

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.021

数字图像技术对改性环氧树脂酸性腐蚀研究

刘雯雯^{1,2}, 段琨煜^{1,2}, 王小峰^{1,2}, 李贺^{1,2}, 张慧栋^{1,2}, 孙义飞^{1,2}

(1. 郑州大学力学与安全工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学微纳成型技术国际联合研究中心, 郑州 450001)

摘要: 环氧树脂复合材料因综合性能优异而广泛应用于诸多工程领域, 但酸性环境易引发材料化学结构侵蚀与力学性能劣化, 严重威胁其服役寿命。目前, 针对实际应用中带缺口环氧树脂复合材料的酸性老化行为及全场应变演化规律的系统性研究仍存在不足。因此, 引入数字图像相关(DIC)技术, 以纯环氧树脂、纳米二氧化钛(TiO_2)改性环氧树脂、玻璃纤维增强环氧树脂为研究对象, 通过将三种试件分别置于 pH=1、3、5 的酸性环境中进行老化处理后, 开展拉伸试验与单边缺口拉伸(SENT)试验, 结合扫描电子显微镜(SEM)表征、能谱(EDS)分析与傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析, 系统探究材料在酸性环境下的力学性能劣化规律、损伤演化机制及改性剂的防护效果。研究表明, 纳米 TiO_2 与玻璃纤维均能有效抑制酸性介质对环氧树脂交联网络的侵蚀作用, 缓解材料在酸性环境中的氧化降解进程, 且玻璃纤维的防护效果显著优于纳米 TiO_2 ; DIC 全场应变云图分析显示, 两种改性剂均可实现缺口尖端高应变场的有效分散, 抑制裂纹尖端局部变形集中及裂纹的萌生与扩展; 宏观力学性能测试显示, 随着 pH 值降低, 玻璃纤维对环氧树脂抗拉强度的提升效应愈发显著, 当 pH=1 时, 其拉伸强度与 SENT 试验抗拉强度分别提升 150.4% 与 270.9%, 改性增效明显优于纳米 TiO_2 改性体系。

关键词: 数字图像; 环氧树脂; 酸性老化; 单边缺口拉伸; 抗拉强度

中图分类号: O343.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0182-10

Research on Acid Corrosion of notch-Modified Epoxy Resin Based on DIC

LIU Wenwen^{1,2}, DUAN Kunyu^{1,2}, WANG Xiaofeng^{1,2}, LI He^{1,2}, ZHANG Huidong^{1,2}, SUN Yifei^{1,2}

(1. School of Mechanics and Safety Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Center for International Research of Micro-Nano Molding Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Epoxy resin-based composites are widely used in engineering for their excellent overall performance, but acidic service environments easily erode their chemical structure and degrade mechanical properties, seriously impairing service life. Currently, systematic research on the acid corrosion behavior and full-field strain evolution of notched epoxy resin-based composites in practical applications is lacking. Thus, by introducing the digital image correlation (DIC) technology, specimens prepared from pure epoxy resin, nano-titanium dioxide (TiO_2) modified epoxy resin, and glass fiber reinforced epoxy resin were respectively placed in acidic environments with pH values of 1, 3, and 5 for aging treatment. Then, tensile tests and uniaxial notched tensile (SENT) tests were conducted. Combined with scanning electron microscopy (SEM) characterization, energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, the mechanical performance degradation laws of the materials under acidic conditions, the damage evolution mechanisms, and the protective effects of the modifiers were systematically investigated. The results show that both nano- TiO_2 and glass fiber effectively inhibit acidic erosion of the epoxy resin cross-linking network and mitigate the material's oxidative degradation in acidic conditions, and the protective effect of glass fibers is significantly better than that of nano- TiO_2 . DIC full-field strain cloud analysis reveals that both modifiers disperse the high strain field at the notch tip, suppressing local deformation concentration at the crack tip and crack initiation and propagation. Macroscopic mechanical tests indicate that the enhancement effect of glass fiber on epoxy resin tensile strength becomes more significant with decreasing pH, when

基金项目: 国家自然科学基金项目(12472122, 52178257), 河南省重大科技专项(241100310100)

通信作者: 刘雯雯, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为现代光学测试方法

收稿日期: 2026-04-02

引用格式: 刘雯雯, 段琨煜, 王小峰, 等. 数字图像技术对改性环氧树脂酸性腐蚀研究[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 182-191.

LIU Wenwen, DUAN Kunyu, WANG Xiaofeng, et al. Research on Acid Corrosion of notch-Modified Epoxy Resin Based on DIC[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 182-191.

pH is 1, the tensile strength and SENT strength are increased by 150.4% and 270.9% respectively, whose modification effect is far superior to the nano-TiO₂ system.

Keywords: digital image; epoxy resin; acid aging; single-edge notch tensile; tensile strength

环氧树脂复合材料凭借其优异的力学性能、良好的尺寸稳定性及突出的短期耐化学腐蚀性,在航空航天、海洋工程、化工防腐等高端工程领域得到广泛应用^[1]。然而,在实际服役工况中,材料不可避免地长期暴露于酸性环境(如酸雨、工业废气、化工介质)中,其中的H⁺离子具有极强的渗透能力,易催化树脂基体发生水解反应,破坏树脂交联网络结构,同时劣化增强体与基体间的界面结合性能,进而诱发材料早期损伤与服役性能的不可逆退化,严重威胁工程结构的长期服役安全性与使用寿命^[2]。

针对酸性环境对环氧树脂基复合材料服役性能的老化影响,已有部分学者开展了相关研究,但各研究的试验设计、关注重点及核心发现存在显著差异。王彩华等^[3]以玻纤-空心玻璃微珠/环氧树脂复合材料为研究对象,聚焦硫酸溶液浸泡环境下材料的吸湿行为,通过试验获取了吸湿率随时间的演化曲线,未涉及力学性能劣化规律的探究。张瑾等^[4]则选取环氧树脂浇筑体及玻璃纤维增强环氧树脂复合材料,采用酸性盐雾加速老化方式,系统分析了酸性环境对材料性能的综合影响,发现树脂基体降解、界面失效及玻璃纤维损伤会导致静态/动态力学性能显著下降(层间剪切强度、拉伸强度分别降低19.21%、19.78%),重点关注多尺度性能的协同劣化机制。Li等^[5]聚焦不同pH值酸性环境对椰壳纤维增强环氧树脂复合材料(CFRERCs)耐久性的影响,结果表明酸性介质可导致材料强度最大降幅达44.87%,且通过FE-SEM表征证实不同pH值腐蚀剂对材料微观结构的破坏程度存在差异,揭示了酸性强度与材料损伤的关联规律。Narongdej等^[6]则选择脂环族环氧树脂/苯并恶嗪(BZ)共混复合材料(BZ-CER),采用模拟酸雨的硝酸环境进行短时暴露(1~5 h),发现材料物理与力学性能变化微弱,但表面润湿性恶化显著(BZ均聚物、BZ-CER共聚物静态接触角分别降低24.96%、28.32%),主要关注短时酸暴露下材料表面性能的演变特征。Akderya等^[7]以玻璃-碳纤维混杂增强环氧树脂基复合材料为研究对象,重点探究了酸性环境温度与暴露时长对材料性能的耦合影响,结果表明酸性环境可显著劣化材料各项性能,且失效演化高度依赖于环境参数;当在pH=1、40℃条件下暴露12周时,材料弯曲强度最大降

