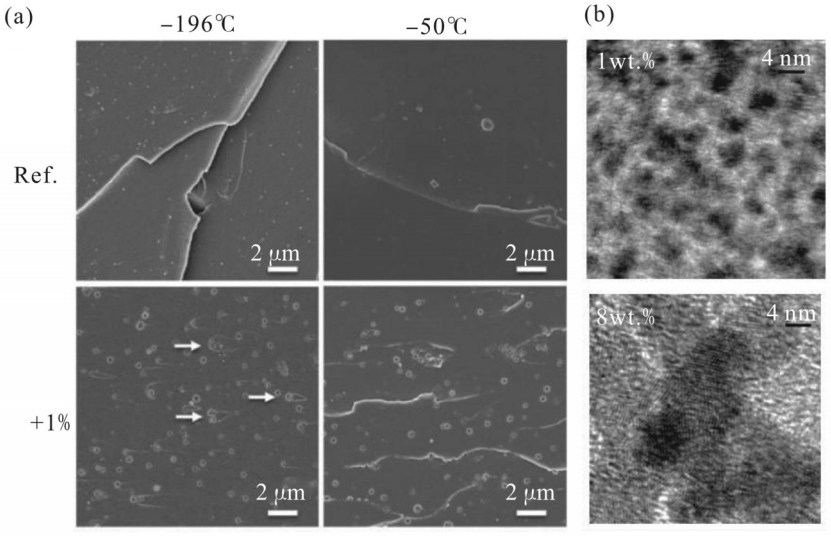


Fig. 1 (a) Microscopic morphology of epoxy resin toughened with different contents of core-shell rubber; (b) 1% and 8% POSS toughened epoxy resin nanocomposite systems[6]

性区域半径(R_p)从0.4 μm增大至1.8 μm,以临界应力强度因子(K_{IC})表示的断裂韧性为2.07 MPa·$m^{1/2}$ [5]。美国俄克拉荷马州立大学的研究人员将带有环氧基团的聚倍半硅氧烷(POSS)作为增强剂与双酚F型环氧树脂通过机械共混进行改性。POSS的加入使树脂分子间的作用力增强,且并未显著影响树脂的自由体积,形成了良好的自组装相容相(Fig.1(b)),使其断裂韧性显著提高,POSS含量为6%的改性树脂体系在77 K时的断裂韧性为2.07 MPa·$m^{1/2}$ [6]。

将橡胶、硅氧烷等低T_g高分子引入环氧树脂中,可有效提高其韧性和抗冲击性能,使树脂具有更好的抗裂纹扩展与抗疲劳能力,提高材料的耐久性和寿命。低T_g的高分子还可以改善环氧树脂的加工性能,使其更易于成型和加工。然而,低T_g高分子的添加往往会降低环氧树脂的T_g和模量,进而影响树脂的耐高温性能。在极低温度下,橡胶粒子的模量增大,难以起到空化作用,导致其增韧效果丧失。

1.2　复合热塑性高分子增韧

将聚醚砜、聚氨酯[7]、超支化聚合物等含柔性链段的热塑性高分子(TPs)添加至环氧树脂中,有助于兼顾改性树脂的韧性和T_g。当环氧体系开始固化时,TPs逐渐与树脂分离,并最终形成共连续相或相转变的微观结构,这种结构相比于球状橡胶相具有更好的增韧效果。TPs增韧环氧树脂体系具有较高的T_g,并且在常温具有较小的自由体积,这有助于减少冷却过程中产生的热应力,使树脂的模量得以改善,并增强了在超低温条件下环氧树脂的韧性。

重庆大学的付绍云教授团队先后通过正丁基缩水甘油醚改性[9]、优化环氧树脂固化体系[10]、采用热塑性塑料聚醚砜改性等手段显著提高了环氧树脂在低温条件下的力学性能。研究发现,在双酚F环氧树脂中添加正丁基缩水甘油醚(BGE)可显著提高树脂在77 K时的拉伸强度和断裂伸长率。当BGE的添加量为20 phr时,树脂在77 K时的平均拉伸强度和平均断裂伸长率分别为(91.58±9.65)MPa和2.50%±0.04%,远高于改性前的性能(78.47±13.09) MPa和2.18%±0.002%。这是因为BGE在树脂中形成了尺寸小且柔软的第二相,能释放树脂固化过程中产生的内应力,提高了树脂低温下的力学性能。改性后树脂在77 K时的抗冲击性能随着BGE含量的增加而增强。当BGE的添加量达到39 phr时,树脂的冲击强度达到最大值,比改性前提高了8.40%。为进一步提高低温下环氧树脂的力学性能,该团队研究了多个环氧体系在常温及90 K时的拉伸性能、弯曲性能和断裂韧性。结果显示,TDE-85环氧树脂展现出了最佳的力学性能。当使用二氨基二苯甲烷(DDM)为固化剂时,TDE-85环氧树脂在常温的拉伸强度达104.6 MPa,90 K时弯曲强度达到192.4 MPa,断裂韧性为3.87 MPa·$m^{1/2}$。使用DDM和二氨基二苯砜(DDS)为固化剂时,E-51环氧树脂在90 K和常温时的拉伸强度分别高达123.51 MPa和113.15 MPa。由于90 K时树脂基体固化过程中残余应力的减少,以及树脂的交联结构更加致密,树脂的力学性能相比于常温有所提高,且低温状态下的断口断面更加光滑。

