

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.026

环氧类高分子材料海洋失效行为的研究现状

代佳佩,郝展辉,周文君,张智嘉,魏浩

(哈尔滨工程大学青岛创新发展基地,山东青岛 266001)

摘要:应用于海洋装备中的材料在服役过程中存在过早失效的问题,如力学性能急剧下降、吸水率增加、微裂纹等,探明材料在海洋苛刻环境下的失效机理可以从源头上提出解决方法。介绍了高分子材料的耐浅海和耐深海环境试验方法与相关标准;综述了环氧树脂重防腐涂料、固体浮力材料和环氧基纤维增强复合材料这3种环氧类高分子材料在浅海和深海环境下的失效规律与机理;最后对环氧类高分子材料海洋失效分析的未来研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词: 环氧树脂;海洋环境;加速老化试验;失效行为;腐蚀机理

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0187-08

Research status of marine failure behavior of epoxy polymer materials

DAI Jiapei, HAO Zhanhui, ZHOU Wenjun, ZHANG Zhijia, WEI Hao

(Harbin Engineering University, Qingdao Innovation and Development Base, Qingdao 266001, China)

Abstract : The materials used in marine equipment have the problems of premature failure in the course of service, such as sharp decline in mechanical properties, increase of water absorption, micro-cracks and so on. Finding out the failure mechanism of materials in harsh marine environments can address the proposing solutions of problem at its source. The test methods and related standards for the resistance of polymer materials to shallow sea and deep sea were introduced, and the failure rules and mechanisms of three kinds of epoxy polymer materials, such as epoxy resin heavy anticorrosive coatings, solid buoyancy materials and epoxy based fiber reinforced composites in shallow sea and deep sea environment were summarized. Finally, the future research direction and development trend of marine failure analysis of epoxy polymer materials were prospected.

Keywords : epoxy resin ; marine environment ; accelerated aging test ; failure behavior ; corrosion mechanism

我国海洋资源丰富,海洋总矿区达 $2.35 \times 10^5 \text{ km}^2$ ^[1],且主要分布在2 500 m内的海域,具有很深的发掘潜力。发展深海装备是海洋资源开发的前提和基础,保障其安全稳定服役尤为重要。目前海洋环境下使用的环氧(EP)类高分子材料主要有EP树脂重防腐涂料、固体浮力材料和EP基纤维增强复合材料。这些材料广泛应用于各种海洋装备,但海洋环境复杂苛刻,材料失效问题严重,如图1所示,复杂的深水压应力场对我国蛟龙号载人潜水器所用的固体浮力材料造成剪切型的损伤,即开裂方向沿浮力材料周向的损伤^[2],所以对EP类高分子材料在海洋环境下的失效研究刻不容缓。

用作深海固体浮力材料时,对EP类高分子材料抗压强度和密度提出苛刻的要求^[3-4],并且我国深海浮力材料研究



图1 蛟龙号浮力材料损伤^[2]

Fig. 1 Damage of buoyant material of Jiaolong^[2]

相比于国外起步较晚,与其他发达国家有较大差距。由于固体浮力材料的受力模式非常复杂,其破坏机理至今仍不明

基金项目: 国家自然科学基金项目(42406204)

通信作者: 张智嘉,博士,副教授,博士生导师,研究方向为抗菌高分子材料、防护涂层、弹性体材料等界面功能材料

收稿日期: 2025-12-07

引用格式: 代佳佩,郝展辉,周文君,等.环氧类高分子材料海洋失效行为的研究现状[J].工程塑料应用,2025,53(2):187-194.

DAI Jiapei, HAO Zhanhui, ZHOU Wenjun, et al. Research status of marine failure behavior of epoxy polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 187-194.

确^[5],目前海洋环境下EP树脂基高分子材料失效机理的研究多从吸水率的变化出发,得到水扩散规律。EP树脂基重防腐涂料在海洋环境中也得到了广泛的应用^[6],其力学性能优异,但需要在失效前及时更换,这需要充分解析EP涂料在海洋环境下失效机理从而准确预测其使用寿命。由于添加了增强相,EP基纤维增强复合材料在海洋环境下具有耐腐蚀等优异表现,但是其失效行为与固体浮力材料和EP树脂重防腐涂料略有不同。

因此,笔者首先列举了当前高分子材料常用的耐海洋环境试验方法及相应标准,然后整理了一些关于EP树脂基高分子材料分别在浅海和深海环境下的失效规律和机理的文献,最后总结了最近几年的研究进展,并提出了未来EP类高分子材料在海洋应用过程中可靠性提升的几个发展方向。

1 高分子材料的耐海洋环境试验方法

1.1 耐浅海环境试验方法

浅海环境EP树脂基高分子材料的失效主要与海洋大气环境有关,如紫外光照射、湿热环境等,长期暴露在这种环境下易出现光泽度变低、裂纹、腐蚀产物、力学性能降低等失效现象,一般由内因(材料的组成成分、分子链结构等变化)和外因(光、热、水及引起一系列的物理、化学变化)共同引起^[7-8]。当研究材料在浅海中的失效机理时,为总结准确的规律,选取恰当的研究方法极为重要。耐老化试验方法包括自然老化试验和人工加速老化试验^[7,9],耐浅海环境的研究中利用人工加速老化试验居多,如湿热老化、盐雾老化、冻融循环、紫外老化等,通过将材料暴露在人造光源和模拟环境下,研究材料的耐候性和使用寿命^[10]。然而,这些测试方案通常忽略大量的环境影响,这些影响可能会改变自然因素引起的材料失效机制,例如季节变化、微生物、臭氧、空气中的化学污染物和盐,导致经人工老化加速试验验证的高分子材料在暴露于真实使用环境后很快出现降解现象,包括变色、褪色、开裂、脆断等。这些退化可能会使工业设备和产品的使用寿命比预期短得多。下面将列举常用环境实验的参考标准及主要性能参考指标。常见的研究方法如下:

