

• 研究论文 •

温度和应变速率对茂金属聚乙烯薄膜拉伸断裂统计行为的影响

廖 涛* 张艺怀 门永锋

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子科学与技术全国重点实验室 长春 130022)

摘要: 本研究探究了茂金属聚乙烯薄膜的断裂统计行为。结果表明,力学参数随拉伸温度增加而更加集中,这是因为高温下的退火作用使得微观结构更加均匀。模量和屈服应力的离散程度随应变速率提高而增大,源于结晶结构的差异在高速率下被放大。然而,高应变速率下分子链无法充分松弛以释放应力,局部的应力集中效应更为明显,使得断裂相关参数的分布更窄。在统计模型适用性方面,力学参数基本符合高斯分布,Weibull 分布未必适用于模量和屈服应力,却能有效描述断裂相关的参数。Weibull 函数能有效描述韧性断裂行为,暗示韧性断裂在某种程度上亦遵循“最弱连接理论”,即最终断裂由最强缺陷主导。

关键词: 茂金属聚乙烯薄膜; 拉伸温度; 应变速率; 高斯分布; Weibull 分布

Effect of Temperature and Strain Rate on the Statistical Tensile Fracture Behavior of Metallocene Polyethylene Films

LIAO Tao*, ZHANG Yi-huai, MEN Yong-feng

(State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: This study investigates the statistical fracture behavior of metallocene polyethylene films. The results indicate that mechanical parameters become more concentrated with increasing stretching temperature, due to enhanced microstructural uniformity from the annealing effect. In contrast, the dispersion of modulus and yield stress widens with increasing strain rate due to amplified crystalline differences at high strain rates. However, at high strain rates, molecular chains cannot fully relax, causing pronounced local stress concentration, which narrows the distribution of fracture-related parameters. Regarding statistical models, mechanical parameters approximately follow a Gaussian distribution. While the Weibull distribution may not suit for modulus and yield stress, it can effectively describe fracture-related parameters. The Weibull function effectively describes ductile fracture behavior, implying that, to some extent, ductile fracture also follows the “weakest-link theory”, *i.e.*, the final fracture is governed by the most severe defect.

Keywords: Metallocene polyethylene film; Tensile temperature; Strain rate; Gaussian distribution; Weibull distribution

引用: 廖涛, 张艺怀, 门永锋. 温度和应变速率对茂金属聚乙烯薄膜拉伸断裂统计行为的影响. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.197

Citation: Liao, T.; Zhang, Y. H.; Men, Y. F. Effect of temperature and strain rate on the statistical tensile fracture behavior of metallocene polyethylene films. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.197

高分子结构与性能专题; 2026-04-17 收稿, 2026-05-20 录用

* 通信联系人: 廖涛, E-mail: tliao@ciac.ac.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.197

茂金属聚乙烯(mPE)是一种能够实现微观结构精确调控的新型聚乙烯材料,其通过调节主链中结晶区与非晶区的比例以及侧链的支化密度,能兼具高结晶度和高柔韧性^[1]。与传统聚乙烯相比,mPE在微观结构和宏观性能上均表现出显著差异。

在微观结构方面,示差扫描量热仪和广角X射线衍射等实验结果表明,mPE晶体的晶胞尺寸更小,晶体密度更高,晶粒尺寸更大^[2]。这种高度规整的微观排列赋予了其更为优异的宏观性能。在力学性能方面,得益于茂金属催化剂对分子结构的精确控制,mPE的分子量分布通常较窄,其拉伸强度和抗冲击性能均显著优于传统聚乙烯^[3,4]。从分子层面来看,窄分子量分布使mPE分子链长度相对均一,分子链间的相互作用更为均匀。当材料受到外力拉伸时,各分子链能够协同承载应力,有效避免了局部应力集中引发的断裂现象,从而赋予mPE更为出色的抗冲击性能,提升材料的整体抗冲击能力与使用可靠性。

薄膜是mPE重要的应用形式之一。由mPE制备的薄膜具有透明性好、雾度低、起始热封温度低、耐穿刺性强以及减重效果明显等优势,广泛应用于食品包装、重包装、农业覆盖材料等领域^[5]。考虑到材料的服役环境复杂多变(如不同温度和加载速率),系统研究mPE薄膜在不同拉伸条件下的力学响应,不仅有助于揭示其形变与断裂机制,更能为材料结构优化、选材策略制定及服役性能预测提供理论支持。

