

引用:田战战,徐杨,王海跃,等. 环氧树脂增韧改性及其作用机制研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(1):54-63.

Citation: TIAN Zhanzhan, XU Yang, WANG Haiyue, YOU Changyi, YUE Pengfan, LI Ting, YU Ping. Research progress on toughening modification of epoxy resin and their mechanism[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(1): 54-63.

文章编号 1672-6634(2026)01-0054-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025060008

环氧树脂增韧改性及其作用机制研究进展

田战战¹,徐杨¹,王海跃¹,游畅祎¹,岳鹏帆¹,李婷²,宇平¹

(1. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院,江苏 连云港 222005;2. 上海晋飞碳纤维科技股份有限公司,上海 201306)

摘要 环氧树脂作为极具战略意义的热固性高分子材料,凭借其独特的化学结构和优异性能,在国防装备和国民经济领域中应用广泛。然而,环氧树脂固化交联密度大,韧性不足,极易产生微裂纹等缺陷,从而限制了其在先进制造中的广泛应用。针对环氧树脂及其复合材料的增韧需求,综述了本征型自增韧方法和复合外援增韧方法对环氧树脂的增韧效果。进一步,重点介绍了核壳纳米粒子对环氧树脂及其复合材料的增韧机制和效果。同时,指出不同增韧效果是基于不同增韧机制的叠加效应发挥作用,以此推动环氧树脂基复合材料更广泛应用,也为开发兼具韧性和强度的环氧树脂基复合材料提供借鉴。

关键词 环氧树脂;增韧改性;本征型自增韧;复合外援增韧

中图分类号 TQ323.5;TB332

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research progress on toughening modification of epoxy resin and their mechanism

TIAN Zhanzhan¹, XU Yang¹, WANG Haiyue¹, YOU Changyi¹,
YUE Pengfan¹, LI Ting², YU Ping¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;
2. Shanghai Cedar Composites Technology Co., Ltd., Shanghai 201306, China)

Abstract Epoxy resin, as one of the most strategically significant thermosetting polymer materials, is widely used in national defense equipment and economic fields, due to its unique chemical structure and excellent performance. However, epoxy resins, known for their high cross-linking density, often suffer from issues such as insufficient toughness, susceptibility to microcracks and other defects. These limitations restrict their wide application in advanced manufacturing. Focusing on the effective toughening methods for epoxy resin and its composite materials, this work reviews the toughening effects of intrinsic self-toughening methods and extrinsic reinforcement toughening methods on epoxy resin and its composite materials. Furthermore, it focuses on the toughening mechanism and effects of core-shell nanoparticles. Additional-

收稿日期:2025-06-24

基金项目:临港新片区高新产业和科技创新专项项目(SH-LG-GK-2023-01-12);上海晋飞碳纤维科技股份有限公司研发项目(JOUH22397);江苏省高校大学生创新创业训练计划项目(Z202411641637026)资助

通信作者:宇平,男,汉族,博士,研究方向:动态高分子和聚酰亚胺材料,E-mail:yup@jou.edu.cn;李婷,女,汉族,博士,研究方向:环氧树脂及其复合材料,E-mail:ting_li@cedar-composites.cn.

ly, we note that the varying toughening effects stem from the synergistic effects of different toughening mechanisms. The purpose of our review is to foster wider and more in-depth applications of epoxy resin-based composite materials, while offering insights for the development of such materials that possess both superior toughness and strength.

Keywords epoxy resin; toughening modification; indigenous self-toughening; composite external reinforcement toughening

0 引言

环氧树脂是一类综合性能突出的热固性材料,纤维增强环氧基复合材料在航空航天、交通运输、风能和核电等领域得到广泛应用^[1]。然而,环氧树脂固有高交联结构,表现出界面表面能高且内应力大,以及脆性高、抗冲击性能差的缺点。作为纤维增强复合材料的基体树脂,其对冲击损伤引起的层间断裂抵抗能力较差,会严重限制复合材料的高端应用并缩短使用寿命。因此,提高环氧树脂的断裂韧性以充分发挥其潜力具有重要意义。断裂韧性通常是材料在受力作用下吸收能量的能力,尤其是在发生塑性变形之前,它反映了材料在破坏前能吸收多少能量。韧性高的材料通常具有较强的抗冲击性能和较好的塑性。高分子材料的韧性一般通过应力-应变曲线与坐标轴的面积计算得到。因此,环氧树脂的断裂韧性由其拉伸强度和断裂伸长率共同控制。

现有综述多按增韧剂类型(橡胶、热塑性树脂和纳米粒子等)分类阐述^[1],但对增韧策略的本质划分(本征修饰与外援复合)及其协同机制探讨不足,尤其对可兼顾韧性-强度-热性能的核壳纳米粒子这一新一代增韧剂的系统性总结和关键参数提取仍待更新。本文系统回顾环氧树脂增韧改性进展,以“本征型自增韧”与“复合外援增韧”两大根本策略为主线,深入剖析各类方法的机制与成效。其中,本征型自增韧通过在环氧交联网络中引入柔性链段、超支化单元等,构建均匀增韧体系,同步提升韧性与强度。复合外援增韧是指在环氧树脂基体中添加第二相改性剂,例如微尺度橡胶类弹性体、热塑性树脂、微纳米尺度无机刚性填料和核壳粒子等以提高材料韧性。本综述旨在为深入理解环氧树脂增韧机制、开发兼具高韧-强-热平衡的环氧基复合材料提供理论依据与实践指导。