盐雾试验:模拟材料在海洋大气环境中因湿度、盐浓度、温度等因素加速材料腐蚀的情况^[7],目前现行的标准有GB/T 10125-2021和ASTM B117-2003^[11]等。

湿热老化试验:模拟试件在规定温度和湿度环境中放置后其外观、强度变化的试验^[7],目前参考的标准有GB/T 1740-2007和QJ 990.10-1986。

紫外试验:当前普遍使用的人工加速光老化试验使用的灯源主要有金属卤素灯、氙弧灯、荧光紫外灯等,并且一般按照灯源种类不同来分类^[12-14],紫外试验是其中最为常用的一种方法,已形成完备的标准,常见的国内外标准有GB/T 16422.3, ISO 4892.3^[15], ASTM G154, ASTM D4329, SAE J1960等;浅海环境下还常用氙弧灯作为试验光源,其国内外标准有GB/T 16422.2^[16], GB/T 2423.24, GJB 150.7, ISO 4892.2, ASTM G155, ASTM D2565, ASTM D4459, SAE

J1885等。

以上人工加速老化试验方法主要适用于单一老化因素,但真实复杂水工环境下材料老化往往是多种因素耦合作用的结果^[7],需要综合考虑。

浅海环境下,通常采用实海试验、加速试验系统与建立分析模型相结合的方法研究材料老化过程。Song等^[17]研究了EP涂层初始老化与典型海洋大气环境因素之间的相关性。在3个典型海洋大气环境西沙、舟山和青岛进行一年的曝光,并建立相关模型进行量化计算,发现环境因素会影响涂层的光氧老化和水解降解过程。其中太阳辐照度、相对湿度和润湿时间与涂层老化的相关性最高,均在0.8以上,对涂层老化的影响最大;风速和温度与涂层老化的相关性最小,均在0.6左右,对涂层老化的影响最小。实海试验虽然更贴切实际工况,但试验周期长、工况复杂、可重复性差,并且现在仍缺乏更全面的水工环境下防护修复材料自然老化试验方法^[7]。

1.2 耐深海环境试验方法

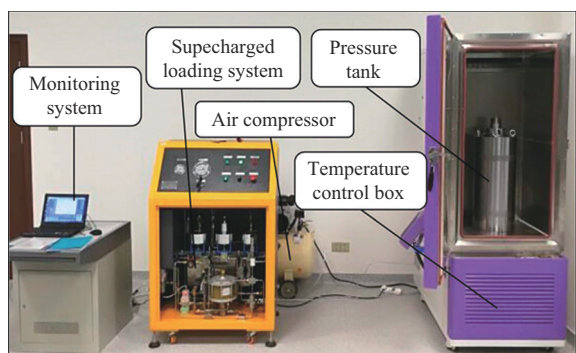
深海环境试验方法包括实海试验和实验室模拟试验,实海试验是指在真实的海洋环境中进行的各种测试和实验,这些试验可以涉及多个领域,包括军事、科学研究、工程技术等。但深海环境试验方法常用的是实验室模拟试验,已形成多种实验室评价手段,包括静水、交变、水流冲刷等,以下将着重介绍这些实验室评价手段。

1.2.1 静水压力环境试验

模拟深海静水压力环境试验指在静态液体介质中,对待测件施加恒定的压力,模拟海洋一定深度的静水压力。过程中控制环境温度和加载速率,将装置逐步加压至设定压力,并保压一定时间,然后取出试件做一系列性能测试(拉伸试验、压缩试验、吸水性测试、体积变化率测试、硬度测试等)。可进行多组不同静水压力作为对照,评价其失效情况以寻找规律(水扩散规律等)。Liu等^[18]研究了复合材料在海水和静水压力耦合作用下的力学性能,其中4组静水压力试验过程均以1 MPa/min分别从常压加压到1, 10, 30, 60 MPa,然后保压24 h,最后以1 MPa/min卸压,发现随着静水压力的增大,时效层板缺陷分布明显,缺陷尺寸和数量与静水压力呈正相关。静水压力是深海失效的重要影响因素,然而目前的研究主要以自来水或纯净水作为水介质,很难反映深海失效的真实情况。另外,目前还没有深海静水压力下材料失效研究的标准程序^[19]。

1.2.2 交变压力环境试验

海洋交变静水压力(AHP)指在静压试验装置静态液体介质中对待测件施加按照特定规律变化的压力,即可模拟服役设备在深海中上浮下潜的动态过程,然后取出试件做一系列性能测试(拉伸试验、压缩试验、吸水性测试、体积变化率测试、硬度测试等),评价其失效情况以寻找规律(水扩散规律等)。循环载荷加载设备一般采用如图2的200 MPa可控温等静压模拟试验装置,主要由监控系统、增压加载系统、空

图2 可控温度等静压试验装置^[20-21]Fig. 2 Isostatic pressure test device with controllable temperature^[20-21]

压机、压力罐和温控箱组成^[21]。Zhao等^[22]构建了一种双功能金属有机骨架(MOF),即铈-咪唑骨架(Ce-MI),并通过原位生长方法将CFs表面沉积,在交变静水压下浸泡168 h后,其中每个交变压力周期包括高压静水压力(20 MPa) 12 h和常压(0.1 MPa) 12 h,发现CF@Ce-MI/EP涂层表现出良好的抗渗和防腐性能。