在力学测试中,断裂特征参数往往具有离散性。为获取更为准确的信息,需引入统计方法。统计数据对于指导设计高可靠性、长寿命的材料具有决定性作用^[6,7]。研究表明,材料的断裂特征参数往往遵循特定的统计规律,不同断裂模式(脆性断裂与韧性断裂)对应的统计分布规律也各不相同。根据中心极限定理,韧性材料的断裂特征参数符合高斯分布^[6,8-12];而脆性断裂过程遵循“最弱连接理论”,据此导出的断裂特征参数分布符合Weibull分布^[13]。后者在陶瓷、纤维、复合物等脆性材料的断裂统计行为已得到证实^[14-20]。然而,Weibull分布与Gaussian分布的适用性并非绝对。例如,Weibull函数可有效分析聚苯醚(PPO)材料韧性断裂的分布行为^[21],而Gaussian函数也可有效分析尼龙-6纤维材料脆性断裂的分布行

为^[22]。因此,对韧性和脆性断裂可以综合使用2种分布,判断哪种模型更为有效,以便全面地理解材料的断裂行为。关于传统聚乙烯制品的断裂统计行为,已有部分研究报道^[23-25]。相比之下,mPE薄膜的统计断裂研究则相对较少。因此,深入研究mPE薄膜的统计断裂行为,不仅有助于阐明其力学性能特征,也能为其实际应用和服役可靠性提供理论指导。

基于此,本研究通过大量拉伸测试,系统探究mPE薄膜在不同拉伸温度和应变速率下的力学响应及其断裂统计行为,进一步揭示其断裂机理,为高性能茂金属聚烯烃材料的工业应用提供科学依据与设计策略。

1 实验部分

1.1 材料

茂金属中密度聚乙烯(mMDPE)薄膜样品由中石油大庆石化分公司提供,牌号为MPEF1810,数均分子量 $M_n = 1.78 \times 10^5$ g/mol,重均分子量 $M_w = 5.23 \times 10^5$ g/mol。薄膜的吹胀比约为2.5~3.0,模口直径大于12 cm,加工温度180~190 °C,牵引速度14~15 m/min,薄膜厚度为30 μm。

1.2 力学性能测试

采用高低温快速拉伸仪(蒲亮科技,安徽合肥)对薄膜进行单轴拉伸,通过上下2根卷动的金属辊,可获得恒定应变速率下的应力应变曲线。样品宽1 cm,长4.5 cm。

2 结果与讨论

2.1 拉伸温度对力学性能的影响

在 1 s^{-1} 的恒定应变速率下,分别于0、25和50 °C的3个温度条件下对样品开展大量拉伸实验。每一实验条件均重复约100次,以确保统计结果的可靠性。

不同拉伸温度下的工程应力-应变曲线如图1所示。整体来看,随着拉伸温度的升高,样品的屈服强度和断裂强度呈下降趋势,而断裂伸长率则逐渐增加。其次,断裂伸长率表现出一定的离散性,并且随着温度升高,其分布趋于集中。此外,0 °C下部分拉伸曲线在屈服后呈现明显的应力下降阶段,而25和50 °C的曲线则迅速进入应力硬化阶段,应力持续上升。这一差异可归因于分子链活动能力随温度升高而增强:在较高温