幅达75.0%,明确了环境因素的协同作用对混杂复合材料失效的调控机制。

综上,现有研究已阐明酸性环境对环氧树脂基复合材料的老化影响,但存在三点不足。其一,研究对象多为理想无缺陷复合材料,而工程实际中复合材料构件在制备、安装、服役过程中不可避免存在缺口、裂纹等初始缺陷,缺陷尖端易产生应力集中,酸性介质会加速缺陷扩展,现有研究对于带缺陷构件酸性老化规律的研究仍存在不足;其二,现有研究多聚焦宏观力学性能衰减,对酸性环境下缺口试件应力集中演化、全场应变分布特征的分析存在不足;其三,针对纳米改性、纤维增强复合材料在酸性环境下的缺口敏感性、缺陷容限演化规律存在不足。

数字图像相关(DIC)技术作为一种非接触式、全场光学测量技术^[8],能够实时、高精度捕获材料表面的位移场与应变场信息,为建立材料宏观力学响应与微观破坏机制之间的关联提供了有效技术支撑^[9],目前已广泛应用于土木工程、材料科学、航空航天工程、机械工程等多个领域,在特殊服役环境下的高精度力学行为表征中展现出显著优势。

近年来,纳米改性和纤维增强已发展成为提升环氧树脂环境耐久性的两大核心技术路径:纳米TiO₂凭借优异的化学稳定性与较大比表面积^[10],可通过物理阻隔效应与化学钝化作用抑制酸性介质向树脂基体的渗透与侵蚀;玻璃纤维增强则借助增强相与基体间的高效载荷传递效应,显著提升复合材料的整体力学性能与结构稳定性^[11]。基于此,本文以纯环氧树脂为参照基准,系统探究纳米TiO₂改性、玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料在酸性环境下的老化行为;采用单边缺口拉伸(SENT)试验,结合DIC技术,表征酸性老化后缺口试件的全场应变演化与应力集中特征;通过宏观力学性能测试与微观结构、形貌分析,深入揭示酸性介质侵蚀下不同体系复合材料的失效机理及改性增效机制。研究结果可为环氧树脂基复合材料在酸性环境下的工程应用、含缺陷结构的安全性评估提供理论支撑与试验依据。

1 DIC基本原理

DIC技术是一种基于图像灰度信息匹配的非接触式全场力学测量方法,通过对试件变形前后的散斑图像进行对比运算,实现试件表面位移场、应变

场等力学参量的高精度重构。如图1所示,在试件变形前的参考散斑图像中选取目标特征点 $P(x, y)$,以其为中心建立窗口大小为 $(2M+1) \times (2M+1)$ (M 为子区半宽,且为正整数)的矩形图像子区,在变形后的

散斑图像中该子区邻域内进行遍历搜索,寻找使相关系数(C)达到极值的最佳匹配子区,其中心即为变形后的对应特征点 $P'(x', y')$,进而通过两点坐标差值计算获得目标点的位移分量。 C 的计算公式见式(1)。

$$C = \frac{\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M [f(x_i, y_j) - \bar{f}][g(x'_i, y'_j) - \bar{g}]}{\sqrt{\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M [f(x_i, y_j) - \bar{f}]^2} \sqrt{\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M [g(x'_i, y'_j) - \bar{g}]^2}} \quad (1)$$

式中: $f(x_i, y_j)$ 为参考图像中目标计算点 (x_i, y_j) 处的灰度值, $g(x'_i, y'_j)$ 为变形后图像中计算点 (x'_i, y'_j) 处的灰度值, $\bar{f}$ 和 $\bar{g}$ 分别为参考图像计算子区和变形图像匹配子区的平均灰度值。

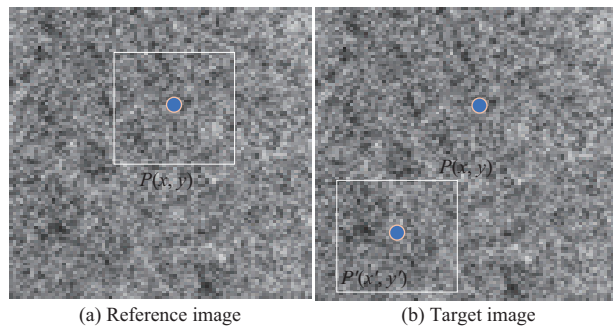


图1 数字图像相关原理图

Fig. 1 Schematic of Digital Image Correlation

相关系数 C 定量表征了变形前后图像子区的灰度相关性,其取值区间为 $[0, 1]$, C 越趋近于1表明两子区的灰度分布相似度越高,匹配精度越好。

2 实验部分

2.1 主要原材料

双酚A型环氧树脂(E51)、固化剂聚醚胺(D230):华润复合材料有限公司;

纳米 TiO_2 :粒径10~20 nm,中国冶金研究总院;

玻璃纤维丝:长度50 mm,河北彩克保温密封材料有限公司;

硅烷偶联剂KH-560:东莞市康锦新材料科技有限公司;

0.1 mol/L 盐酸:广州和为医药科技有限公司。

2.2 主要仪器及设备

电子万能试验机:WDW-5C,上海华龙测试仪器有限公司;

CCD 数字摄像机:VLG-02M,堡盟电子(上海)有限公司;

DIC 软件:德国GOM公司;

扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS):国仪SEM5000X,国仪量子技术(合肥)股份有限公司;

傅里变换叶红外光谱(FTIR)仪:IR Tracer-100,

日本岛津公司;

应变片:120-3AA 上海澄科电子科技有限公司。

2.3 试样制备

本试验共制备3组试件,具体配方见表1。

表1 试验试件分组与配方

Tab. 1 Grouping and formula of test specimens

Specimens group name	Matrix	Fillers	Mass fraction of filler/%
EP	epoxy resin		
EP-T	epoxy resin	Nano TiO_2	3
EP-G	epoxy resin	Glass fiber	20