1.2.3 水流冲刷试验

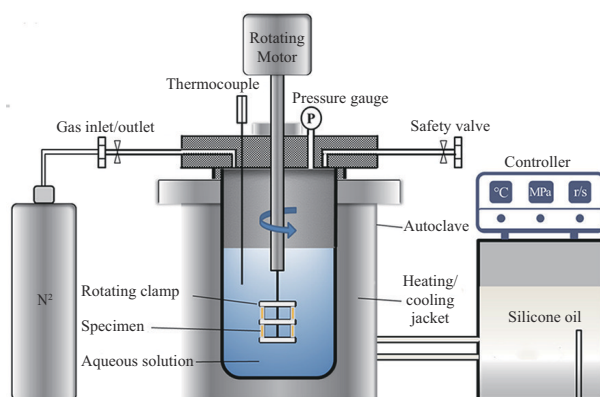
水流冲刷试验指模拟深海流体,以一定流速在自制装置中对待测件进行一定时间的冲刷试验,然后取出试件做一系列性能测试(拉伸试验、压缩试验、吸水性测试、体积变化率测试、硬度测试等),评价其失效情况以寻找规律(水扩散规律、磨损规律等)。Meng等^[23]采用自主研发的深海动力模拟装置研究了模拟深海流体压力(FP)环境下EP清漆涂层/钢系统的防腐性能,如图3a所示该装置主要由高压灭菌器、磁驱动旋转系统、加压系统和控制系统组成,加载试样的高压灭菌器和旋转夹紧组件示意图如图3b所示,采用双层结构旋转夹钳的设计,精确控制试样浸入过程中表面的线速度,可用于模拟实际流动条件下的具体流量,此工作流速设为3 m/s(试件周边流速)。

从上述可知,实验室评价手段高度依赖于设计的深海模拟装置,由此笔者所在团队自行设计了一套深海模拟装置(见图4),与一般的低压薄壁结构不同,高压深海压力环境模拟装置的主体耐压结构有两个主要特点:一是设计压力高,二是一般使用高强度材料中厚壁结构,可以研究多种因素(压力、温度、施压时间)影响下深海材料的失效规律,但目前仍存在不足:

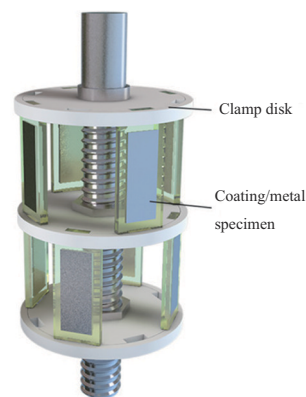
(1) 由于海水对设备腐蚀性过于严重,且未设计出有效的防腐措施,目前整套系统使用淡水进行压力试验。

(2) 还未设计出冲刷压力的压力罐,无法进行水流冲刷试验。

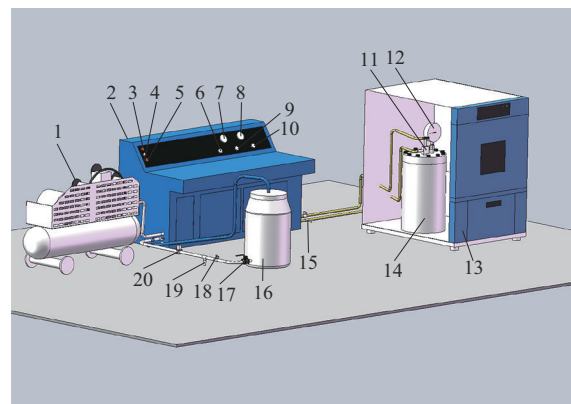
(3) 在深海压力试验中,试件体积变化会导致压力罐内液体容积变化,从而引起压力罐内压力改变,此过程会对测试结果产生一定影响,特别是压力罐整体体积越小,影响越大,本装置无法较好维持装置内压力恒定,李天^[24]研制了一套以伺服电机为驱动源的恒压控制系统,可以解决此难点,保证了测试的精确性。



(a) Schematic diagram of deep-sea power simulator



(b) Schematic diagram of rotary fixture assembly for loading specimens

图3 深海动力仿真原理^[23]Fig. 3 Deep-sea dynamic simulation principle^[23]

1—Feed pressure tank; 2—Computer; 3—Power indicator; 4—Power switch; 5—Sudden stop; 6—Drive pump air source control valve; 7—Air source pressure gauge; 8—High-pressure pressure gauge; 9—Drive pump gas source switch; 10—High pressure relief valve; 11—Solenoid valve; 12—Pressure gauge; 13—High and low temperature test box; 14—Pressure tank; 15—Sensor; 16—Bucket; 17—Manual valve; 18—Air control valve; 19—Filter; 20—High pressure booster pump

图4 深海静水压力模拟试验机示意图

Fig. 4 Schematic diagram of deep-sea hydrostatic pressure simulation test machine

2 EP涂层的海洋失效行为

应用于海洋环境的EP基高分子材料较多的是含玻璃鳞片填料EP基层层,也有蒙脱石等填料。Liu等^[25]研究了EP清漆涂层和EP玻璃鳞片涂层在常压(0.1 MPa)和高静水压(3.5 MPa)下的失效机理,发现3.5 MPa下的力学性能更为有利,但压力改变了电化学生行为,并通过加速吸水、增加扩散系数和改变扩散类型恶化了涂层的保护性,并且,由界面上的气泡和腐蚀产物引起的湿附着力丧失成为涂层失效的主要原因,从而成为控制涂层寿命的关键因素(失效过程如图5)。