度下,材料延展性提升,整个网络结构协同承载外加应力,从而表现为应力的持续增长。而0℃的低温条件限制了分子链的运动能力。当样品发生

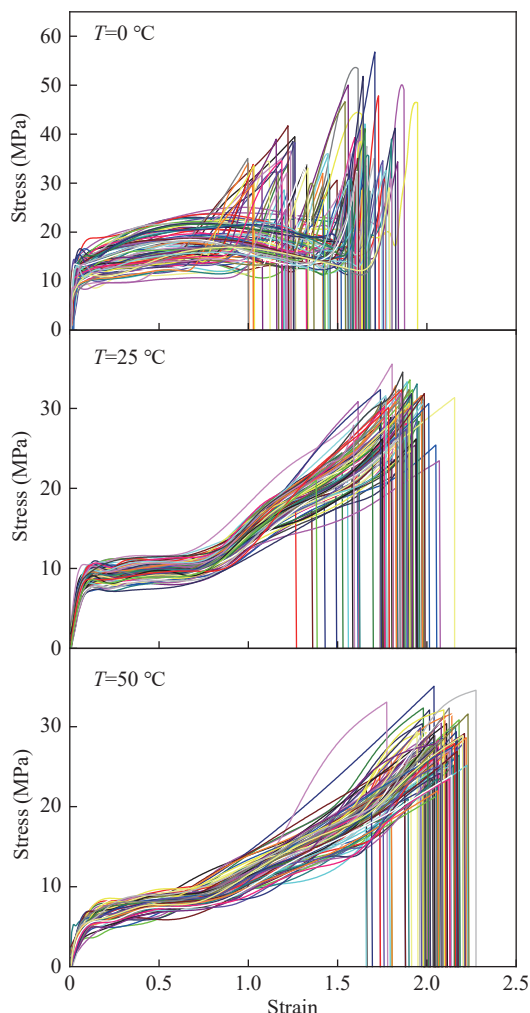


图1 不同拉伸温度下的大量工程应力-应变曲线

Figure 1 A large number of engineering stress-strain curves measured at various tensile temperatures

颈缩时,颈缩区域难以快速扩展至整个样品,样品所能承受的载荷相应减小。随着拉伸过程持续,颈缩逐渐扩展至整个样品后,应力硬化机制开始主导,体系承受的应力迅速上升直至断裂。

基于上述应力-应变曲线,进一步提取了模量、屈服应力、断裂强度、断裂伸长率及断裂韧性(即应力-应变曲线下的面积)等力学参数,并统计了它们的平均值及标准偏差,结果汇总于表1。

首先分析力学参数的平均值随拉伸温度变化的趋势。模量、屈服应力和断裂强度随拉伸温度升高而降低,而断裂伸长率和断裂韧性则呈相反趋势。这一现象可归因于温度升高对聚乙烯分子链运动行为的影响。随着温度上升,分子链的自由体积与运动性增加,导致材料刚度下降,模量降低^[26,27]。同时,高温增强了分子链段的运动能力与自由体积,使链段更易发生滑移和解缠结,进而降低材料抵抗变形与断裂所需的临界应力,表现为屈服应力与断裂强度的减小^[26]。就断裂伸长和断裂韧性而言,温度升高使材料变软,聚乙烯的分子链活动能力也增强,材料能够承受更大的变形,因此断裂伸长率随之提高^[26]。同时,样品在断裂前能够经历更大的塑性变形,吸收更多的能量,其断裂韧性也随拉伸温度升高而提高^[26,27]。

接下来分析标准偏差的变化趋势。所有参数的标准偏差随拉伸温度增加而变窄,表明数据分布在高温下更加集中,这是因为在较高温度下拉伸时,由于退火效应,样品内部的微观缺陷(如残余应力、微裂纹等)被弱化,缺陷变得更少,缺陷尺寸分布更加均匀,同时高温下链段的黏弹性响应更快,能够更均匀地分担外加载荷,从而使最终的宏观断裂行为表现出更高的集中性^[28]。

表1 不同温度下参数的统计平均值 $\bar{\mu}$ 和标准偏差 s ,及高斯函数拟合得到的峰值 $\bar{X}$ 和分布宽度 Δ

Table 1 Statistical mean values $\bar{\mu}$ and standard deviations s of mechanical parameters at different stretching temperatures, along with the peak values $\bar{X}$ and distribution widths Δ obtained from Gaussian function fitting

Parameter type	Parameter	Modulus (MPa)		Yield stress (MPa)		Fracture strength (MPa)		Elongation at break (%)		Fracture toughness (J/cm ³)	
	Temperature (°C)	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s
Statistic	0	226.4	109.1	13.3	1.8	34.1	6.7	147.5	24.2	25.4	6.4
	25	135.8	58.3	9.5	0.9	28.0	3.8	180.0	17.1	26.7	4.4
	50	79.6	21.9	6.5	0.8	27.0	3.4	203.3	13.4	26.8	4.0
Gaussian fit	Temperature (°C)	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ
	0	176.0	79.5	12.6	1.7	31.4	3.4	157.5	9.5	23.6	6.9
	25	98.5	33.5	9.1	1.1	27.7	3.4	179.9	8.1	25.9	3.4
	50	70.7	20.5	6.0	0.8	22.6	2.6	202.3	8.3	26.0	2.9

2.1.1 高斯分布模型

为了进一步定量分析断裂伸长率等力学参数的分布特征,绘制了它们的概率密度函数(PDF)图像,由于断裂韧性更适宜作为断裂统计表征的标准参数^[6,11],图2以此为例给出了断裂韧性的PDF,其余参数的PDF见电子支持信息图S1和电子支持信息图S2。