根据已有研究成果,纳米 TiO_2 在质量分数为3%左右时,对环氧树脂复合材料的改性增效性能提升最为显著^[12]。而玻璃纤维质量分数低于20%的范围内,材料力学性能随纤维含量的增加呈正相关趋势^[13]。基于此,本研究选择纳米 TiO_2 改性质量分数为3%,玻璃纤维增强质量分数为20%。老化试验中,环氧树脂复合材料的力学性能的下降与复合材料的吸湿性有关,吸湿量达到一定程度后力学性能随试验时间的变化不明显,老化试验初期下降速度最快^[14],基于此,本研究选择老化时间为10 d。制备流程如下。

将纳米 TiO_2 、玻璃纤维使用KH-560硅烷偶联剂进行预处理完成表面改性后进行干燥处理^[15]。

对于 TiO_2 增强环氧树脂(EP-T)组,将分散好的纳米 TiO_2 、环氧树脂与固化剂按比例混合,机械搅拌1 h后注入模具,放置5 d后进行脱模。

对于玻璃纤维增强环氧树脂(EP-G)组,将玻璃纤维烘干后平铺在模具中,然后加入环氧树脂与固化剂按比例混合,低速机械搅拌1 h后注入模具,放置5 d后脱模。

对于EP组,取环氧树脂与固化剂按比例混合,机械搅拌1 h后注入模具,放置5 d后脱模。

使用浓盐酸与去离子水配置酸性溶液,通过pH计标定,得到pH值分别为1、3、5的酸性溶液。将试件浸泡在酸溶液中10 d后取出。

之后在试件标距段70 mm表面先后喷涂薄而

均匀的白色哑光底漆和黑色哑光散斑点,形成高对比度的随机散斑图案,以备DIC测试使用。试件标准参考ASTM D638-2014。

2.4 测试与表征

2.4.1 力学性能测试

按照ASTM D638-99对试件的拉伸性能进行了测试。采用万能试验机以5 mm/min的速率进行准静态加载,每组制备5个试件。SENT试件^[16]通过切割机切出深度为3 mm的缺口作为初始裂纹,采用万能试验机以3 mm/min的速率进行准静态加载,每组制备5个试件。

2.4.2 DIC全场应变测量

CCD数字摄像机放置在试件带有散斑面的正前方,相机镜头距试样表面约50 cm,并保持与试件表面平行,如图2所示。拉伸测试过程中,同步启动DIC系统进行图像采集。CCD数字摄像机采样频率设置为5 Hz,确保完整记录从弹性变形到最终断裂的全过程。通过系统软件计算并输出试件表面的全场位移场与应变场。



图2 DIC系统及万能试验机

Fig. 2 Digital image correlation system and universal testing machine

本文同时引入电测法进行对比试验以验证DIC测量结果的精度,在试样的背面粘贴应变片,试验过程中应变片与DIC进行同步测量^[17]。试验结束后,通过DIC处理软件在与应变片对应的试样正面区域中心位置,设置与应变片相同长度的虚拟引伸计,将应变片的结果与虚拟引伸计的测量结果进行对比。

2.4.3 SEM与EDS分析

从拉伸断裂后的试样中截取断口部分。断面经清洁处理后,进行真空喷金处理以增强导电性。采用SEM观察断口微观形貌及能谱图,重点分析裂纹扩展路径、填料分布、界面结合情况与元素含量^[18]。

2.4.4 FTIR测试分析

采用FTIR仪对各种复合材料进行测试,获取其FTIR谱图。通过对比光谱图中特征吸收峰的位置、

强度及峰形变化,系统分析不同改性组分及酸性环境对试件固化交联反应进程、交联程度的影响规律,并结合谱图特征推测填料与基体之间的界面结合作用形式及可能的键合类型^[19]。

3 结果与讨论

3.1 力学性能分析

各试件的拉伸试验及SENT试验所得抗拉强度与断裂伸长率分别如图3、图4所示。基于试验数据,进一步绘制了不同pH环境下纳米TiO₂与玻璃纤维对环氧树脂抗拉强度的增幅曲线,结果如图5、

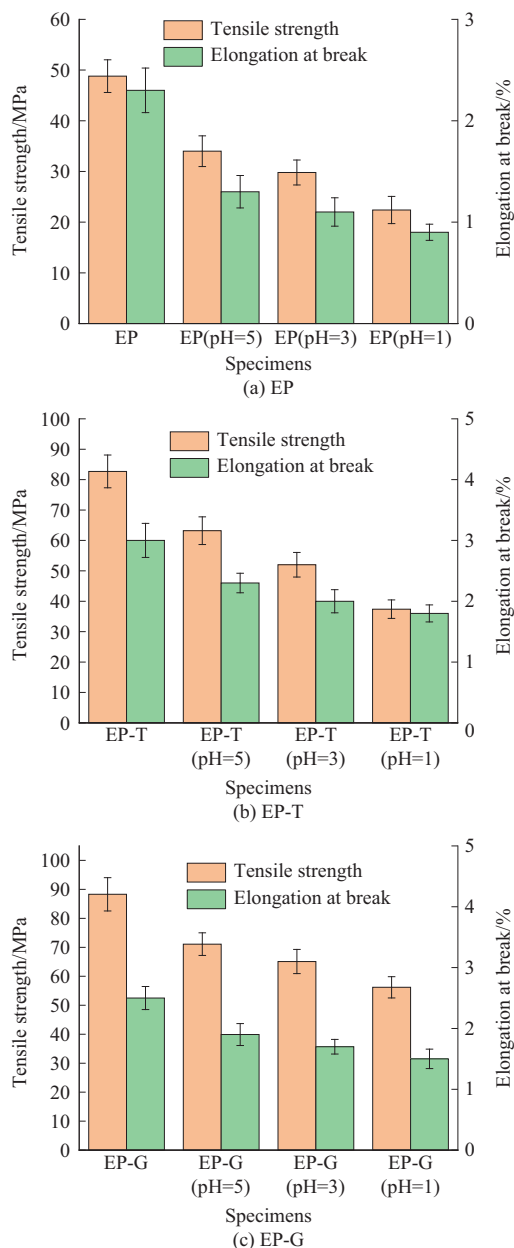


图3 不同种类环氧树脂拉伸试件的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of tensile test specimens of different types of epoxy resins