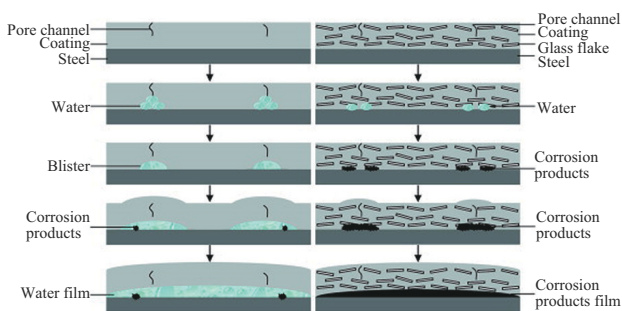


图5 高静水压力下涂层失效过程的横截面示意图

Fig. 5 Cross-sectional diagram of coating failure process under high hydrostatic pressure

EP类涂层海洋失效研究常用电化学阻抗谱(EIS)测试方法,可以自制三电极装置进行研究。Cheng等^[26]研究了在不同阴极保护(CP)电位下浸入含有硫酸盐还原菌(SRB)的海水中的EP玻璃鳞片涂层的失效行为,在CP或SRB单独作用下,涂层保持完整,但在CP与SRB的协同作用下,扩大了涂层表面的微观缺陷以及树脂与玻璃片之间的裂纹,所以两者存在协同效应,促进涂层失效,并且随着CP电势变得更负,涂层失效速度加快。Hollaender等^[27]基于阴极极化对有机涂层退化的影响,发展了一种加速循环电化学测试技术(AC-DC-AC法),该方法结合了电化学阻抗谱(EIS, AC)来表征涂层条件,阴极极化(DC)来加速涂层退化,第一阶段和第二阶段阴极极化参数不同的两阶段AC-DC-AC方法被用于有机涂层的快速评估,该方法能够模拟涂层在中性盐雾试验中的退化过程^[28-29]。Bi等^[30]制备了掺杂盐酸和植酸的聚苯胺(PANI)作为苯并三唑(BTA)缓蚀剂载体,通过电化学测试研究了含有0.6% PANI的EP涂层在3.5% NaCl溶液中的防腐性能,实验结果表明,负载BTA的PANI在EP涂层中表现出良好的防腐效果。Meng等^[31]对EP涂层/金属体系在交变静水压力(AHP)下进行电化学噪声(EN)测量,发现在AHP下,EN时间记录显示了钢表面有EP涂层后腐蚀状态的不同特征,一些特定的潜在尖峰应该是由压力变化的残余效应而不是腐蚀效应,采用模式识别(PR)程序建立了EN统计参数的评估模型,可以方便、准确地识别AHP下其他涂层的不同失效阶段。Wang等^[32]利用电化学阻抗谱(EIS)对具有不同负载和填料颗粒类型的粉末EP酚醛涂层系统进行了测试。在

氯化物浓度为2‰、pH=3.5、温度为60℃并用CO₂饱和的水性腐蚀环境中检查涂层的性能。还研究了在喷砂侵蚀影响下涂层的性能,提出了等效电路模型来研究涂层系统在腐蚀和侵蚀的协同作用下的降解机制,具有少量填料颗粒的涂层系统在测试环境中提供了最好的防腐保护,而具有增加填料颗粒量的系统提供了最好的耐腐蚀性。

通过添加改性或合成填料是提高EP类海洋防腐涂层耐海洋环境能力的重要手段。Meng等^[33]研究了EP树脂改性云母(MM)涂层在AHP下的失效行为,结果表明,MM填料与EP黏结剂之间形成化学键合界面,通过促进填料分散、减少涂层缺陷,显著提高涂层的致密性和力学性能。Cai等^[34]通过高温机械球磨将EP树脂直接接枝到云母粉表面,实现了EP树脂与云母之间常规情况下无法进行的化学反应。结果表明,这种改性云母填料的亲水性能发生了显著变化,云母的分散性及其与有机涂料的相容性也显著提高,改善了涂层的致密性和韧性,增强了其防腐性能。Chen等^[35]制备了一种由丝纤维素(SF)和Ti₃C₂T_x组成的杂化纳米填料(SF-Ti₃C₂T_x),该SF-Ti₃C₂T_x纳米片表面粗糙,与树脂基体具有良好的相容性,可以填补涂层的固有缺陷,即使在苛刻的高静水压力下,涂层/钢材的界面也没有受到破坏,涂层仍然保持了良好的附着强度(3.16 MPa,而纯EP树脂仅为0.88 MPa)。另外,增加涂层的交联密度和附着力也有利于提高其防腐能力。Liu等^[36]通过实验室模拟深海环境系统研究了涂层的交联密度和附着力对EP涂料防腐性能的影响,发现在模拟深海环境下,涂层防腐性能的劣化速度远远快于在常压海水中的劣化速度,但水分子通过EP涂层的扩散速度随着涂层交联密度和附着力的增加而降低。