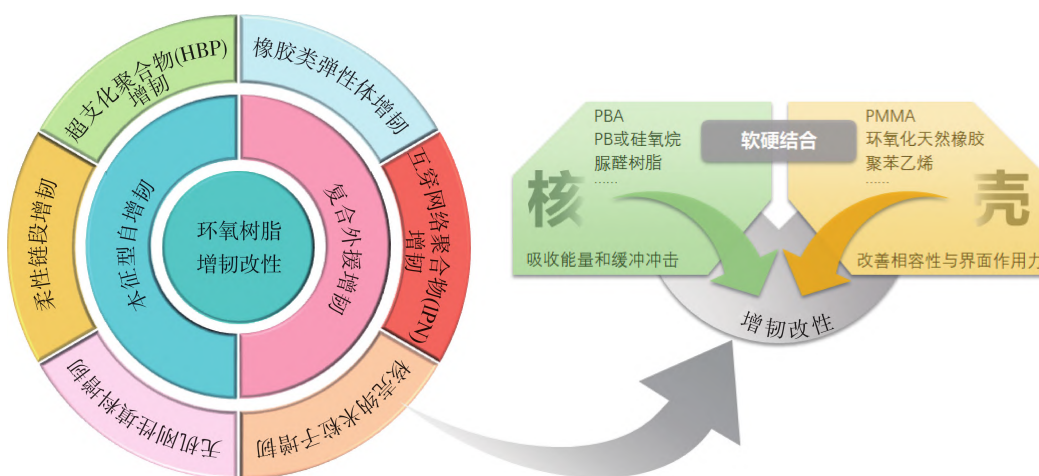


图1 环氧树脂增韧改性策略分类

Fig. 1 Classification of toughening and modification strategies for epoxy resins

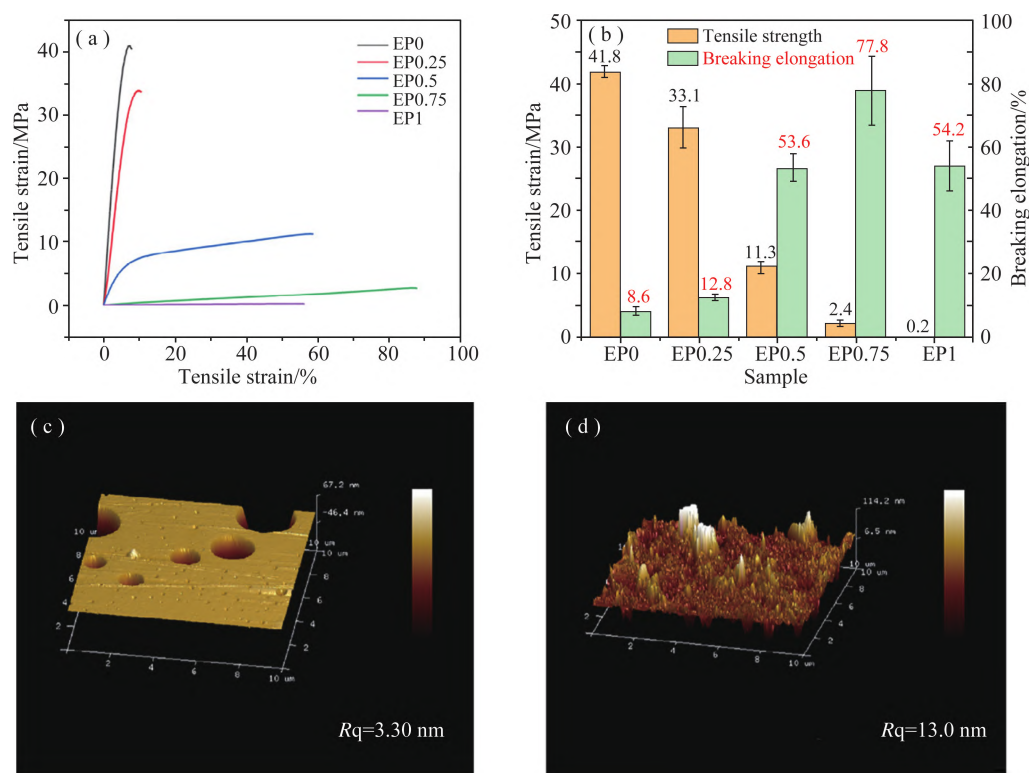
1 本征型自增韧

本征型自增韧是提高环氧基复合材料韧性的常用方法,通过设计环氧树脂的分子结构、交联密度以及分子量等,来调控材料韧性和强度。本征型自增韧方法包括柔性链段增韧、超支化聚合物(HBP)增韧等。

1.1 柔性链段增韧

将柔性链段引入环氧树脂或固化剂分子链,可显著调控其宏观性能。首先,柔性链段降低分子内旋转势垒,增加构象自由度,使交联网络在受力时更易发生塑性形变,从而吸收冲击能量、延缓裂纹扩展^[2]。其次,

较长或支化的柔性链段稀释交联密度,可形成“软硬相间”微相分离结构,在保持一定强度的同时提升韧性。Dai 等^[3]利用点击反应在环氧网络中引入长烷基侧链,使断裂伸长率高达纯环氧的 9 倍,接触角增至 101.4°,原子力显微镜(AFM)分析了表面粗糙度,指出柔性分子链聚集形成粗糙凸结构,具有微相分离现象(图 2)。Yokoyama 等^[4]以二缩水甘油醚和商用双酚 A 二缩水甘油以及酸酐固化剂制备了环氧树脂,用其制备的环氧树脂具有高生物物质含量和柔韧性,断裂伸长率可由(3.4±0.5)%提升到(7.6±0.7)%。Zhu 等^[5]合成了两种基于聚醚的二缩水甘油醚,分别与商用双酚 A 二缩水甘油醚进行二元固化,制备出不同配比的环氧树脂体系,其断裂伸长率和韧性分别高达(32.81±1.99)%和(132.72±14.32) kJ/m³。谭延方等^[6]以聚乙二醇和异佛尔酮二异氰酸酯合成端异氰酸酯基聚氨酯预聚体,再通过缩水甘油封端制得端环氧基聚氨酯增韧环氧树脂,随端环氧基聚氨酯含量增加,拉伸强度持续降低,断裂伸长率先增后减,剪切强度先升后降。Xie 等^[7]采用端羟基聚二甲硅氧烷(HTPDMS)对环氧树脂进行改性,经 80 °C 反应浇铸成型。研究发现,随 HTPDMS 含量增加,改性体系的拉伸强度降低,而疏水性、伸长率和冲击强度均提高。Wu 等^[8]利用含动态硼酸酯键的芳香二胺与脂肪族单胺协同增韧环氧树脂,使材料获得突破性力学性能,最大伸长率达 375%、韧性达 108.4 MJ/m³。刘磊春等^[9]通过化学键合将柔性聚醚链段嵌入环氧交联网络,实现强度与韧性的同步提升,断裂伸长率显著提升由 1.3%增至 5.1%(提升 292%),拉伸强度由 76.1 MPa 增至 84.8 MPa(提升 11%)。柔性有机链段的多面体低聚倍半硅氧烷亦被证明是环氧树脂的有效增韧剂^[10]。尽管柔性链段增韧已取得显著成效,但在提升韧性的同时如何兼顾机械强度与耐热性,仍是当前面临的挑战。