与橡胶类增韧组分相比,TPs在改善环氧树脂断裂韧性的同时不会导致树脂的模量和T_g大幅下降,但TPs增韧环氧树脂仍面临着成本高、TPs与树脂的相容性差及二者界面作用力较弱等问题,为兼顾复合体系的力学性能和工艺性,设计环氧树脂和TPs

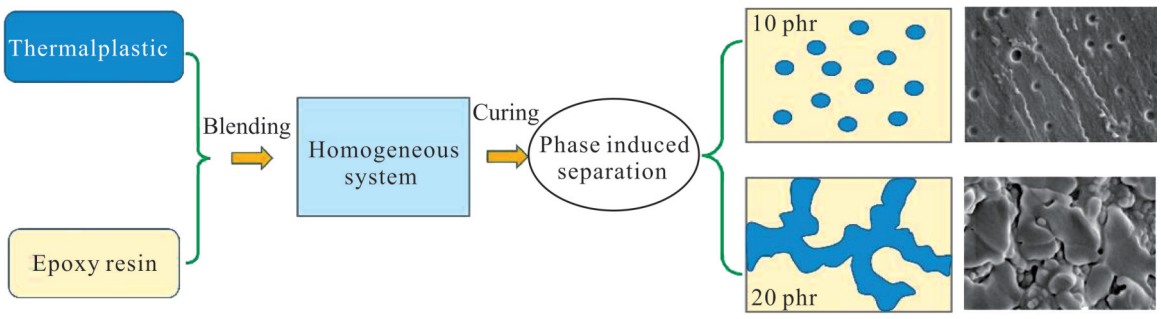


Fig. 2　Microscopic morphology of epoxy resin toughened with different contents of PES[8]

的半互穿网络结构是一种有效的方法。

1.3 复合纳米粒子增韧

采用无机纳米粒子对环氧树脂进行改性可在提高强度与韧性的同时降低树脂的热膨胀系数（CTE）。将其添加到环氧树脂中，一方面，无机纳米粒子表面大量的活性基团可与树脂相互作用，形成良好的界面结合。另一方面，无机纳米粒子可作为分子链的物理交联点，阻碍微裂纹的传播。常用的无机纳米粒子包括碳纳米管[11]、石墨烯[12]、凹凸棒和MXene纳米片等。

实现无机纳米粒子的均匀分散并增强有机/无机组分的界面结合，是无机纳米材料对树脂增强、增韧的关键。通过在无机纳米材料表面修饰氨基、羟基等反应性官能团，有助于其和环氧树脂间形成共价键结合，促使纳米材料均匀分散以提升复合体系的综合性能[13]。肖红梅等[14]使用多壁碳纳米管(MWCNTs)和正丁基缩水甘油醚(BGE)对双酚F的二缩水甘油醚(DGEBF)/二乙基甲苯二胺(DETD)环氧体系进行了改性，并制备了玻璃纤维(GF)增强环氧树脂复合材料。结果表明，引入MWCNTs和BGE显著提高了复合材料的II型层间断裂韧性，在室温和77 K时，其II型层间断裂韧性分别为(1.72±0.07) kJ/m^{2}与(4.27±0.32) kJ/m^2。相比基于未改性树脂的玻璃纤维增强复合材料，基于改性树脂的复合材料在室温时的II型层间断裂韧性提高了22.9%，在77 K时增强了31.4%。

添加具有低膨胀系数或负膨胀系数的金属含氧酸盐，能降低环氧树脂在低温条件下的下热应力积累，改善其CTE。美国弗吉尼亚理工学院的研究人员证实添加高体积分数的钨酸锆，能使环氧树脂在低温的CTE呈负值[15]。通过向环氧树脂中添加表面改性的碳纳米管也是一种广泛采用的方法，可实现树脂的增韧并优化其CTE [16,17]。哈尔滨工程大学的研究团队采用纳米Al_2O_3、钨酸锆等纳米粒子改性环氧树脂，利用纳米粒子的增韧效果，显著提高了树脂在－60 ℃时的拉伸强度和弯曲强度[18]。

采用无机纳米粒子改性环氧树脂能够兼顾其低温力学性能和热膨胀系数。不足的是，纳米粒子间的相互作用强烈，极易团聚，导致分散性欠佳，不利于树脂的浸胶工艺。因此，开发出适合于环氧树脂复合材料成型的增韧策略至关重要。