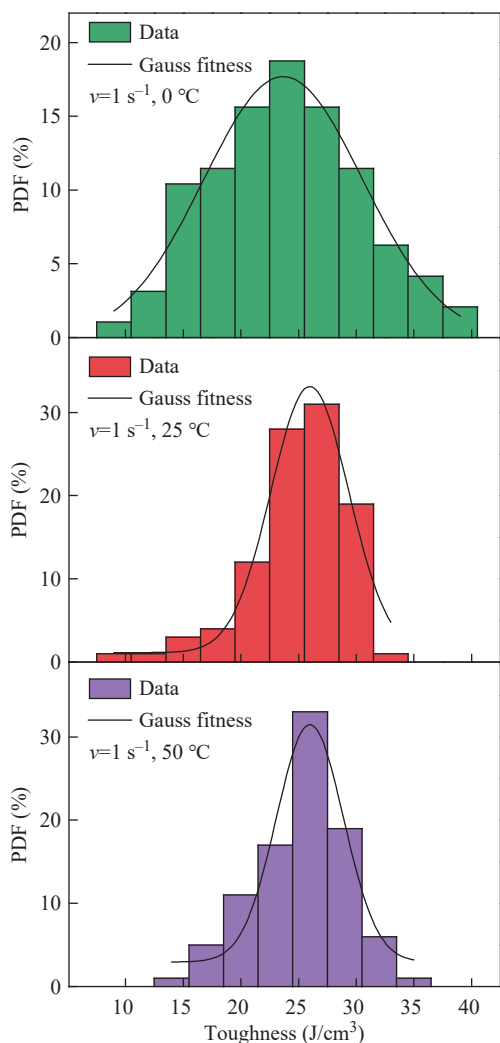


图2 不同温度下断裂韧性的PDF

Figure 2 PDFs of fracture at different temperatures

可以看到,所有参数的PDF均呈现近似的单峰分布,并且可以用高斯函数进行拟合。其中模量和屈服应力是小形变下的参数,它们的统计行为不受断裂模式的影响,它们符合高斯分布,根据中心极限定理,这表明这2类参数由大量相互独立的变量共同决定。至于与断裂行为相关的断裂强度、断裂伸长率及断裂韧性等参数,其分布也基本符合高斯分布。这一结果说明,体系中的断

裂核分布均匀且彼此不连贯,形变过程较为均匀,未出现显著的结构缺陷;否则其分布将偏离高斯分布^[23]。

力学参数使用高斯函数拟合得到峰值位置 $\bar{x}$ 及其分布宽度 Δ 总结于表1中。若一组数据严格服从高斯分布,则该组数据的统计平均值即为 $\bar{x}$,统计表征偏差即为 Δ 。从表1可以看出, $\bar{x}$ 和统计平均值接近,且随温度的变化也一致。然而, Δ 则与统计的标准偏差之间存在明显差异。例如,在0 °C条件下,断裂伸长率的 Δ 仅为9.5,而对应的统计标准偏差为24.2。随着拉伸温度升高, Δ 与统计标准偏差之间的差异逐渐减小。这一现象可归因于:高温下样品的断裂行为更为均匀和集中,数据分布更加对称;而在低温拉伸时,缺陷尺寸分布范围较广,较大尺寸的缺陷更容易引发应力集中,致使样品提前断裂,反之,较小尺寸的缺陷不易造成应力集中,样品能被拉得更长,断裂伸长率也更大。因此,低温时的断裂伸长率分布更为分散。

另外,不同温度下的断裂伸长率的 Δ 基本接近,这与统计标准偏差随温度显著变化的特点完全不同。造成这一差异的原因在于:0 °C下样品发生了显著的颈缩现象,而颈缩区域若存在明显缺陷,则会进一步促进裂纹扩展,导致部分样品提前断裂,使得断裂伸长率呈现出明显的不对称分布,峰左侧聚集了更多数据点(电子支持信息图S2)。尽管这些数据点增大了数据集的离散程度,却并未显著影响高斯函数的拟合宽度。在25 °C条件下,断裂伸长率在较低值区域出现明显拖尾,该拖尾同样提高了数据的分散性,但并未有效增大高斯拟合的峰宽。因此高斯函数得到的 Δ 与实际情况存在较为明显的偏差。