注:(a) 拉伸应力-应变曲线,(b) 拉伸测试结果。(c) EP0 和(d) EP0.25 的 AFM 图像。

图 2 样品的机械性能和 AFM 图像^[3]

Fig. 2 Mechanical properties and AFM images of samples^[3]

1.2 HBP 增韧

为协同提升环氧树脂的韧性与强度,同时保持其热性能,研究人员开发了兼具刚性与柔性骨架的 HBP。HBP 的增韧机制主要源于其独特的“均相增韧”效应,显著区别于传统以橡胶、液晶聚合物或纳米材料为第二相增韧剂的方法。凭借高度支化的拓扑结构、丰富的末端官能团及低粘度,HBP 可在环氧树脂基体中均匀分散,形成分子级或微小聚集体级的互穿网络,避免微米或纳米尺度的相分离。这种均相结构在有效提升韧性的同时,显著增强材料强度。其机理在于引入的纳米尺度自由体积空穴为分子链段运动提供了空间,促进剪切屈服和能量吸收,从而在分子层面实现韧性与强度的协同提升^[11]。

董慧慧等^[12]分别通过化学与物理共混方法构建了 HBP 改性的环氧树脂均相体系,显著提高了环氧树脂的韧性和模量。具体而言,他们以超支化聚醚和超支化聚氨酯为增韧剂,制备出一系列均相增韧的环氧树脂,改性后树脂的韧性与模量均得到不同程度的提升。Qiao 等^[13]以三嗪环为骨架,在聚合物交联网络中引入柔性链段,制备出具有优异机械性能的星形环氧树脂,其储存模量高达 5.48 GPa,拉伸模量和强度分别达到 5.04 GPa 和 134.72 MPa,断裂伸长率亦达 3.35%,该项研究为获得高模量、高强度且高韧性的环氧树脂提供了有效途径。Tao 等^[14]设计了一种新型白藜芦醇的生物基环氧树脂,经环氧氯丙烷表面改性后,得到末端含环氧基团的超支化聚醚环氧树脂,环氧热固性材料的强度和韧性显著提升(图 3)。该生物基环氧树脂的增韧机制为:分子内空腔作为能量耗散位点吸收冲击能,柔性脂肪链段促进聚合物链段运动以实现塑性形变,同时刚性单元和丰富的端环氧基团参与交联反应,提高交联密度并抑制相分离,最终通过空腔变形、链段运动与交联网络增强的协同作用,提升环氧树脂韧性(图 3)。此外,兼具韧性与强度平衡的生物基超支化环氧树脂近年来也备受关注^[11]。

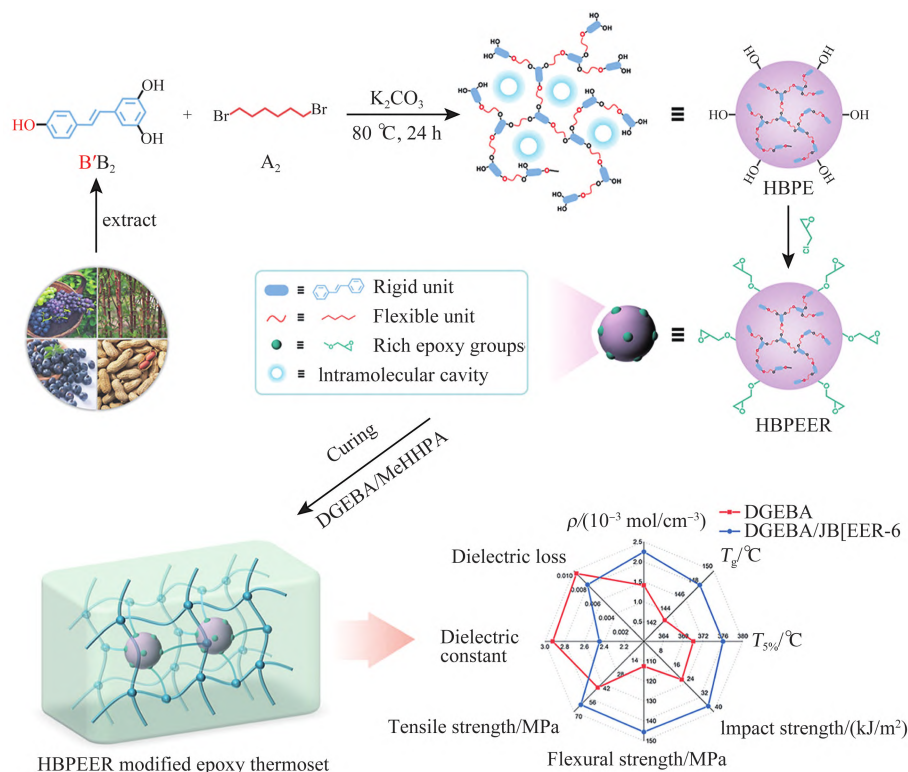


图 3 新型白藜芦醇基超支化环氧树脂制备及应用^[14]

Fig. 3 Preparation and application of a novel resveratrol-based hyperbranched epoxy resin^[14]

本征型自增韧方法通过对环氧单体和固化剂的分子结构进行设计,从而提高固化物的韧性和抗开裂性,相对易于实现高性能和功能化。然而,从分子结构角度增韧往往导致机械强度、耐热性等其他物化性能降低。因此,要重点考虑设计选择适合的增韧基团/结构,以平衡本征增韧环氧树脂的韧性与其他性能。此外,本征型自增韧方法在合成路线、单体提纯等方面研发投入较大,产业化过程中亦面临上游工业原料不足,以及新型树脂产业化应用验证不足等问题。