2 均相增韧方法概述

环氧树脂均相增韧体系是指增韧组分参与形成环氧树脂的交联网络，在微观或纳米尺度上不形成第二相或明显的相分离。相比于直接复合增韧组分的方法，采用化学手段构建含柔性链段的环氧树脂交联网络、调节交联网络的拓扑结构或是设计具有可逆“牺牲键”的交联网络，可避免引入第二相，能够有效兼顾环氧树脂的韧性和成型工艺性。

2.1 构建含有柔性链段的交联网络

通过对环氧树脂或固化剂分子结构的设计，将柔性链段引入环氧树脂交联网络中，可得到均一相结构的环氧树脂，实现良好的增韧效果[19]。含C—O，C—Si，Si—O等结构的链段具有较好的运动能力，能在树脂中形成疏松的相间结构，在低温受到外力时该结构可分散应力，起到良好的增韧效果。聚醚胺D-230是一种常用的含柔性链段的固化剂，被广泛用于改善环氧树脂的韧性。Yang等[20]报道，环氧树脂的韧性随着柔性二胺含量的增加而增加，当添加78%的聚醚胺D-230时，树脂在77 K时的断裂伸长率和冲击强度分别可达到2.27%和23.32 kJ/m^2。大连理工大学武湛君教授团队合成了一种环氧基封端的聚硅氧烷改性环氧树脂，树脂在90 K时的拉伸强度、断裂韧性和冲击强度都得到了显著提升[21,22]。

引入合适的柔性链段有助于改善交联环氧树脂的链段运动能力，但过多的柔性链段会降低树脂的固化速度和交联程度，影响其流动性和加工性能。实际应用中，树脂结构的设计和柔性固化剂的选择还需要结合树脂的综合性能进行有效的调控。

2.2 交联网络拓扑结构重排

高分子性能的多样性不仅取决于其分子链的化学结构，还受制于千变万化的长程结构。通过固化工艺调控网络的拓扑结构，可在不改变环氧树脂化学组成的前提下，显著提高交联网络的变形能力，在提高环氧树脂韧性的同时兼顾其强度和T_g。调控交联网络最直接的途径是采用相对分子质量不等的环氧树脂，通过不完全固化等方法降低网络的交联密度，但这种措施在兼顾其他性能的同时对树脂韧性

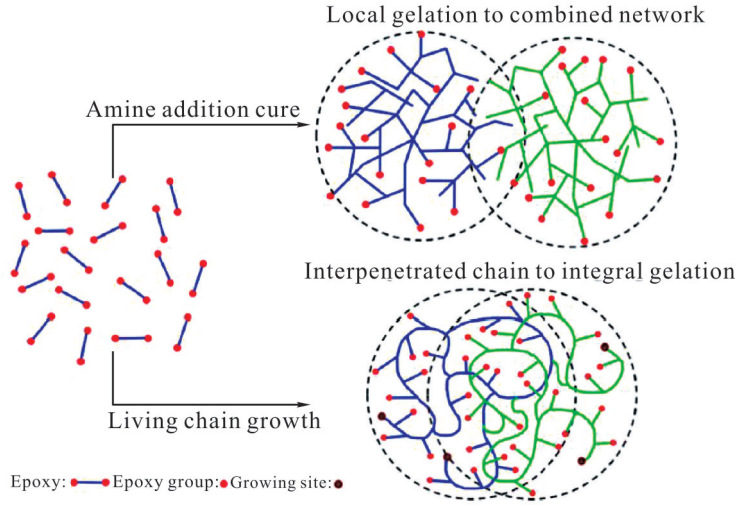


Fig. 3 Controlling the crosslinking structure of epoxy resin through chain transfer during curing process[24]