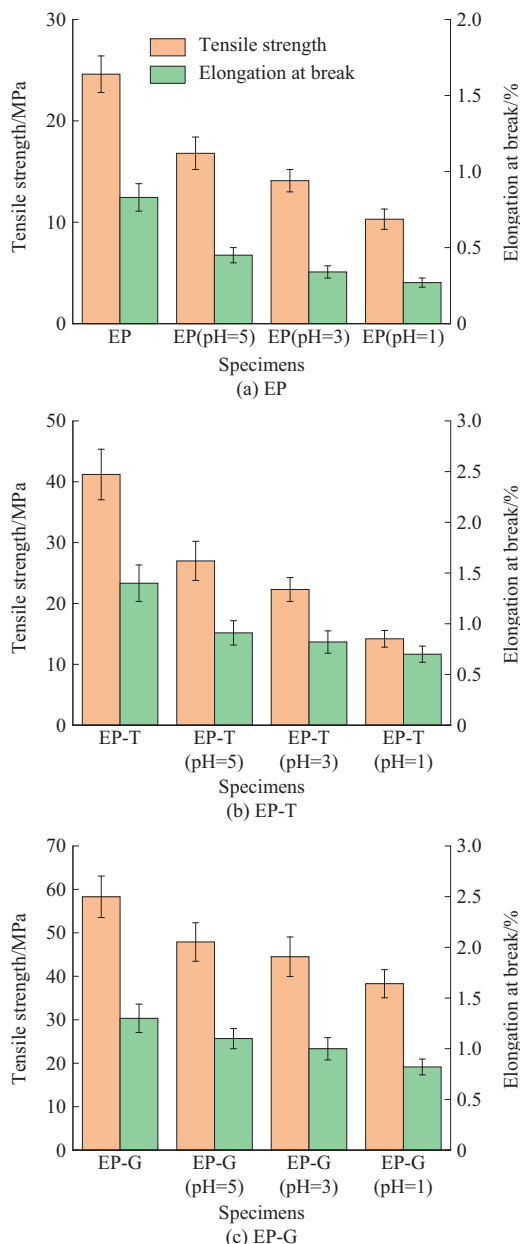


图4 不同种类环氧树脂SENT试件的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of SENT specimens made of different types of epoxy resins

图6所示。

拉伸试验中与未改性环氧树脂EP对照组相比,三种试件经酸处理后断裂伸长率均出现显著下降,其中EP的下降幅度最为显著。

随着环境pH值的降低,纳米TiO₂对环氧树脂抗拉强度的增幅呈现先升高后降低的波动趋势。增幅先升至峰值85.9%,随后逐步下降,在pH=1时降至66.9%。而玻璃纤维对环氧树脂抗拉强度的增幅随pH值降低呈持续上升趋势,在pH=1的极端酸性条件下,增幅达到150.4%。纳米TiO₂改性可显著

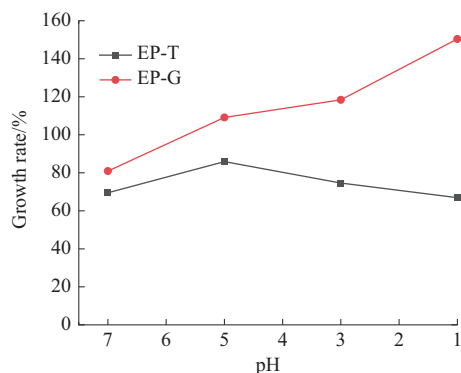


图5 不同pH环境下试件拉伸试验的强度增幅曲线

Fig. 5 Strength amplification curve of tensile test specimens under different pH environments

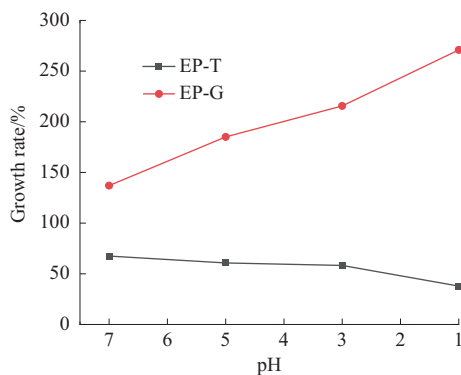


图6 不同pH环境下试件SENT实验的强度增幅曲线

Fig. 6 Strength amplification curve of SENT test specimens under different pH environments

提升环氧树脂基体的初始抗拉强度,但在强酸性环境中,其受腐蚀作用影响较为明显,力学性能呈现梯度衰减特征。玻璃纤维改性体系则展现出最优的抗拉强度提升效果,尽管酸性环境导致其力学性能出现突降,但即便经腐蚀作用后,其力学性能仍显著优于纳米TiO₂改性组及EP组试件。

SENT试验结果与拉伸试验呈现相似规律。与未处理对照组相比,三种试件经酸处理后断裂伸长率均发生显著下降,未改性EP的降幅依旧最大。

随着环境pH值降低,纳米TiO₂对环氧树脂抗拉强度的增幅呈持续递减趋势,在pH=1时降至37.9%;而玻璃纤维对环氧树脂抗拉强度的增幅则持续上升,在pH=1的强酸性环境下达到270.9%的峰值。

在无腐蚀的正常工况下,纳米粒子可通过诱导裂纹偏转机制实现基体增韧。然而,在强酸性环境与缺口协同作用下,纳米TiO₂对环氧树脂的增韧效应已显著弱化。相比之下,玻璃纤维通过纤维桥接与纤维拔出效应实现的改性机制,在强酸性环境及

缺口存在的复杂工况下仍能有效承担载荷、抑制裂纹扩展,其对环氧树脂的增韧效果显著优于纳米 TiO_2 改性体系。

3.2 DIC分析

选取未处理EP-G试件与经 $\text{pH}=1$ 酸性溶液浸泡后的EP-T试件,开展DIC应变测量结果的精度验证试验,以应变片实测应变作为真实应变值,两种方法的应变测量结果对比如图7所示。结果表明,在低应变区间内,DIC与应变片的测量相对误差较大;当应变值达到一定阈值后,二者的相对误差呈显著降低趋势,最终相对误差平均值稳定在5%左右。这表明在剔除低应变阶段的测量数据后,DIC可获得与真实应变高度吻合的测量结果。