2 复合外援增韧

除本征型自增韧方法之外,复合外援增韧同样可改善环氧树脂基复合材料的性能。该策略的核心在于运用橡胶类弹性体、热塑性树脂、无机刚性填料及核壳粒子等作为第二相增韧组分,这些增韧组分在环氧树脂基体中形成分散相。外力作用下,这些分散相可高效吸收能量并诱发剪切带,从而提升韧性。同时,其促使断裂模式由脆性断裂转为韧性断裂,提高延展性。需强调的是,第二相增韧剂与环氧树脂基体间的良好界面粘结是应力有效传递与分散的关键。

2.1 橡胶类弹性体增韧

橡胶类弹性体是传统且常用的复合外援增韧剂,因其具有优异的弹性和延展性,可显著提高环氧树脂及复合材料的断裂韧性和抗冲击性能,是目前研究最多、应用最广泛的增韧剂。用于环氧树脂增韧的橡胶类弹性体主要分为活性液态橡胶和颗粒橡胶两类,通过选择合适的橡胶弹性体种类,并优化其形貌结构与用量,可基于相分离形成“海岛结构”,从而有效改善复合材料的韧性。

Neves 等^[15]通过在环氧树脂中掺入活性液体橡胶,固化后的树脂体系形成三维交联结构,显著提高了环氧树脂的断裂韧性。王莹等^[16]通过热熔法将不同含量的端羧基液体丁腈橡胶添加到海因环氧树脂中,并以 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂,成功制备了改性环氧树脂,验证了增韧效果。Liu 等^[17]利用改性天然杜仲胶(EM)有效提高了环氧树脂的韧性和强度,添加质量分数为 1% 的 EM 可使环氧树脂的断裂韧性提高 26.5%,断裂伸长率提高 40%,为利用生物基材料增韧环氧树脂提供了可行方案。宋彩雨等^[18]通过沉淀聚合法制备含活性—NCO 基团的聚氨酯微球,将其作为第二相分散于环氧树脂中,改性后环氧树脂的剪切强度提升 40%,剥离强度提升 125%。

橡胶弹性体在环氧树脂增韧改性中可控制银纹发展,有效吸收冲击能量。其增韧机理包括局部剪切屈服形变、橡胶颗粒内部空穴或颗粒脱落引发的塑性体积膨胀,以及裂纹在橡胶颗粒处的桥联等。然而,橡胶弹性体和环氧树脂形成的不相容“海岛结构”会降低耐热性和强度,不利于对增强纤维的充分浸渍和包覆,加工复杂性也会增加。因此,必须根据具体的性能要求和应用环境来权衡,并选择合适的橡胶弹性体,通过优化配方和加工工艺,最大限度地发挥增韧环氧树脂优势,同时减少其潜在耐热、强度及加工等不利影响。

2.2 互穿聚合物网络(IPN)增韧

由于橡胶类弹性体增韧环氧树脂体系存在耐热性不足、强度偏低等固有缺陷,IPN 技术受到广泛关注。IPN 由两种或多种不同的聚合物网络相互贯穿、缠结而成,通过在环氧树脂中引入第二种聚合物网络,形成物理连锁结构,抑制相分离;同时,凭借强迫互容、界面互穿和协同作用,及加工-功能复合等优势,成为增韧新策略^[19]。

IPN 中双组分的双重交联特性在形态结构上具有各自的特征,混合比例、各网络单元的交联密度、相大小、形状和分布、组分尺寸、整体组成及界面张力是设计 IPN 增韧效果的核心因素^[19]。目前报道的用于环氧树脂增韧的 IPN 涵盖热塑性或热固性体系。Jung 等^[20]采用热塑性聚醚砜改性环氧树脂,当聚醚砜质量分数低于 15% 时,在环氧树脂中形成半 IPN,树脂的拉伸性能与断裂韧性同步提升。Sajjad 等^[21]将聚乙二醇接枝到聚苯乙烯-聚(乙烯-共丁烯)-聚苯乙烯上,再与环氧树脂共混,在不影响玻璃化转变温度(T_g)的情况下,改性环氧树脂的断裂韧性提高 87%。Liu 等^[22]引用双柠康酰亚胺树脂,使环氧树脂在低温下(77 K)的冲击强度提升 195.7%,临界应力强度因子值(K_{IC})比纯环氧树脂提高了 65.9%。Qiao 等^[23]合成一种以 Si—O—B 为骨架,阐明了其参与环氧固化的机理及柔性链段带来的显著增韧效果。Gupta 等^[24]报道环氧-乙烯基酯混合物形成 IPN 的增强增韧机理,IPN 提高了复合材料的拉伸、弯曲和层间剪切性能。Fu 等^[25]合成新型超支化聚偏苯三酸酐-三甘醇酯环氧(HTTE)用于环氧树脂增韧,体系 T_g 有所降低,但是断裂韧性随 HTTE 含量增加而增加,增韧机制为颗粒空化、基体剪切屈服与原位增韧的协同。最近,Xie 等^[26]通过多级配位相互作用和动态共价网络协同增强,来制备超韧性、坚固性和重加工热固性环氧树脂,其表现出优异的断裂伸长率(280%)、模量(1.8 GPa)、断裂应力(56.3 MPa)及拉伸韧性(142 MJ/m³)。王菲等^[27]通过湿度调控静电纺丝制备不同形貌的聚偏氟乙烯纤维膜,作为插层植入碳纤维/环氧树脂层板层间,90% 湿度下粗糙纤维膜通过机械咬合提升界面结合力,使层间断裂韧性提升 81%。Yu 等^[28]将静电纺丝制备的石墨烯/聚醚砜杂化纳米纤维插入碳纤维/环氧树脂复合材料的层间,利用纳米纤维在环氧树脂基体中的溶解,实现多尺度层间增韧,当石墨烯质量分数为 1.5% 时,临界应变能释放率(G_{IC})和 II 型层间断裂韧性(G_{IIC})最高,与碳纤维/环氧树脂复合材料相比分别提高了 115% 和 128%。