3 固体浮力材料的海洋失效行为

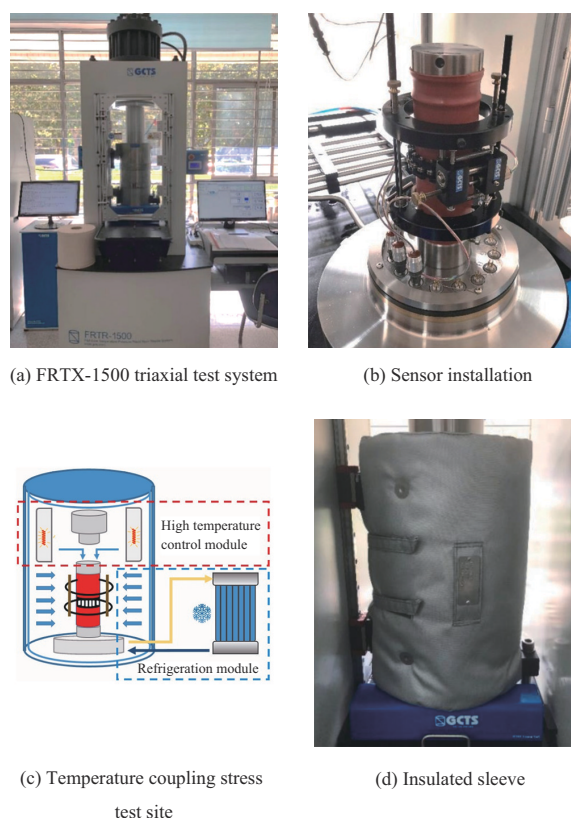
采用HGM填充EP树脂可制备出耐腐蚀、耐水、轻质、高比强度、高耐温性的固体浮力材料^[37-38],被广泛的应用到现代深潜技术中。随着应用的潜水深度增加,服役环境会愈加恶化,对固体浮力材料的密度、耐压以及耐海水腐蚀等性能提出了严苛的要求,因此,对固体浮力材料在深海中的失效研究具有重要意义。

HGM含量是影响固体浮力材料深海失效的重要因素。Qiao等^[39]研究了应用于深海领域的HGM(HGM)填充固体浮力材料(HGM质量分数为47%~57%)的弯曲性能,发现随着HGMs含量的增加,空隙量增加,而弯曲强度和弯曲模量降低,并通过扫描电子显微镜研究其断裂机理,结果表明固体浮力材料因裂纹延伸穿过微珠而失效。Ding等^[40]通过实验研究了固体浮力材料的吸水特性及其对HGM填充EP树脂固体浮力材料力学性能的影响,得到了不同填充率材料的吸水曲线。发现当填充率超过某一极限值时,材料的微孔相互连通,吸水速率迅速加快;填充率越大,材料吸水后强度损失越小;低填充率材料的弹性模量下降更为明显,因为EP树脂比中空玻璃微珠对水更敏感。在吸水前后存在三种失效模式,即微珠破碎、树脂失效和界面层脱黏,与充填率和吸水率

密切相关。Zhai等^[41]研究了HGM的6种不同质量填充率的EP树脂固体浮力材料的静液压性能,发现复合材料的抗静水压性能随填充率的增加而降低,即填充率越大,泊松比和弹性模量越小;当填充率较大时,材料呈现脆性和线形特征;当填充率较小时,材料具有弹性和非线性特征,到达屈服点后仍存在较大的塑性变形区。Zhai等^[42]对不同微珠质量填充率的HGM/EP复合材料进行了单轴压缩实验、压剪复合实验和单轴拉伸实验,基于实验数据,建立了不同微珠质量填充率的HGM/EP复合材料拉/压差异的失效准则。因此,设计固体浮力材料时应选择恰当的HGM填充率。为提高浮力材料强度,还可对HGM进行改性处理,如郑茹静等^[43]采用溶剂法改性玻璃微珠,即将偶联剂上的有机长链接在玻璃微珠上,发现改性后的玻璃微珠可以通过有机链段的相互缠结使得玻璃微珠和树脂的黏结力大大增加,因此复合材料的拉伸、冲击等性能得到改善。

固体浮力材料的吸水行为演变是影响材料失效的重要因素,影响固体浮力材料吸水率的因素可分为内因(如基体树脂、HGM、偶联剂等)和外因(如水压、温度等)^[44-45]。林守强等^[44]发现固体浮力材料表面积比也是影响吸水率的主要因素之一,即在相同水压环境和保压时间下,固体浮力材料的吸水率与其表面积成正比。Zhang等^[20]研究载人潜水器用HGM固体浮力材料在超高压环境下的损伤强度和吸水行为的演化特征,发现固体浮力材料的吸水特性受静水压力的影响,吸水特性随静水压力的增大呈指数增长。梁小杰等^[46]研究了110 MPa全方位静水压下浮力材料密度对其吸水性的影响,结果表明,随着浮力材料密度的降低,其吸水率升高。

浮力材料的强度取决于树脂基质的强度和韧性、基质与微珠之间的结合强度、中空微珠的强度以及组分的泊松比^[47],国内外学者通常采用单轴压缩试验、三轴压缩试验^[48]、高压环境模拟试验、全海深浮力材料极限破坏试验^[46]、数值模拟等方法来确定浮力材料在高压环境下的力学性能和耐压性能^[20],由于极限破坏压力是深海浮力材料的1个重要指标,可计算出浮力材料的安全系数(极限破坏压力与浮力材料应用水深处压力的比值)。三轴试验系统比传统单轴压缩试验更能模拟全海洋深度的环境,因为传统单轴压缩试验只能得到单一应力模式下材料的压缩行为,而三轴试验系统能模拟出浮力材料所受的复杂应力场环境,Zhai等^[49]设计了如图6所示的温度耦合应力实验装置,由独立控制的轴向执行器、围压增压器、孔压增压器、温度控制模块、数据采集和控制模块组成,其中轴向执行器、围压增压器和温控模块构成了复杂的应力温度耦合环境,探讨了不同温度(-5, 23, 50, 80 °C)和复杂应力场(单轴压缩、静水压压缩、静水压+轴向压缩)对HGM复合EP树脂泡沫材料力学行为的影响,分析HGM复合材料在高低温耦合复杂应力环境下的压缩行为,有效地表征深海环境中浮力材料结构的变形特征和破坏模式。Le Gall等^[19]开发了一种基于静水压力下浮力损失的新表征技术,通过测定体积模量和压碎压力值,对材料在静水