类似的分析也适用于断裂强度。表1显示,0和25 °C下断裂强度的 Δ 值相近,但电子支持信息图S2中显示,0 °C下的断裂强度分布实际上更宽,原因在于较大值一侧存在明显拖尾。上述结果表明,尽管断裂伸长率和断裂强度的数据分布大致符合高斯分布,但由于拖尾或不对称分布的存在,高斯函数中的 Δ 参数难以准确刻画数据的实际离散特征。

换句话说,在0 °C拉伸时,分子链的运动能力受到显著限制,样品出现明显颈缩。由于0 °C条件下缺陷分布较宽,若颈缩区域存在显著缺陷,

样品倾向于在该阶段提前断裂,从而表现为较低的断裂伸长率和断裂强度;反之,另一部分样品能够顺利经历颈缩扩展并进入应力硬化阶段,体系承受的应力迅速上升,直至最终断裂,从而展现出明显更高的断裂伸长率和强度。这一机制上的差异很可能导致断裂伸长率与断裂强度在统计分布上呈现明显的偏态特征。

值得注意的是,断裂伸长率通常受拉伸条件及样品形状与尺寸影响显著,并非本征参数;而断裂韧性受拉伸条件和样品尺寸的影响较小,可视为本征参数,常作为断裂统计表征的标准参数^[6,11]。从表1可以看到,断裂伸长率随拉伸温度的变化较为显著,断裂伸长率从0℃的147.5%增加到50℃的203.3%;相比之下,断裂韧性的平均值随温度升高而增加幅度较小,从0℃的25.4 J/cm³仅增至50℃的26.8 J/cm³,几乎保持不变。此外,对应温度下断裂韧性的 Δ 和标准偏差的差异也很小。这些事实说明,断裂韧性这个参数在所选温度范围内变化不大,稳定性好,进一步增加了其作为标准参数的可靠性。

2.1.2 Weibull分布模型

Weibull函数最初主要用于描述脆性断裂行为,但研究表明,其在韧性断裂分析中也具有一定的适用性^[21]。因此,本研究也采用Weibull分布对样品的断裂统计行为进行分析。

在Weibull模型中,通常使用累积概率分布函数(CDF) $P(\sigma)$,其含义是样品的力学参数比如应力 σ 在小于或等于某个值时失效的累积概率,表达为^[22]

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

其中, m 为Weibull模量,它是数据离散性的度量, m 越大数据分布越集中,表明材料的微观结构分布更加均匀,薄弱点难以形成主导性裂纹核^[29]; σ_0 是尺度参数,可用于衡量一组数据的平均值,相较于简单的算术平均值,尺度参数在描述断裂特征量分布的中心位置时更具优势,尤其适用于数据呈偏态或非对称分布的情形^[30]。

首先需将一组测试结果从小到大排序,将其转换为实验频率分布。然后,将一组 n 个样品中的第 j 结果赋予一个累积失效概率 P_j 。为最小化数据离散性,需选择合适的 P_j 估计量,通常采用以下公式^[22]:

$$P_j = \frac{j-0.5}{n} \quad (2)$$

进一步公式(1)可以通过用 P_j 替换 $P(\sigma)$,并重新进行整理得到:

$$\ln\ln\left[\frac{1}{1-P_j}\right] = -m\ln\sigma_0 + m\ln\sigma \quad (3)$$

以 $y = \ln\ln\left[\frac{1}{1-P_j}\right]$ 对 $x = \ln\sigma$ 作图,经最小二乘法拟合后,得到了一条直线 $y = a + bx$ 。斜率 b 即为Weibull模量 m ,截距 a 为 $-m \times \ln\sigma_0$,从中可算出尺度参数 σ_0 。

使用Weibull函数对不同拉伸温度的模量、屈服应力、断裂强度、断裂伸长率和断裂韧性等参数均进行了统计分析,图3展示了断裂韧性的Weibull拟合,其余参数的Weibull拟合见电子支持信息图S3。可以看到,所有参数的Weibull拟合的决定系数 R^2 均大于0.9,其中25℃下的模量和0℃下的断裂强度的 R^2 较小,分别为0.94和0.92,可信度稍低,其余情况的 R^2 均大于0.95,可信度较高,说明Weibull函数对韧性断裂总体上具有一定的适用性。