IPN 提高环氧体系断裂韧性的方法具有吸引力,共混体系的相结构受热力学和动力学共同控制。在一定范围内,第二组分含量增加会促进 IPN 结构的形成,从而显著提高断裂韧性。因此,可通过调控组分比、固化温度和相对分子质量等参数来优化相态结构,实现更佳的力学性能,特别是断裂韧性,以满足环氧树脂在更广泛领域的应用需求。然而,该策略往往难以同时兼顾高弹性模量与断裂韧性,且高分子量热塑性或热

固性材料在环氧树脂中的溶解度有限,易导致体系黏度上升,进而影响加工性能。

2.3 无机刚性填料增韧

无机刚性填料增韧方法通过向环氧树脂基体中添加不同维度与尺寸的无机填料,既能有效提升复合材料的刚度和强度,又可利用裂纹钉扎作用实现增韧。当前报道的无机刚性填料包括氧化铝(Al_2O_3)^[29]、二氧化硅(SiO_2)^[30]、六方氮化硼(h-BN)^[31]等。Li等^[32]借助共价接枝反应制备了4,4'-二氨基二苯醚(MGO)修饰的氧化石墨烯,增强了环氧树脂复合材料的力学性能,凭借MGO与环氧树脂间牢固的界面结合,其拉伸强度和断裂伸长率较纯环氧分别提高58%和10%。Bazan等^[33]制备了不同尺寸氧化铜颗粒改性的环氧复合材料,发现铜颗粒对环氧树脂的韧性具有良好的强化效果,最佳尺寸的铜颗粒对环氧树脂的拉伸强度和断裂伸长率分别提升30%和40%。曹宇鑫等^[34]将氨基乙酸修饰的二硫化钼纳米片引入环氧基体,功能化纳米片改善了分散性,并通过界面作用及裂纹偏转/桥接机制协同增韧,其拉伸强度提升36.9%,断裂伸长率提升425.9%。Jiang等^[35]使用多巴胺功能化还原氧化石墨烯(DF-rGO)与环氧树脂复合,发现0.3%DF-rGO可实现最佳增韧效果,韧性提高约20%。

基于刚柔并济考虑,不少工作采用无机填料和聚合物协同增韧方法,Yao等^[36]研究了 SiO_2 和碳纳米管与酞酰基聚芳醚酮(PEK-C)在环氧树脂复合材料中的协同增韧作用和机理,指出纳米 SiO_2 通过官能团增强了环氧树脂与PEK-C在相结构上的相容性,碳纳米管的拉伸和断裂以及由此产生的树脂韧性变形均有助于树脂韧性的提高。Lee等^[37]采用两亲性嵌段共聚物和 SiO_2 协同增韧环氧树脂,制备的增强体/环氧复合材料具有优异的韧性和抗分层性。Ding等^[38]制备了碳纳米管-双马来酰亚胺杂化材料(CBH),可与基体形成多尺度的界面相互作用,添加质量分数1%CBH的复合材料的拉伸模量(1.31 GPa)和韧性(1.89 MJ/m³)比纯环氧树脂分别提高27.18%和209.83%。

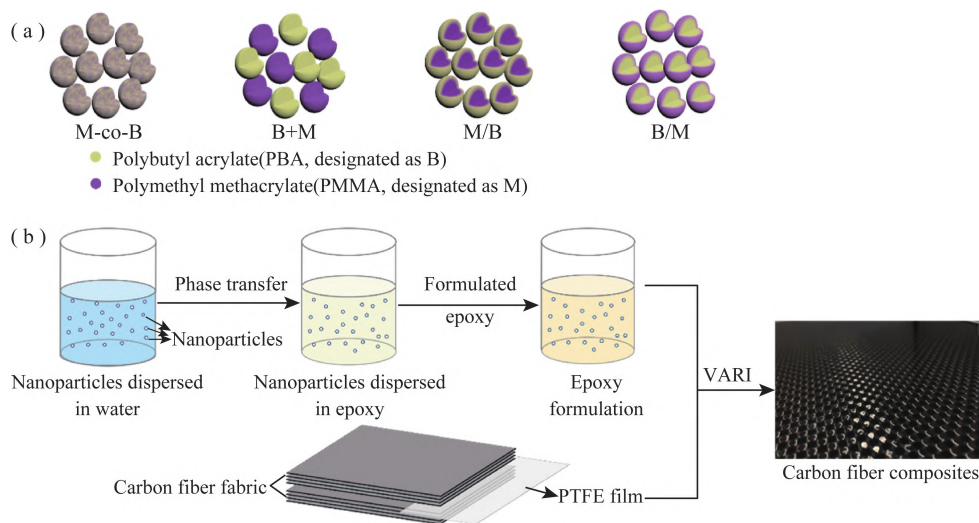
值得一提的是,无机刚性填料的引入会引起界面结合弱,影响体系的流动性和分散效果,从而影响应力传递,同时,团聚现象仍是其亟待解决的难题。

2.4 核壳纳米粒子增韧

在环氧树脂的韧性、强度和热性能之间取得平衡仍然是一项艰巨的挑战,核壳纳米粒子是一种新兴且有较大发展潜力的增韧剂^[39],又称为第二代橡胶改性助剂,一般由多个单体通过种子乳液聚合得到,直径介于亚微米至纳米尺度,其在环氧基复合材料中的应用受到了广泛关注。核壳纳米粒子由核和壳组成,通常情况下多层材料软硬结合,其中壳层能够提高与环氧树脂的相容性并改善界面作用力,而内核橡胶层则有助于吸收能量和缓冲冲击。将核壳纳米粒子引入到环氧树脂基体中,可同时提高材料的强度与韧性;同时,不会引起热学性能的大幅损失,相较于传统增韧剂有较大的应用前景^[40]。核壳纳米粒子分子结构、核壳比、粒径等因素对环氧树脂的增韧改性机制值得探讨。核壳纳米粒子增韧主要归因于基体的塑性孔洞增长、塑性变形、剪切屈服和银纹化等作用,可同时提高材料的强度和韧性,是十分有潜力的改性方法。