图6 三轴试验原理^[49]Fig. 6 Principle of triaxial test^[49]

压力下的行为进行了表征,新技术可以在模拟使用条件下研究材料的行为,而单轴压缩试验无法在模拟使用条件下研究材料,并且对于呈现复杂粘弹性行为的材料,试件的结构屈曲可能出现,从而干扰实验结果。

4 纤维增强复合材料的海洋失效行为

纤维增强树脂基复合材料(FRP)具备耐性好、耐化学腐蚀、轻质、比强度及比刚度高、加工成型方便等优点^[50-51],被广泛应用到海洋环境中。依据增强材料的不同主要可分为芳纶纤维增强树脂基复合材料(AFRP)^[52-53]、碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)^[54-56]和玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)^[47,57]三大类。Eslava-Hernández等^[58]制备了以EP树脂为基体,以玻璃纤维、碳纤维和混合纤维(芳纶与碳)为增强材料的复合材料,研究当芳纶纤维增强层复合材料受到沙粒侵蚀磨损时,盐水环境(人造海水)对物理和摩擦学性能的影响,样品在70 °C下进行海水加速老化过程1 122 h,采用海砂作为固体颗粒,在压力为 4.5×10^5 Pa、冲击速度为4.7 m/s、冲击角为90°的条件下模拟海洋结构部件的冲蚀磨损状况,发现与未老化的材料相比,老化的材料吸收了更多的冲击能量,导致材料损失更少,磨损轨迹的深度更小,为潮汐涡轮机叶片等海洋结构的设计和耐久性分析提供了理论分析基础。Hong等^[59]研究了拉挤EP和聚氨酯(PU)基CFRP板在水/海水浸泡和持续弯曲的综合影响下的长期性能,观察到持续弯曲会导致吸水率下降,并降低机械性能,与EP基CFRP相比,

虽然PU基CFRP的吸水率明显更高,但它们在机械性能方面表现出更好的长期性能。

Wang等^[60]通过湿热和盐雾条件下的人工加速实验,对EP树脂及其碳纤维复合材料的老化进行了同步研究,比较了两种老化模式,发现两种老化模式对树脂及其复合材料的性能具有本质相似的影响,此外,它们对EP树脂的化学结构和微观结构没有显著影响,主要在老化过程中观察到水的物理吸附。Cysne等^[61]研究老化对碳纤维-EP树脂复合材料样品在50℃水冷凝和80℃紫外辐射交替循环3个月的影响,发现材料内部的变化表现为力学测试后断裂试件的质量损失、纤维暴露、化学变化、裂纹密度增加和纤维屈曲。丁康康等^[62]研究了海洋大气环境下一种典型舰船用碳纤维增强树脂基复合材料的老化规律,在青岛、厦门和三亚海洋大气环境下开展0.5,1,1.5,2a的自然曝晒试验,发现碳纤维复合材料表层树脂发生老化降解,该过程主要源于酯基的水解,水解产物有多元醇类和多元羧酸类化合物等,这导致复合材料内部纤维外露,且随时间增加和纬度降低,CFRP表层树脂降解速度更快,表面厚度急剧减小。李玥等^[63]针对CFRP在海洋气候环境下的实际应用需求,研究了具有产品结构特征的海军军械实验室环及层压板试样在高温、高浓度盐雾(55℃,10% NaCl)条件下的盐雾腐蚀行为,发现其老化过程中水分子对树脂的溶胀与塑化作用、纤维-基体湿膨胀系数不匹配诱发的界面损伤作用及盐分/水分对树脂的腐蚀断链作用均可导致体系交联密度降低、界面脱黏及基体破碎,诱使材料力学及界面强度劣化。魏建辉等^[64]研究了在水浴吸湿后碳纤维增强乙烯基酯树脂复合材料在3种测试温度下(-30℃、室温和70℃)的力学性能演变,发现温度对CFRP面内剪切强度的影响大于湿热老化。王登霞等^[65]选取了碳纤维增强酚醛树脂复合材料(CF/S-157)与碳纤维增强EP树脂复合材料(CF/TDE-85),开展模拟海洋环境实验室盐雾老化、湿热老化和盐水浸泡环境长达9 600 h加速试验,发现3种老化方式对两种复合材料的老化影响顺序依次为70℃/95% RH 湿热>35℃盐雾>常温盐水浸泡,由此可知对EP树脂性能影响较严重的环境因素依次为温度、湿度、老化介质。

Antil等^[66]分析玻璃纤维和碳化硅增强EP复合材料的耐腐蚀性,遗传算法(GA)和Taguchi方法的比较结果表明,冲击角度和增强体尺寸是影响复合材料表面耐侵蚀性的主要因素。武金亮^[67]在4种湿热条件(50℃,70%;50℃,85%;60℃,70%;60℃,85%)下对GFRP和CFRP进行人工加速老化试验,研究2种材料在湿热老化过程中力学性能的变化并进行寿命预测,将Arrhenius模型和Eyring模型结合,推导出GFRP和CFRP的寿命预测公式,从而计算出2种材料在贮存规定湿热环境下的寿命分别是19.9年和21.1年。Kennedy等^[68]研究了海洋能设备结构用GFRP的疲劳性能,利用E-玻纤或E-CR玻纤对EP树脂或乙烯基酯基体各向同性样本进行增强,并使用适度加速老化技术浸泡老化长达两年半的时间,确认水分饱和度对EP树脂/E-玻纤复合材料的疲劳强度