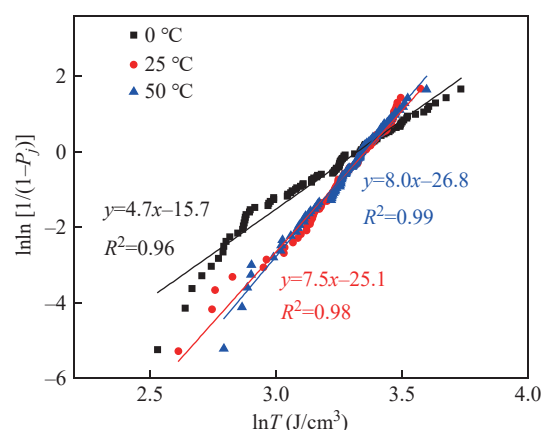


图3 不同温度下力学参数的Weibull函数拟合

Figure 3 Weibull function fitting for mechanical parameter distribution at different temperatures

表2给出了尺度参数 σ_0 和Weibull模量 m 。除屈服应力外,其余材料参数的Weibull模量 m 均随温度升高而增加,说明这些力学参数的分布随着拉伸温度上升而更加集中,这和表1的统计标准偏差的变化趋势完全一致。其中,断裂强度与断裂伸长率的Weibull模量 m 同样随温度升高而增加,与表1中标准偏差的变化规律相符;而表1中断裂强度和断裂伸长率的 Δ 则未呈现这一趋势。

表2 不同温度下力学参数分布的 Weibull 模量 m , 尺度参数 σ_0 和决定系数 R^2 Table 2 Weibull modulus m , scale parameter σ_0 , and coefficient of determination R^2 of mechanical parameter distribution at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$	Modulus			Yield stress			Fracture strength			Elongation at break			Fracture toughness		
	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2
0	2.4	277.3	0.97	9.2	13.9	0.96	6.1	40.6	0.92	7.1	154.8	0.97	4.7	28.2	0.96
25	3.0	148.4	0.94	13.2	9.9	0.97	8.4	29.4	0.99	14.0	189.2	0.96	7.5	28.4	0.98
50	4.4	86.0	0.97	10.4	6.8	0.97	9.5	28.7	0.98	18.1	207.9	0.97	8.0	28.5	0.99

这表明,相比于高斯函数,Weibull函数在描述韧性断裂数据的离散程度方面更具优势,尤其是在数据分布存在不对称性的情形下。然而,Weibull函数未能有效描述屈服应力分布随温度的变化规律,其原因可能包括以下两方面:第一,屈服应力本身的分布较为集中,屈服应力的分布宽度差异较小,此时采用Weibull函数进行拟合可能导致较大误差;第二,Weibull函数本质上源于对断裂过程的推导,而屈服应力与断裂过程之间的相关性较弱,因而其适用性有限。类似地,尽管模量同样服从Weibull分布,但模量与断裂过程亦无本质关联,因此其符合Weibull分布可能仅为偶然。

从尺度参数 σ_0 的变化趋势来看,其值与表1的统计平均值接近,两者比值在1左右。模量、屈服强度和断裂强度的 σ_0 随温度升高而减小,断裂伸长率的 σ_0 则随温度升高而增加,而断裂韧性的 σ_0 随温度变化不大。这一变化趋势与表1的统计平均值和 $\bar{X}$ 变化趋势一致。这不仅明确了尺度参数 σ_0 物理含义,也进一步说明Weibull函数同样可以描述韧性断裂数据平均值的变化规律。

上述结果验证了Weibull函数中 m 和 σ_0 的物理意义,表明了Weibull模型用于分析韧性断裂具有有效性。

2.2 应变速率的影响

在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒定温度条件下,分别选取0.1、1.0和10.0 s^{-1} 3个应变速率开展系统的拉伸实验。测得的大量工程应力-应变曲线如图4所示。总体而言,随着应变速率的增大,样品的断裂伸长率减小,而屈服应力和断裂强度则相应提高。当应变速率升至10 s^{-1} 时,屈服现象更为明显。此外,在较低应变速率下,断裂伸长率的分布范围较宽;随着应变速率增加,分布显著收窄。