核壳临界尺寸影响材料的表面能、应力分布以及界面效应,可能会导致材料在特定尺寸下性能的显著提升或下降。同时,核壳比的变化也会显著影响力学、热学和化学性能,过高或过低的核壳比都会导致材料性能的退化,因此优化核壳比是实现纳米粒子性能最优的关键^[1,41]。研究者在控制核壳临界尺寸和核壳比增韧环氧树脂方面已经做了很多研究。Keller等^[42]分别制备了以聚丁二烯(PB)为内核,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为外壳,粒径为100 nm的核壳橡胶颗粒(CSR),和以硅氧烷为核,PMMA为壳,粒径为300 nm的CSR颗粒,发现断裂韧性分别提高了14.5倍和5.4倍,可实现快速固化并制备高韧性环氧复合材料。唐义号等^[43]利用原位沉淀法将脲醛树脂包裹于环氧化天然橡胶乳胶粒子表面形成粒径在82~1 076 nm之间的球形核壳粒子,结果显示核壳增韧剂的加入使环氧树脂胶粘剂抗冲击强度增大。Ning等^[44]以MMA、丙烯酸丁酯(BA)等为原料,采用乳液聚合法制备不同种类聚合物纳米颗粒,表明纳米颗粒的结构及其增韧环氧树脂的有效性之间存在明显相关性,特别是软核、硬壳纳米颗粒,对环氧树脂基体增韧效果显著,同时,对基体树脂的固化温度和 T_g 影响不大。随后,该团队又使用水-油相转移技术实现了核壳增韧粒子在环氧树脂基体中的有效分散(图4),相较于纯环氧树脂,加入质量分数10%的聚丙烯酸丁酯(PBA)为核和PMMA为壳组成的软核/硬壳型纳米粒子,树脂基体和复合材料的 G_{IC} 分别提高了851%和185%,尤其指出核壳粒子在体系中存在100 nm的临界尺寸,粒径高于或低于这个临界尺寸与基体树脂间相互作用力都较弱,增韧效

果也会不理想。该项工作同时指出形貌均匀的纳米粒子对复合材料的韧性提高效果不大,而具有核/壳形态的纳米粒子对复合材料的韧性提高效果显著,特别是软核/硬壳对纯树脂及其复合材料的增韧效果最好^[45]。



注:(a) 核壳纳米粒子复合改性纯环氧基体;(b) 碳纤维增强环氧复合材料。

图4 工艺流程示意图^[46]

Fig. 4 Schemes of process^[46]

Moon 等^[46]利用核壳结构的瓶刷形共聚物(BBP)用于环氧树脂增韧的高效添加剂,粘合强度和断裂韧性均增加2倍,证实了纳米空化效应和孔洞形成对改性环氧树脂的机械性能至关重要。Heng 等^[47]提供了一种在环氧树脂中原位构建超高长径比纳米核壳结构的可行方法,并阐明了环氧树脂制备过程中的形貌演变,当核壳质量分数仅为1.75%时,复合体系的拉伸强度、断裂伸长率、断裂韧性和拉伸模量同时提高。Thirunavukkarasu 等^[48]通过在环氧树脂基体中添加以丙烯酸酯为壳、苯乙烯-丁二烯橡胶为核的CSR粒子来评估界面效应和剪切机理,研究发现,该CSR粒子对环氧树脂基体在不降低力学性能的情况下,提高了粘接强度、韧性和应力传递能力。田银素等^[49]采用以柔性PB为核、PMMA为壳的橡胶核壳纳米颗粒增韧环氧树脂,增韧剂的质量分数为8%时,树脂浇铸体的增韧效果最佳;拉伸强度、断裂伸长率分别达到了74.08 MPa和4.55%,与纯环氧树脂相比分别提高了3.7%和53.7%。Shi 等^[50]利用巯基-异氰酸酯点击化学制备聚氨酯/聚硫聚氨酯核壳微球,使得增韧环氧树脂的拉伸强度和冲击强度分别达到62.5 MPa和13.1 kJ/m²,分别是未增韧环氧树脂的1.27倍和2.47倍。Aliakbari 等^[51]以PBA为核、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚的甲基丙烯酸甲酯(MMA)为壳,在环氧树脂中添加质量分数7%的乳液后,样品的拉伸强度和韧性分别提高了421%和438%。除传统核壳形态外,还可在外壳上引入“毛发层”以改善其在环氧基体中的分散性及韧性。表1列出了部分已报道的不同核壳纳米粒子结构及其对环氧树脂的增韧效果。

总之,核壳纳米粒子核壳结构形成主要通过化学键、静电相互作用及吸附^[52],在实际应用中,要根据具体需求来选择合适的核壳材料种类和比例,把握合适的粒子形状与尺寸,并在制备过程中合理控制界面反应,以实现材料性能的最优化。综上所述,核壳纳米粒子增韧环氧树脂的核心在于通过其特定结构有效诱发环氧基体自身发生大规模塑性变形以耗散能量。该过程始于软核的空化释放约束,继而在粒子周围应力场驱动下引发基体剪切屈服,辅以裂纹偏转和强界面导致的裂纹桥联。目前的研究表明,核壳粒子的设计与基体材料的相容性、核壳粒子的分散性以及外界温度与力学环境都是影响增韧效果的重要因素,通过结合不同设计的增韧方案应该考虑这些因素,以实现综合性能的协同提升。

3 结论

热固性环氧树脂的增韧改性是高分子材料的重要研究课题,通常是以牺牲其他性能为代价,一直面临挑战。如何协同提升环氧树脂的韧性、强度与耐热性等关键性能至关重要。综上,虽然国内外学者近年来对环氧树脂的增韧改性进行了广泛研究并取得了一系列进展,该领域仍亟待深入探索的关键方向包括:

表 1 核壳纳米粒子结构及对其环氧树脂的增韧效果

Tab. 1 Structure of core-shell nanoparticles and its toughening effect on epoxy resin