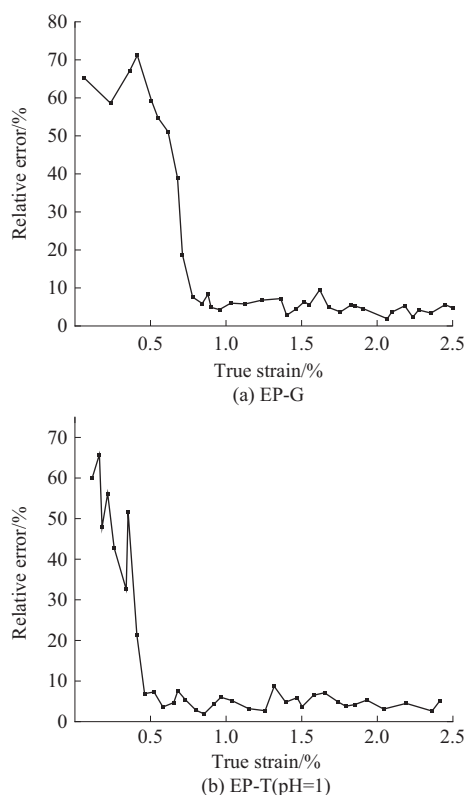


图7 DIC与应变片的测试结果对比

Fig. 7 Comparison of DIC and strain gauge measurements

EP组的应变云图如图8所示,各分图右侧色谱柱应变最大值为试件极限应变:未经处理EP试件极限应变为1.041%; $\text{pH}=5$ 酸性环境老化后显著降低至0.558%, $\text{pH}=3$ 时进一步降至0.469%, $\text{pH}=1$ 强酸性环境下达最低值0.448%。酸性环境腐蚀会显著削弱EP的极限变形能力,且腐蚀强度与变形能力衰减程度正相关。

未经处理的EP试件缺口尖端形成高应变区,沿

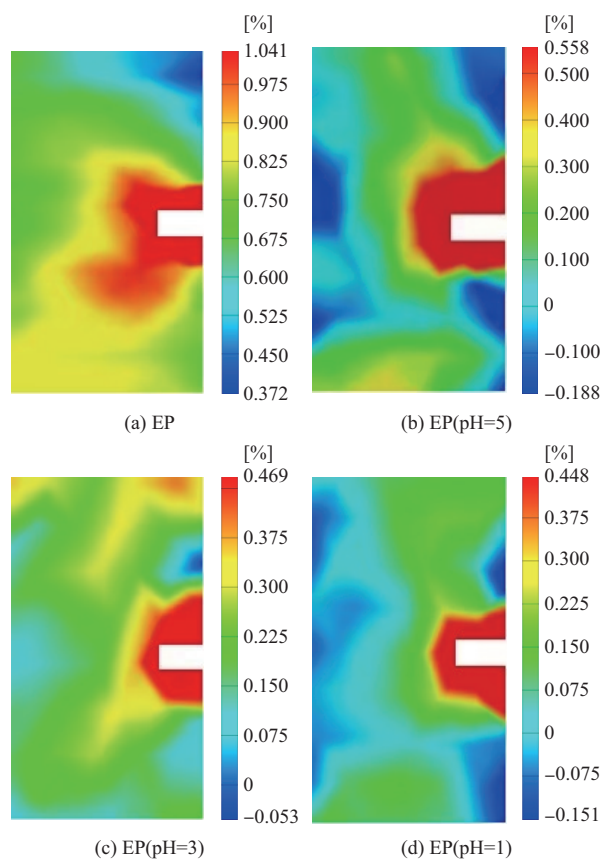


图8 不同EP试件的SENT实验应变云图

Fig. 8 Strain cloud maps of SENT experiments on different EP specimens

拉伸方向有显著扩展趋势,表明未老化EP基体分子链段运动性良好,可通过局部屈服和塑性变形耗散能量,延缓裂纹萌生与扩展。随着环境 pH 值降低,缺口尖端高应变区显著收缩,老化后EP难以产生有效塑性变形协调,易发生脆性断裂; $\text{pH}=1$ 环境下应变分布均匀性较正常环境大幅下降,可归因于强酸腐蚀使EP表面产生大量微缺陷,破坏了应变场连续性。

EP-T组的应变云图如图9所示,未处理EP-T极限应变达1.586%。相比纯EP的1.041%,纳米粒子的加入提高了基体的变形容限。 $\text{pH}=5$ 环境下极限应变降至1.114%, $\text{pH}=3$ 环境下极限应变维持在1.090%, $\text{pH}=1$ 环境下进一步降至1.000%。EP-T在同等环境下的最大应变均高于EP,这表明纳米粒子发挥了增韧作用,避免了材料发生像EP那样的脆断。

EP-T试件缺口尖端周围存在一个明显且狭长的高应变带,这表明纳米粒子通过“钉扎效应”使裂纹尖端的应变场向周围基体发散。基体在粒子的

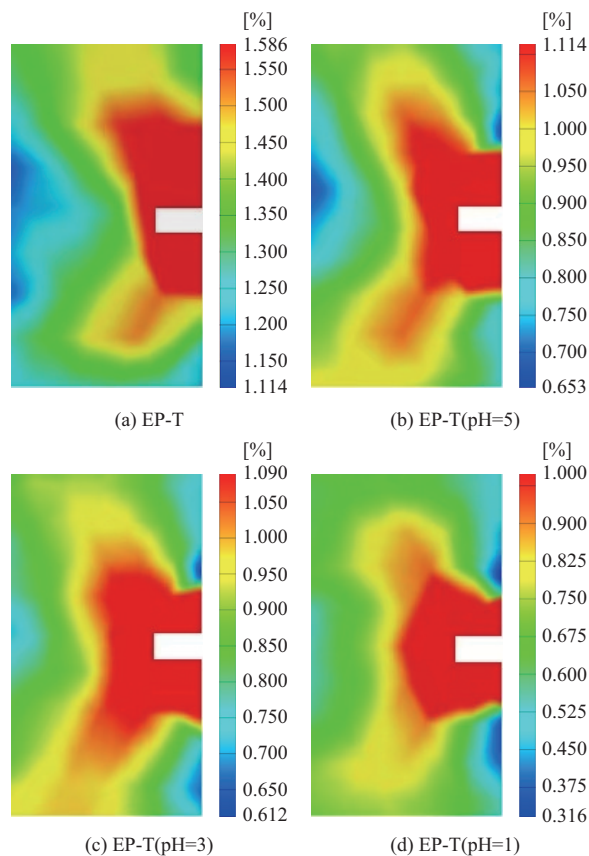


图9 不同EP-T试件的SENT实验应变云图

Fig. 9 Strain cloud maps of SENT experiments on different EP-T specimens

诱导下发生了屈服,耗散了能量。在pH=1的环境下,红色高应变区收缩,基本集中在缺口尖端处。

EP-G组的应变云图如图10所示,未处理EP-G极限应变高达2.019%,是所有实验组中的最高值,表明未处理的EP-G具有更优异的局部变形能力。pH=5环境时最大应变降至1.557%。pH=3时最大应变降至1.279%。pH=1环境时最大应变进一步降至1.163%。