不同应变速率下样品力学参数的统计平均值和标准偏差汇总于表3。可以看出,应变速率对材料的力学性能分布具有显著影响,这一现象主要

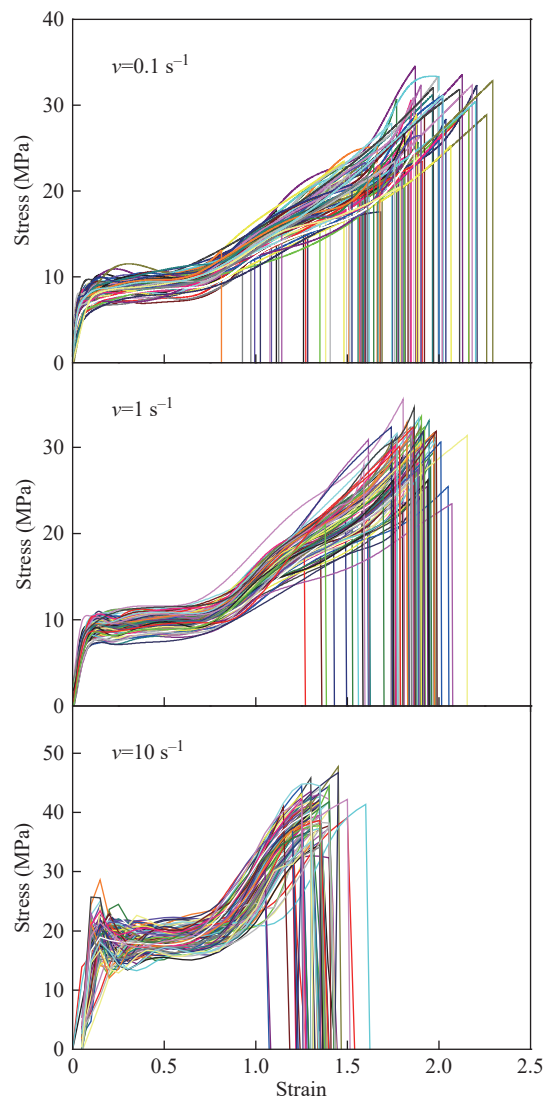


图4 不同应变速率下大量的工程应力-应变曲线

Figure 4 A large number of engineering stress-strain curves under different strain rates

归因于聚合物固有的黏弹性行为。材料的模量随应变速率的增加而增大,这与分子链在快速变形下无法完全达到平衡态松弛有关,材料在瞬时表现出更高的刚度^[31]。在更高的应变速率下,聚合物分子链段没有足够的时间进行充分的松弛和重

表3 不同应变速率下参数的统计平均值 $\bar{\mu}$ 和标准偏差 s 及高斯函数拟合得到的峰值 $\bar{X}$ 和分布宽度 Δ

Table 3 Statistical mean values $\bar{\mu}$ and standard deviations s of mechanical parameters at different strain rates, along with the peak values $\bar{X}$ and distribution widths Δ obtained from Gaussian function fitting

Parameter type	Parameter	Modulus (MPa)		Yield stress (MPa)		Fracture strength (MPa)		Elongation at break (%)		Fracture toughness (J/cm ³)	
	Strain rate (s ⁻¹)	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s	$\bar{\mu}$	s
Statistic	0.1	123.4	24.9	8.6	0.9	24.0	5.7	169.4	32.8	23.0	7.4
	1.0	135.8	58.3	9.5	0.9	28.0	3.8	180.0	17.1	26.7	4.4
	10.0	270.0	91.4	20.1	2.6	39.5	3.4	135.0	8.0	30.4	3.7
Gaussian fit	Strain rate (s ⁻¹)	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ	$\bar{X}$	Δ
	0.1	96.2	20.2	8.2	0.8	22.8	6.9	169.1	24.2	21.5	4.4
	1.0	98.5	33.5	9.1	1.1	27.7	3.4	179.9	8.1	25.9	3.4
	10.0	246.0	39.1	20.3	1.2	39.0	2.4	129.5	6.1	28.5	3.4

新排列，导致抵抗变形和断裂所需的瞬时阻力增大，断裂强度和屈服应力平均值随应变速率增加。断裂伸长率则呈现先略有上升后下降的趋势。由图4可见，在0.1 s⁻¹条件下，部分样品的断裂伸长率较小，拉低了整体平均值。这一现象可解释为：在慢速拉伸条件下，分子链段有充足时间沿拉伸方向取向并发生重结晶，形成“拉伸诱导结晶”^[32]，而随着结晶度的增加，材料的延展性会下降，加上薄膜吹塑过程中引入的缺陷，导致断裂伸长率降低。在更高的应变速率(10 s⁻¹)下，材料的塑性变形能力受限，分子链尚未充分伸展与滑移即发生断裂，导致材料更早失效，断裂伸长率相较于1 s⁻¹条件下有所降低。