序号	内核结构	外壳结构	粒子最优含量及其环氧树脂的增韧效果	参考文献
1	PB 或硅氧烷	PMMA	质量分数 14.5%;断裂能提高至 2 572 J/m ² ,提高 14.5 倍。	[42]
2	脲醛树脂	环氧化天然橡胶	质量分数 10%;冲击强度由 15.7 kJ/m ² 提高至 32.5 kJ/m ² 。	[43]
3	PBA	PMMA	质量分数 10%;G _{IC} 提高 185%,G _{IIIC} 提高 43%。	[45]
4	PBA	聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)(PGMA)	质量分数 1%;粘合强度和 K _{IC} 提高 2 倍,G _{IC} 提高 5 倍。	[46]
5	聚二甲基硅氧烷(PDMS)	聚苯乙烯(PS)	质量分数 1.75%;拉伸强度、断裂伸长率、断裂韧性和拉伸模量同时提高,分别达到 93.6 MPa(提高 31.3%)、7.9%(提高 79.5%)、133.5 N/mm ^{3/2} (提高 184%)和 2 693 MPa(提高 5.6%),CFRP 的层间剪切强度(ILSS)提高 32.5%。	[47]
6	苯乙烯-丁二烯橡胶	丙烯酸酯	质量分数 7%;基体/CSP 纳米复合材料的伸长率为 245%,ILSS 由 22 MPa 提高至 47 MPa。	[48]
7	聚氨酯	聚硫氨酯	质量分数 8%;增韧的环氧树脂拉伸强度为 62.5 MPa,是纯环氧树脂的 1.27 倍;冲击强度达到 13.1 kJ/m ² ,是纯环氧树脂的 2.47 倍。	[50]
8	PBA	GMA 共聚的 MMA	质量分数 7%;拉伸强度和韧性分别提高 421%和 4 388%,单搭接剪切强度提高了 33%。	[51]

(1) 优化增韧效果:通过系统深入的实验和模拟研究,进一步优化增韧剂的使用量、分布方式和与环氧树脂的相互作用,力求在不牺牲其他性能的前提下,实现最佳的增韧效果,推动其在航空航天、汽车工业等高端领域的应用。

(2) 开发新型增韧剂:设计开发与环氧树脂界面相容性好、环境友好且便宜的增韧剂,特别是生物基增韧剂、核壳纳米粒子、超支化结构增韧剂、动态高分子增韧剂等新型材料,并优化其制备工艺。这将进一步推动环氧树脂材料的绿色化发展。

(3) 探索增韧机理:未来应加强增韧机理的基础理论研究,探索橡胶弹性体、纳米粒子、热塑性树脂等多种增韧手段的协同作用,研究它们如何通过相互作用提升环氧树脂的力学性能、抗冲击能力和热稳定性,进一步揭示增韧过程中的微观机制。

(4) 多功能复合材料的设计与应用:环氧树脂增韧改性在提高其力学性能同时,还应关注材料的多功能性,如电磁屏蔽、热导性等特性。通过与纳米材料、导电填料等复合,开发具有多重功能的增韧型环氧树脂,满足航空航天、电子设备等领域对多功能的需求。

参 考 文 献

[1] MI X, LIANG N, XU H, et al. Toughness and its mechanisms in epoxy resins[J]. Progress in Materials Science, 2022, 130: 100977.

[2] ZENG Y C, WANG Q Q, XU P W, et al. Toughening of epoxy resin with balanced performance by in situ constructing interfacial bonding and elastic segments into epoxy network[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 277: 125529.

[3] DAI X, LI P, SUI Y, et al. Synthesis and performance of flexible epoxy resin with long alkyl side chains via click reaction[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59(7): 627-637.

[4] YOKOYAMA Y, YASUI T, TAKEDA A, et al. Novel bio-based flexible bisphenol epoxy resin derived from cashew nut shell liquid[J]. Polymer Journal, 2023, 55(8): 859-867.

[5] ZHU B L, YANG J, AN C Q, et al. Enhancement of moisture-resistant performance of epoxy resins via introduction of hydrophobic and flexible chains[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 226(2): 2400349.

[6] 谭延方, 赵海鹏, 赵亚奇, 等. 端环氧基聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(8), 18-23.

[7] XIE Y T, DU X Y, TIAN Q, et al. Investigation of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane-modified epoxy resin[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 313: 128822.

[8] WU W X, FENG H J, XIE L L, et al. Reprocessable and ultratough epoxy thermosetting plastic[J]. Nature Sustainability, 2024, 7:

804-811.