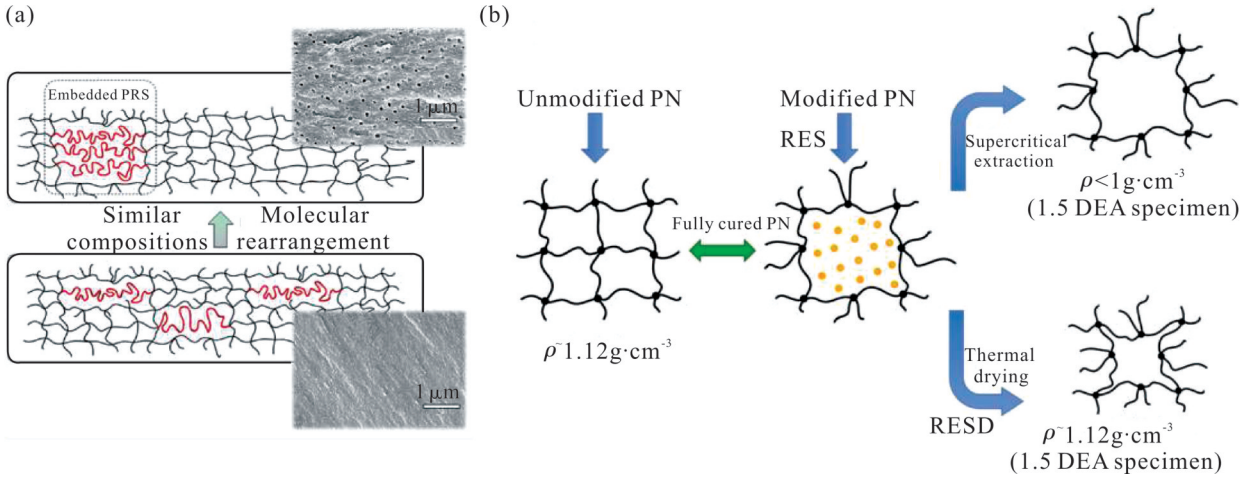


Fig. 4 Improving the toughness of epoxy resin by incorporating (a) dangling chains [27]or (b) voids [28] into the cross-linked network

的贡献有限。利用拓扑聚合物的天然空腔，也可以调控环氧树脂的交联网络。通过对树状聚合物和超支化聚合物丰富的端基进行环氧官能团修饰，可使其参与形成交联网络。这类拓扑聚合物的天然空腔使得环氧基富余，有助于降低交联密度，在提高树脂冲击强度的同时兼顾拉伸强度和模量。

通常情况下，在环氧树脂固化过程中，链增长和链转移竞争进行，选择合适的固化剂，可促使环氧树脂按照其中一种主导的方式交联。例如，利用特定的固化剂促进固化过程中的链转移反应，可在树脂体系中形成更多的支化结构，控制链转移程度为调控网络拓扑结构提供了另一种可能的方法[23]。Tian等[24]采用N, N-二甲基苄胺(BDMA)固化双酚A环氧树脂体系，通过促进高温诱导的链转移反应，体系中形成了更多的支化结构，起到了原位增韧的作用，所得树脂的冲击强度从36 kJ/m^{2}提高到84 kJ/m^{2}以上。

Palmese团队报道了通过引入悬挂链、低交联密度区等“缺陷”增大热固性树脂网络中可变形部分，在兼顾树脂强度和T_g的同时改善其韧性的系列工作。其中一种有效的策略是调节环氧树脂的固化反应顺序。他们先使树脂和一种柔性固化剂不完全反应，得到部分反应的次级结构(Partially reacted substructures, PRS)[25,26]，再将这种次级结构与环氧树脂和芳香胺类固化剂反应，获得了一种含有“软”的低交联密度区的网络结构，兼顾了树脂的T_g和韧性。另外，他们还通过将二氯甲烷包裹在树脂中，控

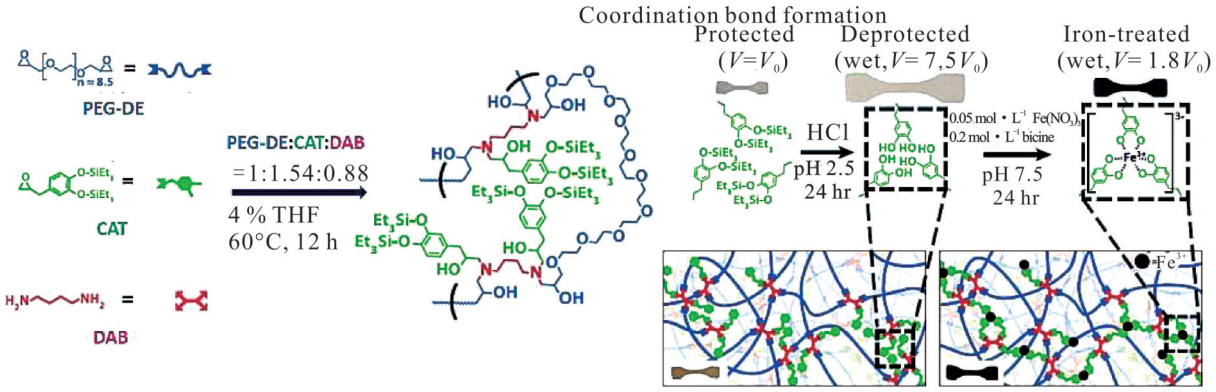


Fig. 5 Incorporation of catechol-iron complexation into epoxy polymer network schematic[32]

制固化升温速率，使二氯甲烷在固化过程中缓慢挥发，向交联网络中引入了纳米尺度的空洞。这种方法在提高树脂韧性的同时几乎不影响其 T_g。

在环氧树脂基体中构筑互穿/半互穿网络也是一种有效的增韧策略[29]。这种网络结构能够增加树脂的交联密度与分子间的相互作用力，提高其抗裂纹扩展能力、力学性能及其他物理性质。王子龙等[30]报道了一种基于柔性链封闭超支化聚酯和环氧树脂的互穿聚合物网络。结果表明，向环氧相中加入质量分数20%的增韧剂，树脂的弯曲强度和冲击强度分别提高了122%和184%，其中冲击强度达到29.8 kJ/mm^2。构建互穿/半互穿网络的过程较为复杂，需使用特定的结构并控制反应条件，增加了工艺难度和成本。并且这种结构还可能会对树脂的流动性产生影响，限制了其在一些加工过程中的应用。