具有不利的应力依赖性影响。他们进一步研究发现^[69],海水浸泡会改变桨距调节涡轮叶片和失速调节涡轮叶片的疲劳寿命,水饱和会使失速调节叶片的寿命减少约3年,桨距调节叶片的寿命减少约1~2年,这种进水的影响可以通过增加层压板厚度来补偿。李佳楠等^[70]通过调研发现国内外对FRP在湿热老化条件下微观结构变化的研究仅围绕氢键和范德华力而展开,没有形成统一的分析与评定方法,并且缺少微观老化机理与力学性能之间定量关系的研究。冯翌浩等^[71]通过调研发现对于FRP湿热老化行为的研究,大多数试验环境的选取为单一的湿、热或湿热共同作用,对湿热环境耦合疲劳等应力作用以及湿热-高温循环作用下复合材料老化的研究并不充分,但是多种条件耦合作用才更符合复合材料真实的服役环境。可以看出以上三类纤维增强树脂基复合材料各有优势,因此在实际不同的海洋应用工况下,应进行合理的挑选。

5 结语

当前EP类高分子材料在海洋环境下的失效研究主要集中在浅海环境下,且建立了一套完备的标准体系,在深海环境下失效研究较少,缺乏较为系统的研究方法和相关标准,例如缺乏一套功能齐全的深海模拟装置,仍需科研工作者进行大量的实践和讨论,从而提高深海环境下设备的可靠性提供数据和理论支撑。

未来海洋用EP类高分子材料主要有以下几个研究方向:

(1) 由于较为成熟的浅海防腐措施不再适宜于深海防护,急迫开发出有效的深海材料防腐措施。

(2) HGM/EP树脂固体浮力材料的各种单轴性能目前已被标准化为各种ASTM标准,但这种材料在纯静水压下的测试尚无标准化程序,相应的研究成果也很少,因此,这应该是进一步研究的方向。

(3) HGM对EP类固体浮力材料性能起关键作用,可以通过深挖HGM这一核心技术(微珠制备工艺、与EP基体的界面强度),从而在浮力材料密度与强度之间找寻适宜的平衡点。

(4) 为保障EP类高分子材料在高静水压及复杂海洋环境中的长期稳定性,在充分掌握其力学性能变化规律的基础上,可构建可靠的寿命预估模型,从而为海洋作业设备制定科学、高效的检查、维护策略。

参考文献

- [1] 王国荣,等.中国工程科学,2023,25(3):1-12.
WANG Guorong, et al. Strategic Study of CAE, 2023, 25(3):1-12.
- [2] 赵庆新,等.华中科技大学学报(自然科学版),2020,48(10):104-108.
ZHAO Qingxin, et al. Journal of Huazhong University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2020, 48(10):104-108.
- [3] KIM G T, et al. International Journal of Thermal Sciences, 2020. DOI:10.1016/j.ijthermalsci.2020.106364.