- [9] 刘磊春, 杨芮, 耿坤昊, 等. 适用于 RTM 成型工艺的环氧树脂增韧改性及其性能[J]. 合成树脂及塑料, 2025, 42(2): 25-31.
- [10] LIU W B, WANG C Y, FENG Y, et al. Novel reactive polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced and toughened epoxy resins for advanced composites[J]. Polymers, 2024, 16(13): 1877.
- [11] JIANG Y, LI J, LI D, et al. Bio-based hyperbranched epoxy resins: synthesis and recycling[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53: 624-655.
- [12] 董慧慧. 超支化聚合物增韧改性环氧树脂均相体系研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [13] QIAO F K, JI J W, ZHAO C Q, et al. Synthesis of star-shaped epoxy resin with excellent mechanical properties using triazine as a skeleton[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(32): e55763.
- [14] TAO X, WEI M J, HU X F, et al. Novel resveratrol-based hyperbranched epoxy resin suitable for comprehensive modification of epoxy resins[J]. Polymer, 2024, 302: 127093.
- [15] NEVES R M, ORNAGHI H L, ZATTERA A J, et al. Toughening epoxy resin with liquid rubber and its hybrid composites: a systematic review[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(8): 340.
- [16] 王莹. 端羧基液体丁腈橡胶改性海因环氧树脂性能研究[J]. 包装工程, 2023, 44(13), 43-48.
- [17] LIU H B, CHEN W X, YAN Q M, et al. Modified natural *Eucommia ulmoides* gum effectively improves the toughness and strength of epoxy resins[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(5), 2567-2575.
- [18] 宋彩雨, 薛双乐, 孙明明, 等. 聚氨酯微球及其增韧环氧树脂的制备和性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2025, 34(2), 17-23.
- [19] FAROOQ U, TEUWEN J, DRANSFELD C. Toughening of epoxy systems with interpenetrating polymer network (IPN): a review[J]. Polymers, 2020, 12(9): 1908.
- [20] JUNG H S, PARK Y, NAH C W, et al. Evaluation of the mechanical properties of polyether sulfone-toughened epoxy resin for carbon fiber composites[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22(1): 184-195.
- [21] SAJJAD M, ZHAO Z F, WAHID U, et al. Inhibition of plasticizing effect in nanostructured epoxy thermosets toughened with SEBS-g-PEG copolymers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 173: 105214.
- [22] LIU N, WANG H, MA B, et al. Enhancing cryogenic mechanical properties of epoxy resins toughened by biscitraconimide resin[J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109252.
- [23] QIAO H W, CHEN M F, CHEN B, et al. Understanding the curing kinetics of boron-based hyperbranched polysiloxane reinforced and toughened epoxy resin by rheology[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143542.
- [24] GANESH GUPTA K B N V S, HIREMATH M M, RAY B C, et al. Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-vinyl ester interpenetrating polymer network[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 107008.
- [25] FU J F, SHI L Y, YUAN S, et al. Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(11): 1597-1607.
- [26] XIE H, BAO F, ZHANG H, et al. Ultratough, robustness, and reprocessable thermoset epoxy resins synergistically enhanced by hierarchical coordination interactions and dynamic covalent networks[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(48): 2408411.
- [27] 王菲, 马传国, 韦廖贤, 等. 湿度调控的 PVDF 纤维膜微观形貌对碳纤维/环氧树脂复合材料的层间增韧影响[J/OL]. 化工新型材料, 2025, 1-9[2025-08-10]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.03.029>.
- [28] YU M M, LIU H X, MA J X, et al. Interlaminar multiscale toughening of CF/EP composites by interleaving Graphene/PES hybrid nanofibers[J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 306: 112846.
- [29] ZAKARIA M R, KUDUS M H A, AKIL H M, et al. Improvement of fracture toughness in epoxy nanocomposites through chemical hybridization of carbon nanotubes and alumina[J]. Materials, 2017, 10(3): 301.
- [30] WANG D B, YU M D, WANG Y N, et al. Surface modification of spherical silica micro-powder using silane coupling agents and their application in epoxy resin-based composite materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(24): e55507.
- [31] GU G H, ZHANG Y Q, DONG S H, et al. Synergetic improvement of the thermal conductivity and interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites by interleaving BN@ZnO particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(10): e53583.
- [32] LI X, YU B, CHEN J, et al. Optimized functionalization of graphene oxide for enhanced mechanical properties in epoxy resin composites[J]. Coatings, 2024, 14(5): 609.
- [33] BAZAN P, GAJDA M, NOSAL P, et al. The influence of copper oxide particle size on the properties of epoxy resin[J]. Applied Sciences, 2024, 14(6): 2534.
- [34] 曹宇鑫, 杨艳晶, 赵明, 等. 纳米级氨基功能化二硫化钼改性环氧树脂复合材料的增韧机制研究[J]. 黑龙江科学, 2025, 16(10): 24-27.

- [35] JIANG H, WANG L, SHANG Y, et al. Dopamine-functionalized graphene oxide as multifunctional epoxy modifier: synergistic enhancement of toughness and thermal conductivity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(42): e57610.
- [36] YAO J W, CHANG H C, ZHANG T, et al. Synergistic toughening in the interleaved carbon fibre reinforced epoxy composites by thermoplastic resin and nanomaterials[J]. *Polymer Testing*, 2022, 115: 107769.
- [37] LEE M, PARLA S, MONDAL S, et al. Amphiphilic block co-polymer and silica reinforced epoxy composite with excellent toughness and delamination resistance for durable electronic packaging application[J]. *Polymer*, 2022, 245: 124679.
- [38] DING X Y, HE D L, YIN L, et al. The synergistic improvement in mechanical strength and toughness obtained in epoxy-based composites incorporating with carbon nanotubes-polymer hybrid construction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (22): e53920.
- [39] MOUSAVI S R, ESTAJI S, RAOUF JAVIDI M, et al. Toughening of epoxy resin systems using core-shell rubber particles: a literature review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(33), 18345-18367.
- [40] LIU S L, FAN X S, HE C B. Improving the fracture toughness of epoxy with nanosilica-rubber core-shell nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 125: 132-140.
- [41] DENG E T, DAI X, ZHANG L L, et al. High-efficient toughening and strengthening of epoxy resin with organic-inorganic core-shell nanoparticles[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 198: 109113.
- [42] KELLER A, CHONG H M, TAYLOR A C, et al. Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 147: 78-88.
- [43] 唐义号. 核-壳粒子增韧环氧胶黏剂/复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [44] NING N, QIU Y P, WEI Y. Building effective core/shell polymer nanoparticles for epoxy composite toughening based on Hansen solubility parameters[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 1183-1196.
- [45] NING N, WANG M, ZHOU G, et al. Effect of polymer nanoparticle morphology on fracture toughness enhancement of carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109749.
- [46] MOON J, HUH Y, KIM S, et al. Reactive core-shell bottlebrush copolymer as highly effective additive for epoxy toughening[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(12): 1626-1633.
- [47] HENG Z G, WANG L, CHEN F, et al. *In-situ* constructing ultra-high-aspect-ratio core-shell nanostructures to achieve high-performance epoxy thermosets and their carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137707.
- [48] THIRUNAVUKKARASU N, BHUVANESWARI GUNASEKARAN H, PENG S Q, et al. Study on the interface toughening of particle/fibre reinforced epoxy composites with molecularly designed core-shell particles and various interface 3D models[J]. *Materials & Design*, 2023, 225: 111510.
- [49] 田银素, 陈亚芹, 施成旺, 等. 橡胶核壳纳米颗粒增韧环氧树脂/酸酐体系的制备及其性能[J]. *热固性树脂*, 2023, 38(5), 29-35.
- [50] SHI W, LI J, WANG C Y, et al. Fabrication of polyurethane/polythiourethane core-shell microspheres *via* thiol-isocyanate click chemistry and their application in toughening epoxy resin[J]. *Polymer Bulletin*, 82(1), 2025, 197-220.
- [51] ALIAKBARI M, MOINI JAZANI O, MOGHADAM M, et al. Manipulating a novel epoxy-based composite with core-shell rubber particles for designing a structural adhesive in aluminum-aluminum bonded joints[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(9): e6564.
- [52] 朱刚建, 李文晓. 核壳颗粒增韧改性环氧树脂基体研究评述[J]. *材料导报*, 2024, 38(10), 273-281.

(责任编辑:蒲锡鹏)