EP-G的高应变区呈现出沿拉伸方向上下延伸的长条状分布特征,且覆盖面积相对较大。这体现了纤维桥联机制,当缺口处树脂基体萌生微裂纹并产生开裂趋势时,横跨裂纹面的玻璃纤维可有效承担载荷,将缺口尖端的高应力分散至远离缺口的基体区域,从而显著降低缺口尖端的应力集中系数,延缓裂纹的快速扩展与试样的早期脆性断裂。

3.3 FTIR 谱分析

取未经处理的EP、EP-T、EP-G与浸泡于pH=1酸溶液中的EP、EP-T、EP-G试件进行FTIR分析,测试结果如图11所示。图11中1 725.2 cm⁻¹处为羰基

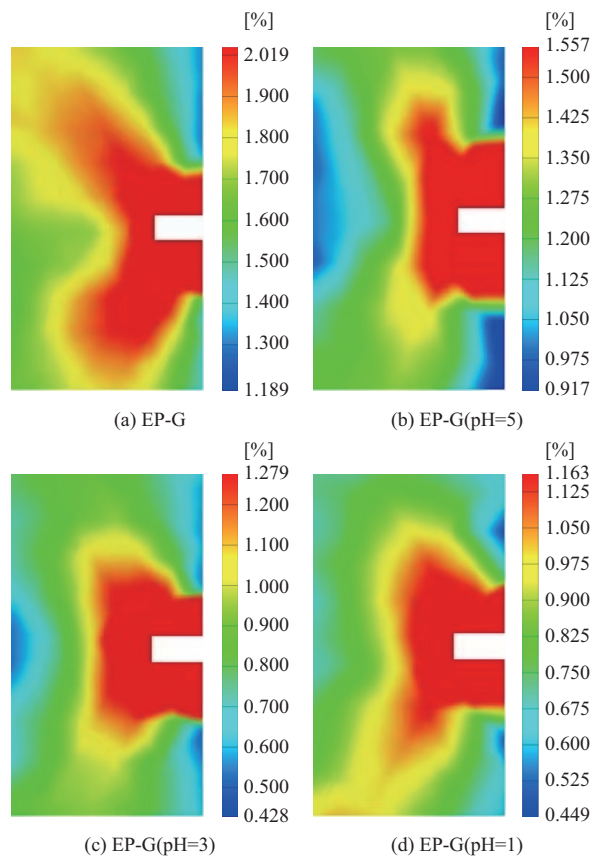


图10 不同EP-G试件的SENT实验应变云图

Fig. 10 Strain cloud maps of SENT experiments on different EP-G specimens

C=O的吸收峰,反映材料在酸性环境下氧化降解生成的羰基基团含量;1 258.4 cm⁻¹处为芳基醚的吸收峰,反映环氧树脂主链醚键的断裂程度。运用Origin软件完成红外光谱基线处理,然后对各试件的羰基峰面积与芳基醚峰面积进行定量计算,采用老化前后的峰面积之比表征材料的抗酸性老化性能。

在1 725.2 cm⁻¹处,相比于未经处理的情况,进行酸性老化后各试件的吸收峰均出现显著增强,EP

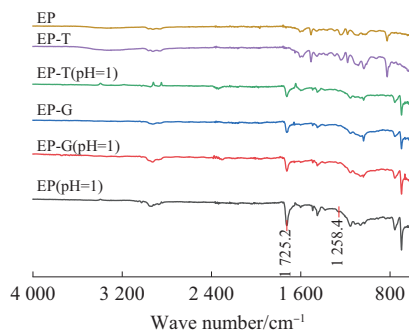


图11 不同种类试件的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of different types of specimens

的老化前后峰面积之比为16.2,EP-T的老化前后峰面积之比为7.6,EP-G的老化前后峰面积之比为1.8,EP-G变化程度最小,EP-T次之。证明酸引发了树脂的氧化降解;而纳米 TiO_2 与玻璃纤维的加入均能有效抑制树脂的氧化降解过程,且玻璃纤维的效果优于纳米 TiO_2 。

在 1258.4 cm^{-1} 处,相比于未经处理的试件,进行酸性老化后各试件的吸收峰均下降,EP的老化前后峰面积之比为0.16,EP-T的老化前后峰面积之比为0.29,EP-G的老化前后峰面积之比为0.78,EP-G(pH=1)的变化最小,表明酸破坏了树脂的交联网络,导致交联密度降低。而玻璃纤维的加入有效缓解了酸对交联网络的侵蚀。

3.4 SEM与EDS分析

取未经处理的EP、EP-T、EP-G与浸泡于pH=1酸溶液中的EP、EP-T、EP-G试件进行SEM与EDS观测。断口形貌如图12所示。

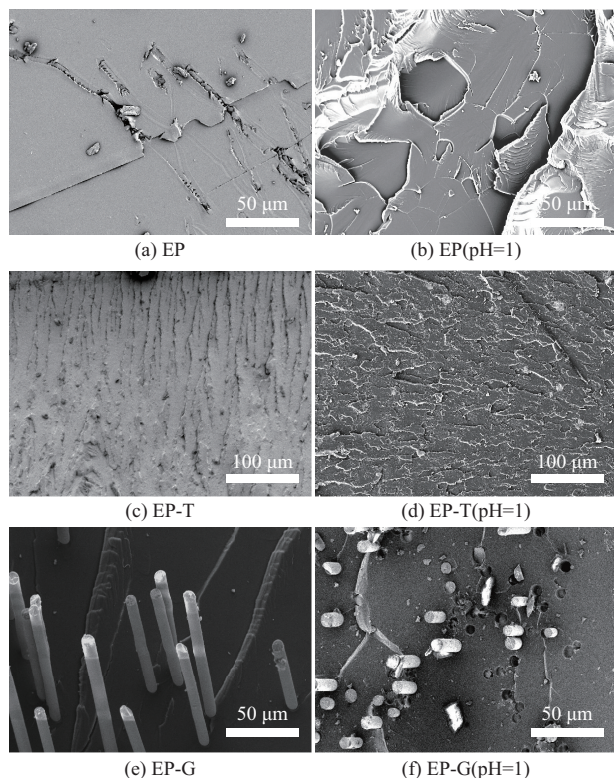


图12 不同种类试件的断面形貌图

Fig. 12 Sectional morphology diagrams of different types of specimens

如图12a所示,未经处理的EP试件断面呈现典型的镜面光滑特征,且伴随微弱河流状花样,该形貌特征表明材料的断裂模式为典型脆性断裂。

如图12b所示,经酸性溶液浸泡后,试件断面出现扇形撕裂纹理,而断口表面的微小凸起、孔洞,是

盐酸溶胀、侵蚀基体后形成的腐蚀缺陷,这些缺陷成为裂纹萌生与扩展的源头。

如图12c所示,未经处理的EP-T试件断面可见断面上的微孔洞,以及曲折的干河床状裂纹路径,同时 TiO_2 纳米颗粒均匀分散在基体中,在应力作用下,周围产生大量的应力集中点,进而诱发银纹状的微塑性变形区。这些微变形区在宏观上合并,使基体整体显得粗糙,并耗散能量^[20]。