通过调控网络拓扑结构，可获得具有塑性变形能力的高 T_g 环氧树脂体系[31]，但往往与之相伴的是体系的屈服强度降低。使用纳米颗粒可以提高环氧树脂体系的屈服强度和模量，并改善其断裂韧性，两者呈现协同作用。

2.3 引入“牺牲键”增韧

近年来，研究人员广泛应用“牺牲键”策略来克服弹性体、水凝胶等软材料中强度和韧性间的平衡问题。这种策略的机制在于“牺牲键”的键能低于传统共价键，在材料初始变形过程中因承受载荷先发生断裂，耗散大量机械能，起到增韧的效果。“牺牲键”的彻底断裂会导致材料永久性的损伤，为实现可恢复的能量耗散机制，采用可逆的氢键、金属配位键及离子键作为“牺牲键”来增强聚合物基体的性能已经引起了广泛的关注。

铁-邻苯二酚配位键是一类具有高稳定性和良好延展性的牺牲键。Valentine团队[32]将邻苯二酚与铁离子配合作用引入到环氧树脂网络中，成功制备出了兼具优异刚性（E≈184 MPa）和韧性（ε_{max}≈150%）的仿生超强弹性体材料。在这项研究中，他们使用聚乙二醇二缩水甘油醚（PEG-DE）、1, 4-丁二胺（DAB）和带单环氧烷官能团和三乙基硅烷保护基的邻苯二酚衍生物（CAT）为原料（Fig.5），构筑了具有疏松交联结构的环氧聚合物网络。随后，他们将交联网络在水溶液中溶胀，对CAT进行脱保护，再引入铁离子（Fe^{3+}），构建了具有铁-邻苯二酚多种结构形式的动态交联点。引入铁离子后的聚合物体系与处理前的Protected聚合物相比，弹性模量提高了约3个数量级（770倍），拉伸强度、屈服应力及拉伸韧性分别提升了58倍、76倍和92倍。

胡桢团队[33]以双酚A为起始反应物，经氧化-迈克尔加成反应形成巯基封端的邻苯二酚低聚物，再通过巯基-环氧点击化学将邻苯二酚基团引入聚合物结构。通过将传统共价键和可逆的铁-邻苯二酚配位键结合起来，构筑了具有双重交联点的新型环氧树脂网络。铁-邻苯二酚金属配位键的引入使树脂表现出超高的延展性和良好的韧性。

将“牺牲键”引入环氧树脂后能够分散和吸收外部应力，防止裂纹扩展，提高树脂的断裂韧性和抗冲击性能。但引入“牺牲键”势必会增加材料的合成和加工难度；再者，牺牲键本身的键能较弱，将其引入环氧树脂也将降低材料的刚度和强度。因此需要在设计中权衡其优缺点，根据具体应用场景

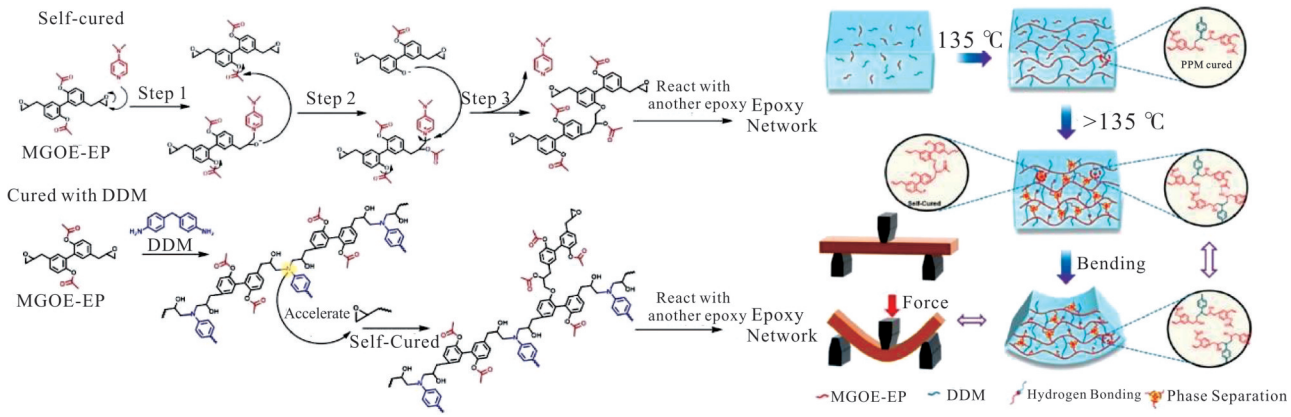


Fig. 6 Dual-load sharing epoxy thermosetting networks[35]