- [4] 孙雯悦,等. 厦门科技, 2024, 30(1):44–52.
SUN Wenyue, et al. Xiamen Science & Technology, 2024, 30(1): 44–52.
- [5] KARTAL M E, et al. Journal of Materials Science, 2017. DOI: 10.1007/s10853-017-1177-4.
- [6] 潘巍,等. 弹性体, 2020, 30(5):70–74.
PAN Wei, et al. China Elastomerics, 2020, 30(5):70–74.
- [7] 江璐,等. 材料保护, 2023, 56(9):142–153.
JIANG Lu, et al. Materials Protection, 2023, 56(9):142–153.
- [8] 刘世乡,等. 装备环境工程, 2023, 20(1):127–134.
LIU Shixiang, et al. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(1):127–134.
- [9] WANG R Y, et al. Materials, 2023. DOI:10.3390/ma16217013.
- [10] GUO K J, et al. Engineering Failure Analysis, 2024. DOI:10.1016/j.engfailanal.2024.108958.
- [11] LI S, et al. Journal of Bridge Engineering, 2014, 19(7). DOI: 10.1061/(asce)be.1943-5592.0000598.
- [12] LIU C K, et al. Coatings, 2021. DOI:10.3390/coatings11111283.
- [13] LU Q, et al. Journal of Electronic Materials, 2021. DOI:10.1007/s11664-021-08864-1.
- [14] YUANBEI L I, et al. Case Studies in Construction Materials, 2024. DOI:10.1016/j.cscm.2024.e02905.
- [15] LUO Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(30). DOI:10.1002/app.46509.
- [16] 付莉红,等. 山东化工, 2021, 50(2):108–110.
FU Lihong, et al. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(2): 108–110.
- [17] SONG D D, et al. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2023. DOI:10.1108/acmm-09-2023-2894.
- [18] LIU Y, et al. Composites Science and Technology, 2023. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110193.
- [19] LE GALL M, et al. Polymer Testing, 2014, 39:36–44.
- [20] ZHANG H, et al. Advances in Materials Science and Engineering, 2022. DOI:10.1155/2022/6806153.
- [21] 张海龙,等. 复合材料科学与工程, 2023(8):72–77.
ZHANG Hailong, et al. Composites Science and Engineering, 2023(8):72–77.
- [22] ZHAO Q Y, et al. Carbon, 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118374.
- [23] MENG F, et al. Progress in Organic Coatings, 2021. DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106449.
- [24] 李天. 深海压力环境模拟试验装置及其恒压控制系统研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
LI Tian. Research on the deep-sea pressure environmental simulation test device and its constant pressure control system[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013.
- [25] LIU Y, et al. Corrosion Science, 2013. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.04.012.
- [26] CHENG X, et al. International Biodeterioration & Biodegradation, 2023. DOI:10.1016/j.ibiod.2023.105601.
- [27] HOLLAENDER J, et al. Food Additives and Contaminants, 1997. DOI:10.1080/02652039709374574.
- [28] DA SILVA LOPES T, et al. Progress in Organic Coatings, 2020, 138. DOI:10.1016/j.porgcoat.2019.105365.
- [29] SHEN Y, et al. Coatings, 2023. DOI:10.3390/coatings13111843.
- [30] BI J, et al. Coatings, 2024. DOI:10.3390/coatings14040456.
- [31] MENG F, et al. Progress in Organic Coatings, 2017. DOI:10.1016/j.porgcoat.2016.11.025.
- [32] WANG D, et al. Progress in Organic Coatings, 2018. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.04.026.
- [33] MENG F, et al. Corrosion Science, 2015. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.011.
- [34] CAI Y, et al. Polymers, 2021. DOI:10.3390/polym13030378.
- [35] CHEN J, et al. Chemical Engineering Journal, 2021. DOI:10.1016/j.ccej.2021.130195.
- [36] LIU B, et al. Progress in Organic Coatings, 2013. DOI:10.1016/j.porgcoat.2013.05.022.
- [37] YU S, et al. Polymers, 2019. DOI:10.3390/polym11071137.
- [38] WANG X, et al. Composites Communications, 2024. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101885.
- [39] QIAO Y, et al. Pigment & Resin Technology, 2016. DOI:10.1108/prt-09-2015-0097.
- [40] DING Y, et al. China Ocean Engineering, 2023. DOI: 10.1007/s13344-023-0073-8.
- [41] ZHAI G, et al. Polymer Composites, 2020. DOI: 10.1002/pc.25797.
- [42] ZHAI G J, et al. Engineering Failure Analysis, 2023. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2023.107270.
- [43] 郑茹静. 环氧树脂基轻质浮力材料的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
ZHENG Rujing. Preparation and properties of epoxy-based light-weight buoyant material[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019.
- [44] 林守强,等. 复合材料科学与工程, 2023, (10):32–36.
LIN Shouqiang, et al. Composites Science and Engineering, 2023, (10):32–36.
- [45] 王鹏. 空心玻璃微珠表面改性对固体浮力材料性能影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
WANG Peng. The influence of HGM surface modification on solid buoyancy material[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [46] 梁小杰,等. 热固性树脂, 2016, 31(5):38–41.
LIANG Xiaojie, et al. Thermosetting Resin, 2016, 31(5):38–41.
- [47] 李乐,等. 材料导报, 2012, 26(17):66–69.
LI Le, et al. Materials Reports, 2012, 26(17):66–69.
- [48] GAO Y, et al. European Journal of Mechanics -A/Solids, 2024. DOI:10.1016/j.euromechsol.2024.105256.
- [49] ZHAI G J, et al. Polymer Testing, 2022. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107745.
- [50] 刘勇,等. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2024, 38(1):27–35.
LIU Yong, et al. Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2024, 38(1):27–35.
- [51] LIU Y, et al. Composite Structures, 2024. DOI:10.1016/j.comp

- struct.2024.117903.
- [52] LIU Z Y, et al. *Materials Today Communications*, 2022. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103376.
- [53] WU Y Q, et al. *Nanotechnology Reviews*, 2019. DOI: 10.1515/ntrev-2019-0043.
- [54] BISWAS P K, et al. *Frontiers in Materials*, 2022. DOI: 10.3389/fmats.2022.1089996.
- [55] HAN P, et al. *Nanomaterials*, 2022. DOI: 10.3390/nano12162778.
- [56] 齐肖. 碳纤维增强环氧树脂基复合材料的耐湿热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- QI Xiao. Study on hygrothermal resistance of carbon fiber reinforced epoxy resin composite materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [57] TARUN N, et al. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2020. DOI: 10.1080/10408436.2020.1777934.
- [58] ESLAVA-HERNÁNDEZ A, et al. *Journal of Composite Materials*, 2024. DOI: 10.1177/00219983241236206.
- [59] HONG B, et al. *Polymers*, 2017. DOI: 10.3390/polym9110603.
- [60] WANG B M, et al. *Polymers*, 2023. DOI: 10.3390/polym15030725.
- [61] CYSNE B A P, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2017. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.004.
- [62] 丁康康, 等. 装备环境工程, 2024, 21(7): 45–52.
- DING Kangkang, et al. *Equipment Environmental Engineering*, 2024, 21(7): 45–52.
- [63] 李玥, 等. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(5): 91–97.
- LI Yue, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(5): 91–97.
- [64] 魏建辉, 等. 复合材料学报, 2023, 40(6): 3 279–3 290.
- WEI Jianhui, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(6): 3 279–3 290.
- [65] 王登霞, 等. 复合材料学报, 2022, 39(3): 1 353–1 362.
- WANG Dengxia, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1 353–1 362.
- [66] ANTIL Parvesh, et al. *Materials Research Express*, 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab34b4.
- [67] 武金亮. 纤维增强树脂复合材料湿热老化行为试验及寿命预测[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2023.
- WU Jinliang. Experiment and life prediction of moist thermal aging behavior of fiber-reinforced resin composites[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2023.
- [68] KENNEDY C R, et al. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2016. DOI: 10.1007/s40735-016-0038-z.
- [69] KENNEDY C R, et al. *Renewable Energy*, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2018.01.085.
- [70] 李佳楠, 等. 化工新型材料, 2024, 52(1): 1–7.
- LI Jianan, et al. *New Chemical Materials*, 2024, 52(1): 1–7.
- [71] 冯翌浩, 等. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2022, 36(1): 41–52, 85.
- FENG Yihao, et al. *Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences)*, 2022, 36(1): 41–52, 85.