如图12d所示,浸泡酸溶液后,试件呈现典型的沿晶断裂特征,断口表面的微小孔洞、疏松纹理是 TiO_2 与基体的界面结合被酸性介质破坏的痕迹,由于界面被腐蚀弱化,纳米 TiO_2 填料的增强效果减弱。

如图12e所示,未经处理的EP-G试件可见大量的纤维拔出以及因裂纹偏转而导致的撕裂状基体,这表明玻璃纤维对于环氧树脂的增韧机理是一个协同作用的结果:纤维桥接延缓了破坏,基体裂纹偏转与塑性变形、纤维拔出耗散了大量能量^[21]。

如图12f所示,浸泡酸溶液后,试件断面可见玻璃纤维与环氧树脂基体的界面脱黏产生的孔洞,部分纤维发生断裂,界面结合力下降,发生界面脱黏、纤维断裂与基体开裂的情况。

试件的EDS谱如图13所示。经过盐酸老化后,各试件表面的Cl元素含量均显著提升,表明酸性介质在材料表面富集。EP(pH=1)表面Cl元素含量为6.81%,EP-T(pH=1)表面Cl元素含量为1.14%,EP-G(pH=1)表面Cl元素含量为0.54%,改性填料阻隔了Cl元素的吸附与渗透,提高了环氧树脂的耐酸侵蚀能力。

4 结论

(1)拉伸试验结果表明,随着pH降低,纳米 TiO_2 对环氧树脂抗拉强度的提升幅度呈先升高后下降的变化趋势,pH=1环境下增幅为66.9%,而玻璃纤维对于环氧树脂抗拉强度的增幅呈持续升高趋势,最终在pH为1时达到150.4%。

(2)SENT试验结果表明,随着pH降低,纳米 TiO_2 对于环氧树脂抗拉强度的增幅呈持续降低趋势,最终在pH为1时降至37.9%,而玻璃纤维对于环氧树脂抗拉强度的增幅呈持续升高趋势,最终在pH为1时达到270.9%,在强酸性环境及缺口存在的复杂工况下纳米 TiO_2 的增韧效果已大幅弱化,而玻璃纤维依然能有效承担载荷,显著提升材料强度。

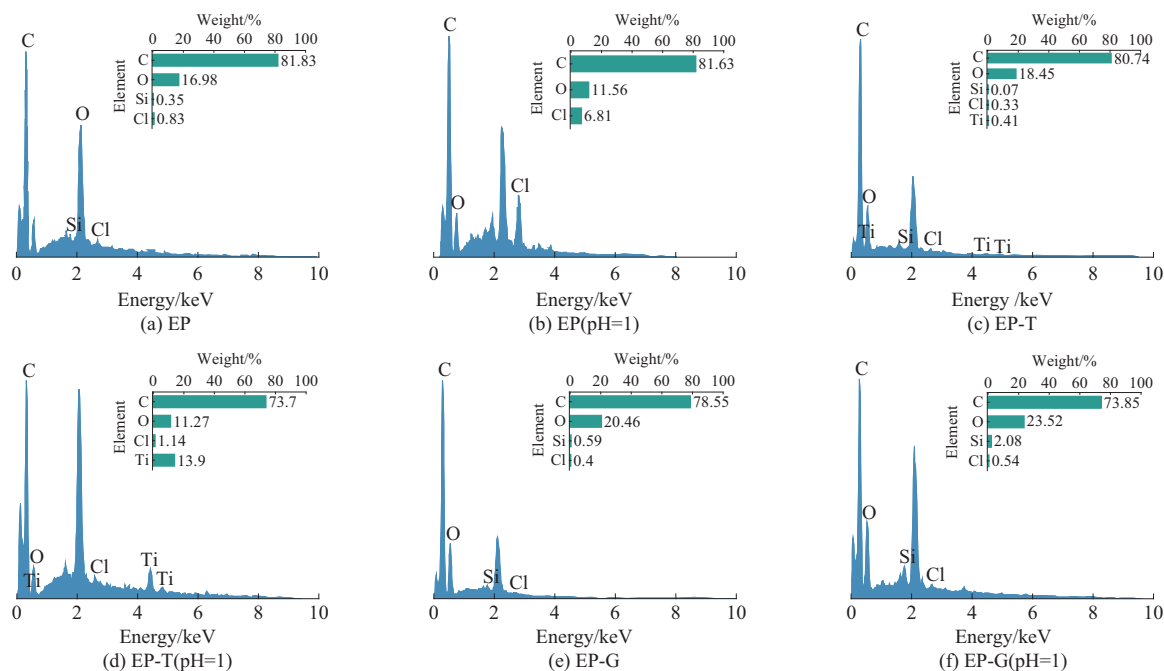


图13 不同种类试件的EDS谱图

Fig. 13 EDS spectrum diagrams of different types of specimens

(3)玻璃纤维与纳米 TiO_2 能有效缓解酸对于环氧树脂交联网络的侵蚀以及环氧树脂在酸性环境下的氧化降解,且玻璃纤维的改善效果优于纳米 TiO_2 ,玻璃纤维的载荷传递与裂纹桥接作用、纳米 TiO_2 与基体界面相互作用可实现缺口尖端高应变场的有效分散,提升复合材料的变形抗力,抑制裂纹尖端局部塑性变形集中及裂纹的萌生与扩展。

(4)本文研究通过多维度协同表征技术,揭示了环氧树脂及其改性复合材料在酸性环境下的失效机理与改性策略的有效性,为酸性环境服役环氧树脂复合材料的改性设计与寿命评估提供了试验依据与技术支持。但本文所开展的环境老化试验为单一极端环境模拟,未能模拟工程实际中温度变化、湿度波动协同作用的复杂场景,实际服役环境中,多因素协同作用可能会引发更复杂的老化行为,因此后续需拓展试验场景,开展多环境协同老化试验。

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. DOI: 10.1016/J. PMATSCI.2022.100977.
- [2] OROUJZADEH A R, NEMATOLLAHZADEH A, DABALEH A, et al. Fabrication of metal-organic gel (MOG) nanoparticles-enhanced epoxy coating as a pH-sensitive corrosion inhibitor under diverse environmental conditions[J]. Progress in Organic Coatings,

2025, 209. DOI:10.1016/J. PORGCOCAT.2025.109621.