Tab. 1 Summary of typical research on toughened epoxy systems at cryogenic temperature

Design strategy	Service temperature /K	Tensile strength /MPa	Elastic modulus /GPa	Impact strength /(kJ·m^{-2})	Fracture toughness /(MPa·m$^{1/2}$)	Elongation at break/%	T_g/℃	Reference number
Rubber toughening of core-shell structures	77	104.9 ± 0.89	5.21 ± 0.04	33.3 ± 4.37		16.0±0.24	81.2	[37]
	77	~100	~2	~50			158	[38]
Toughening of thermoplastic polymers	77	86.6±3.6	4.32±0.06			2.87±0.03	136.2	[8]
	77	161.7 ± 5.1	6.89± 0.19			2.58±0.17	140, -55	[39]
	90	95.1	~7		342.5 MJ/m^3			[30]
	77	124	~6	~28		2.25	123	[40]
Constructing crosslinked networks with flexible chain segments	90	207 ± 3.2	6.78 ± 0.09		2.39 ± 0.01	3.13±0.07		[41]
	90	196.9 ± 3.3	6.57 ± 0.60	40.55 ± 5.03	3.05 ± 0.09	3.2		[42]
	90	143.6 ± 8.2	5.07 ± 0.13		3.52 ± 0.29	2.83±0.19	120	[43]
	77	176 ± 5.8	6.43 ± 0.22		2.60 ± 0.06	2.74±0.04		[44]

进行选择和优化[34]。

3　其他增韧方法

环氧树脂多样的原料种类和高度可设计的固化体系为研究人员开发新型的改性措施提供了丰富的灵感。翁志焕教授以生物基厚朴酚为原料,通过两步法制备了含2个活性酯基的生物基环氧前驱体[35],然后采用芳香胺固化剂DDM,通过自催化控制的分级固化过程,形成了独特的双负载分担环氧热固性网络(Fig.6)。在芳香胺固化含乙酰酯侧基的环氧体系中,通过调节胺类固化剂和酯基的比例,可有效控制“原位”自增长相分离的形态,并调节固化过程中酯基和羟基间的氢键相互作用。这种设计使得树脂在不引入其他添加剂的情况下即可具备较高的强度和韧性。与自固化体系相比,胺基和酯基比例为1:1的体系的冲击强度、硬度和弯曲强度分别提高了1375.6%,22.2%和31.6%。

随着计算机技术的突飞猛进,利用计算机模拟解析环氧树脂的结构并筛选出增韧策略,将大幅提高树脂开发设计效率。林嘉平团队[36]利用图卷积神经网络结合分子描述符与分子图表示方法,捕捉了环氧结构的基因特点。他们基于Flory经典凝胶理论开发了交联密度描述符,用于描述聚合物的交联特性,并建立了环氧树脂各类性能的机器学习模型。通过机器学习性能预估模型,他们对24万种候选树脂结构进行了高通量预测和筛选,成功获得了10余种兼具高模量、高强度和高韧性特点的新型环氧树脂结构,这项研究为实现复杂交联高分子的增

韧提供了有力的指导。

4 结语与展望

环氧树脂及其复合材料已广泛应用于工业生产和社会生活的各个方面。对环氧树脂增韧也是其高性能化首要关注的问题。至今以来，研究人员已发展出多种改善环氧树脂韧性的措施，并探讨了相应的增韧机制。然而，航天飞行器等面临的极低温及交替高低温的工作条件又给环氧树脂基复合材料的应用及工艺性提出了新的挑战。尤其是对 − 120 ℃甚至以下的应用场景，单一采用常规的增韧手段，例如，引入低 T_g 的高分子、构建含有柔性链段的交联网络，或是添加纳米粒子，虽然能在一定程度上提升树脂的低温韧性，却难以兼顾其室温及高温的模量以及加工工艺性。极低温环境及高低温交替等特殊的应用场景也驱使人们继续发掘热固性树脂的新型增韧机制。

通过深入分析环氧树脂增韧改性现状并结合作者团队的研究基础，笔者认为有望从以下几方面实现耐低温环氧树脂基复合材料性能提升的新突破：（1）借助计算机模拟手段研究树脂近程结构和远程结构，设计具有特殊拓扑结构的环氧树脂交联网络，有效增大树脂交联网络低温时的自由体积，并引入具有次级松弛能力的结构单元以平衡树脂的强度/高模量与低温链段运动能力之间的矛盾；（2）采用新型的化学交联机制，例如，构建具有温度响应的可逆、动态的化学键构建环氧树脂交联网络，并结合工艺处理，化解传统交联体系中环氧树脂的交联程度和网络单元变形能力之间的矛盾；（3）实现树脂基体与增强纤维之间的动态结合，构建具有梯度模量的界面层，提高树脂和纤维界面层耐受低温和交替高低温的性能，以期获得具有优异耐低温性能的树脂基复合材料。

参考文献：

[1] Demchuk Z, Zhu J, Li B, *et al*. Unravelling the influence of surface modification on the ultimate performance of carbon fiber/epoxy composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 45775-45787.

[2] Dou H F, Tian B, Huang Y Z J, *et al*. Improved mechanical properties of ATBN-toughened epoxy networks by controlling the phase separation scale[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30: 642-652.

[3] Liu J C, Jia X L, Zhang S W, *et al*. Preparation and characterization of carboxylterminated poly (butadiene- co-acrylonitrile) - epoxy resin prepolymers for fusion- bonded- epoxy powder coating[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2012, 27: 694-701.

[4] Bagheri R, Marouf B T, Pearson R A. Rubber-toughened epoxies: a critical review[J]. Polymer Reviews, 2009, 49: 201-225.

[5] Hubner F, Hoffmann M, Sommer N, *et al*. Temperature-dependent fracture behavior of towpreg epoxy resins for cryogenic liquid hydrogen composite vessels: the influence of polysiloxane tougheners on the resin yield behavior[J]. Polymer Testing, 2022, 113: 107678.

[6] Mishra K, Gidley D, Singh R P. Influence of self- assembled compliant domains on the polymer network and mechanical properties of POSS- epoxy nanocomposites under cryogenic conditions[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 283-290.

[7] 李会录, 李涛, 祁向花, 等. 聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 15-22.
Li H L, Li T, Qi X H, *et al*. Preparation and characterization of polyurethane- toughened modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7): 15-22.

[8] Yang G, Zheng B, Yang J P, *et al*. Preparation and cryogenic mechanical properties of epoxy resins modified by poly (ethersulfone) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 612-624.

[9] Chen Z K, Yang G, Yang J P, *et al*. Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n- butyl glycidyl ether[J]. Polymer, 2009, 50: 1316-1323.

[10] 谭迪. 液氧贮箱用环氧树脂常低温力学性能及液氧相容性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
Tan D. Study on the mechanical properties and liquid- oxygen compatibility of epoxy resin for liquid oxygen tanks at low temperature[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.

[11] 李璐, 张贤明, 盛兴跃, 等. 超支化聚酰胺修饰碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 81-89.
Li L, Zhang X M, Sheng X Y, *et al*. Preparation and properties of hyperbranched polyamide- modified carbon nanotube/epoxy

resin composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 81-89.

[12] 闫美玲. 超低温环氧树脂的增韧改性及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大, 2020.
Yan M L. Improved toughness of epoxy and interfacial-properties of CFRP at cryogenic temperature[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

[13] Jia L Y, Qi P F, Shi K, *et al*. High performance epoxy-based composites for cryogenic use: a approach based on synergetic strengthening effects of epoxy grafted polyurethane and MWCNTs-NH_2[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184, 107865.

[14] Liu Y, Qu C B, Feng Q P, *et al*. Enhancement in mode II interlaminar fracture toughness at cryogenic temperature of glass fiber/epoxy composites through matrix modification by carbon nanotubes and n-butyl glycidyl ether[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 812061.

[15] Neely L A, Kochergin V, See E M, *et al*. Negative thermal expansion in a zirconium tungstate/epoxy composite at low temperatures[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 392-396.

[16] De S, Shivangi P N, Choudhury S, *et al*. Effects of fiber surface grafting by functionalized carbon nanotubes on the interfacial durability during cryogenic testing and conditioning of CFRP composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: e51231.

[17] Lee J K, Song S, Kim B. Functionalized graphene sheets-epoxy based nanocomposite for cryotank composite application[J]. Polymer Composites, 2012. 33: 1263-1273.

[18] Liang W Y, Duan Z W, Sun K, *et al*. Mechanical performance of Nano-Al_2O_3-modified composites at cryogenic and room temperatures[J]. Polymer Composites, 2018, 39: 3006-3012.

[19] Zhang X, Lu X, Qiao L, *et al*. Developing an epoxy resin with high toughness for grouting material via co-polymerization method[J]. E-Polymers, 2019, 19: 489-498.

[20] Yang G, Fu S Y, Yang J P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines[J]. Polymer, 2007, 48: 302-310.

[21] Li S C, Wang H Y, Liu M J, *et al*. Epoxy-functionalized polysiloxane reinforced epoxy resin for cryogenic application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 46930.

[22] 李世超, 耐低温环境复合材料树脂基体的设计、制备及性能表征[D]. 大连:大连理工大学, 2018.
Li S C. Design, preparation and characterization of composite resin matrix for cryogenic environment[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.

[23] Tian N, Zhao S, Liu Y P. Improving toughness of epoxy resin by in-situ formed secondary network during tertiary amine initiated curing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 140: e53486.

[24] Tian N, Ning R, Kong J. Self-toughening of epoxy resin through controlling topology of cross-linked networks[J]. Polymer, 2016, 99: 376-385.

[25] Gao J, Chu X, Henry C K, *et al*. Highly ductile glassy epoxy systems obtained by network topology modification using partially reacted substructures[J]. Polymer, 2021, 212: 123260.