- [3] 王彩华,薛海龙,余为,等.玻纤增强环氧树脂复合泡沫材料在酸碱腐蚀下的弯曲性能研究[J].机械强度,2018,40(2):312-318.
WANG Caihua, XUE Hailong, YU Wei, et al. Research on flexural properties of epoxy resin syntactic foam reinforced by glass fiber under acid and alkali corrosion[J]. Journal of Mechanical Strength, 2018, 40(2):312-318.
- [4] 张瑾,杨成瑞,李鹏,等.环氧树脂及其复合材料酸性盐雾老化机理及性能[J].工程塑料应用,2023,51(3):121-128.
ZHANG Jin, YANG Chengrui, LI Peng, et al. Acid salt spray aging mechanism and performance of epoxy resins and their composites [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3):121-128.
- [5] LI L Y, WANG J T, PENG T X. The influence of pH environments on the long-term durability of coir fiber-reinforced epoxy resin composites[J]. Sustainability, 2025, 17(1). DOI: 10.3390/SU17010364.
- [6] NARONGDEJ P, GOMEZ R, TSENG D, et al. Characterization of mechanical properties and surface wettability of epoxy resin/benzoxazine composites in a simulated acid rain environment[J]. Coatings, 2024, 14(10). DOI:10.3390/COATINGS14101279.
- [7] AKDERYA T, HORZUM N, BABA B O. Effect of acidic environment on absorptive, morphological, mechanical, structural, and thermal properties of glass-carbon/epoxy-based hybrid composites [J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31(2). DOI: 10.1007/S10965-023-03860-X.
- [8] 仇海,袁惠新,郭早阳.基于DIC系统的PE-HD力学性能[J].工程塑料应用,2017,45(3):41-44.

- QIU Hai, YUAN Huixin, GUO Zaoyang. Mechanical properties of PE-HD materials based on DIC system[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(3):41–44.
- [9] HASSAN G M, MACNISH C, DYSKIN A, et al. Digital image correlation with dynamic subset selection[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2016, 84:1–9.
- [10] 刘燕燕, 吴耀国, 刘凯, 等. 纳米二氧化钛的制备及其在环氧树脂改性中的应用[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(2):316–320.
- LIU Yanyan, WU Yaoguo, LIU Kai, et al. Preparation of nano-TiO₂ and its application in epoxy resin[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2011, 29(2):316–320.
- [11] 赵智奎, 戚栋明, 王龙飞, 等. 玻璃纤维界面改性及其复合材料力学性能的研究进展[J]. *纺织科学与工程学报*, 2023, 40(3):120–125, 138.
- ZHAO Zhikui, QI Dongming, WANG Longfei, et al. Research progress of glass fiber interface modification and mechanical properties of its composites[J]. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2023, 40(3):120–125, 138.
- [12] 王志强, 廖国胜, 廖宜顺, 等. 纳米 TiO₂ 对全水性环氧树脂防水涂料性能的影响[J/OL]. *广州化学*, 2026: 1–5[2026–02-02]. <https://doi.org/10.16560/j.cnki.gzhx.20252751>.
- WANG Zhiqiang, LIAO Guosheng, LIAO Yishun, et al. Effect of Nano TiO₂ on the Performance of Fully Waterborne Epoxy Resin Waterproof Coatings[J/OL]. *Guangzhou Chemistry*, 2026: 1–5 [2026–02-02]. <https://doi.org/10.16560/j.cnki.gzhx.20252751>.
- [13] 王启强, 彭龙贵. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能研究[J]. *化工时刊*, 2016, 30(7):4–7.
- WANG Qiqiang, PENG Longgui. Mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy resin composites[J]. *Chemical Industry Times*, 2016, 30(7):4–7.
- [14] 王琦, 檀琳琳, 王洁. 碳纤维环氧复合材料盐雾老化试验研究[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(5):39–42.
- WANG Qi, TAN Linlin, WANG Jie. On salt fog weathering of carbon fiber epoxy composite material[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2011, 8(5):39–42.
- [15] UMAPATHI G, NARASIMHULU K, GANESH A C. Investigation on the effect of silane treatment over glass fibers in high strength concrete[J]. *Innovative Infrastructure Solutions*, 2025, 10 (10). DOI:10.1007/S41062-025-02271-9.
- [16] HU B, HAN W Q, WANG Y M, et al. Study on the toughening of epoxy resin modified by multi-component fillers of carbon nanofibers/nano-silica/short carbon fibers[J]. *Polymer Composites*, 2025, 46(S2):S736–S752.
- [17] 刘雯雯, 王得志, 段琨煜, 等. 基于数字图像相关的 PMMA 有限宽板圆孔应力集中研究[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(5): 77–84, 101.
- LIU Wenwen, WANG Dezhi, DUAN Kunyu, et al. Research on stress concentration in circular holes under finite-width PMMA plate based on digital image correlation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(5):77–84, 101.
- [18] WANG Y W, OU B L, ZHU P, et al. High mechanical strength aluminum foam epoxy resin composite material with superhydrophobic, anticorrosive and wear-resistant surface[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29. DOI:10.1016/J. SURFIN.2022.101747.
- [19] 张国平, 范伟男, 杜钢, 等. 环氧树脂的湿热老化特性及寿命预测[J]. *高压电器*, 2025, 61(12):168–174.
- ZHANG Guoping, FAN Weinan, DU Gang, et al. Hygrothermal aging characteristics and life prediction of epoxy resin[J]. *High Voltage Apparatus*, 2025, 61(12):168–174.
- [20] TANG X, LUO W Q, YANG Y, et al. Improving the mechanical properties of oil well cement stones by incorporating nano TiO₂-modified waterborne epoxy resin[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2025, 22. DOI:10.1016/J. CSCM.2025. E04390.
- [21] CHO H J, OH S A, KIM I G. Traction-separation law for glass/epoxy composite laminates under mixed mode I/II loading condition considering the effects of fiber bridging[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2025, 136. DOI: 10.1016/J. TAFMEC.2024.104739.