[26] Jang C, Sharifi M, Palmese G R, *et al*. Toughness enhancement of thermosetting polymers using a novel partially reacted substructure curing protocol: a combined molecular simulation and experimental study[J]. Polymer, 2016, 90: 249-255.

[27] Sharifi M, Jang C, Abrams C F, *et al*. Epoxy polymer networks with improved thermal and mechanical properties via controlled dispersion of reactive toughening agents[J]. Macromolecules, 2015, 48: 7495-7502.

[28] Sharifi M, Jang C W, Abrams C F, *et al*. Toughened epoxy polymers via rearrangement of network topology[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 16071-16082.

[29] Roudsari G M, Mohanty A K, Misra M. Exploring the effect of poly(propylene carbonate) polyol in a biobased epoxy interpenetrating network[J]. ACS Omega, 2017, 2: 611-617.

[30] Wu T, Guo F L, Hu J M, *et al*. Investigation of polyurethane toughened epoxy resins for composite cryotank applications. Part I: Phase separation phenomenon and cryogenic mechanical behaviors[J]. Composites Communications, 2022, 35: 101278.

[31] Luo L, Zhang F, Liu Y, *et al*. Super-tough, self-sensing and shape-programmable polymers via topological structure crosslinking networks[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141282.

[32] Filippidi E, Cristiani T R, Eisenbach C D, *et al*. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes[J]. Science, 2017, 358: 502-505.

[33] Shen Y, Wang B, Li D, *et al*. Catechol-modified epoxy backbones for multifunctional and ultra-tough thermoset[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140889.

[34] Shen Y B, Wang B L, Li D, *et al*. Toughening shape-memory epoxy resins via sacrificial hydrogen bonds[J]. Polymer

Chemistry, 2022, 13: 1130-1139.

[35] Cao Q, Li J, Qi Y, *et al*. Engineering double load-sharing network in thermosetting: much more than just toughening[J]. Macromolecules, 2022, 55: 9502-9512.

[36] Hu Y, Zhao W, Wang L, *et al*. Machine-learning-assisted design of highly tough thermosetting polymers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 55004-55016.

[37] He Y X, Sang Y F, Zhang L, *et al*. Coefficient of thermal expansion and mechanical properties at cryogenic temperature of core–shell rubber particle modified epoxy[J]. Plastics Rubber and Composites, 2014, 43: 89-97.

[38] Brown H R, Schneider J A, Murphy T L. Experimental studies of the deformation mechanisms of core-shell rubber-modified diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy at cryogenic temperatures [J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48: 1279-1296.

[39] Wu T, Liu Y, Li N, *et al*. Cryogenic mechanical properties of epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane[J]. Polymer Testing, 2019, 74: 45-56.

[40] Jia L, Qi P, Shi K, *et al*. High performance epoxy-based composites for cryogenic use: a approach based on synergetic strengthening effects of epoxy grafted polyurethane and MWCNTs-NH_2[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107865.

[41] Li S, Chen D, Yuan Y, *et al*. Influence of flexible molecular structure on the cryogenic mechanical properties of epoxy matrix and carbon fiber/epoxy composite laminate[J]. Materials & Design, 2020, 195: 109028.

[42] Li S, Wang H, Liu M, *et al*. Epoxy-functionalized polysiloxane reinforced epoxy resin for cryogenic application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 46930.

[43] Li J L, Wang C, Lu K Y. Enhanced cryogenic mechanical properties and liquid oxygen compatibility of DOPO-containing epoxy resin reinforced by epoxy-grafted polysiloxane[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 3429-3442.

[44] Pan Z, Zhang Z, Mo Y, *et al*. A novel composite epoxy resin toughened by epoxy-terminated phenyl tris(dimethylsiloxy) silane at low temperature[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80: 4023-4034.

Progress in Research of Toughening of Epoxy Resins at Cryogenic Temperature

Yukai Chen[1], Boyuan Hu[1], Xiongbiao Xue[1], Cheng Zhen[1], Xinli Jing[1], Yu Li[1], Chengshuang Zhang[2]

(*1. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;*
2. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: Epoxy resins, which have been widely used as matrix resins in composite materials, play a crucial role in fields such as aerospace. With the continuous exploration of near-space in our country, the development of spacecraft structural materials that can withstand the space environment imposes higher requirements on epoxy resins and their composites. Effectively balancing the low-temperature toughness and high-temperature modulus of the resin remains a challenge in this field. In this review, the research progress of epoxy resin toughening was systematically analyzed, with a focus on improving the toughness at extremely low temperature. Representative research work in this field was summarized from the perspectives of molecular structure design, cryogenic mechanical properties, toughening mechanisms, and other aspects. This review was supposed to provide brief references for the development of low-temperature resistant specialty epoxy resins and their composites.

Keywords: epoxy resin; cryogenic temperature; mechanical properties; toughening; composites