而断裂韧性随应变速率增加反而提高。这主要是因为，在更高应变速率下，尽管断裂伸长率下降，但材料承受的应力水平更高，破坏材料所需要的能量更多。

另外，从标准偏差来看，模量和屈服应力的分布范围随应变速率升高而变宽，而断裂强度、断裂伸长率及断裂韧性的分布范围则随应变速率增加而变窄。针对模量与屈服应力的这一变化趋势，可能有两方面原因：第一，模量和屈服应力与材料的结晶度及片晶厚度密切相关，高应变速率会放大这些微观参数差异所带来的影响。例如，在更高的应变速率下，微小的结构缺陷(如晶区分布不均、分子取向差异)容易导致应力分布极不均匀，从而使模量和屈服应力的数值分布变宽；第二，模量和屈服应力可采用时温等效原理进行分析^[33]，提高应变速率在类似于降低拉伸温度，这将提高模量和屈服应力；然而，高应变速率同时会引发绝热升温效应，而这种升温过程是不均匀的，

会导致局部材料软化，从而降低模量和屈服应力。这2种相反的作用相互叠加，最终可能使模量和屈服应力的离散程度进一步增大。而断裂相关的参数对结晶结构的依赖性较小，主要由拉伸过程中缺陷的尺寸来控制，在高应变速率下，材料的塑性变形能力下降，缺陷处的应力集中更难通过塑性变形缓解，因此断裂往往在缺陷位置提前发生，断裂行为更具确定性，断裂参数的分布更为集中。不妨进一步设想：当应变速率进一步提高时，韧性断裂将转变为脆性断裂。此时，失效行为具有更高的确定性，断裂伸长率等参数的分布范围也随之变窄。

同样，采用高斯函数对力学参数的分布行为进行了定量分析。不同应变速率下各力学参数的PDF见电子支持信息图S4和电子支持信息图S5，在所考察的应变速率范围内，所有力学参数基本呈现单峰分布，且大致可采用高斯函数进行拟合。这一结果表明，在当前选定的应变速率区间内，材料未出现显著的结构缺陷；否则，其参数分布将明显偏离高斯分布^[23]。

使用高斯函数拟合得到的 $\bar{X}$ 和 Δ 如表3所示，可以发现，力学参数的 $\bar{X}$ 和其统计平均值，以及 Δ 和其统计标准偏差随应变速率的变化趋势基本一致。随着应变速率增加，断裂伸长率呈先略有上升、后显著下降的趋势。这一现象可从电子支持信息图S4和图S5中得到解释：在0.1 s⁻¹的应变速率下，部分样品在极小的应变下即发生断裂，从而拉低了整体断裂伸长率。换言之，由于这部分样品的存在，断裂伸长率的分布表现出明显的偏态，其平均值下降，致使表观变化规律偏离了断裂伸长率随应变速率变化的整体趋势。

此外,采用 Weibull 函数对不同应变速率下的力学参数分布进行分析,拟合结果见电子支持信息图 S6。拟合参数汇总于表 4。可以看到,在应变速率为 0.1 和 1.0 s^{-1} 时,模量对应的决定系数 R^2 分别为 0.89 和 0.94,可信度较低,这可能是因为 Weibull 函

数适用于断裂相关的特征,适用于描述由最弱链接控制的失效行为。而杨氏模量属于材料本征属性,不涉及断裂过程,因此并不一定有效服从 Weibull 分布。另外其余情况 Weibull 拟合都很好 ($R^2 = 0.95\sim 0.99$),再次说明 Weibull 函数分析的有效性。

表 4 不同应变速率下力学参数分布的 Weibull 模量 m , 尺度参数 σ_0 和相关系数 R^2

Table 4 Weibull modulus m , scale parameter σ_0 , and coefficient of determination R^2 of mechanical parameter distribution at different strain rates

Strain rate (s^{-1})	Modulus			Yield stress			Fracture strength			Elongation at break			Fracture toughness		
	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2	m	σ_0	R^2
0.1	6.2	128.4	0.89	11.9	9.0	0.98	4.9	26.7	0.98	5.8	182.5	0.98	3.4	25.4	0.99
1	3.0	148.4	0.94	13.2	9.9	0.99	8.4	29.4	0.99	14.0	189.2	0.96	7.5	28.4	0.98
10	3.0	298.9	0.99	9.3	21.2	0.98	14.1	41.4	0.98	20.5	139.3	0.95	9.9	31.0	0.98

由表 4 可知,断裂强度、断裂伸长率和断裂韧性的 m 值则随应变速率增加而增大,意味着其分布趋于更窄。这一趋势与统计表征偏差及高斯分布拟合结果(表 3)一致。然而,就杨氏模量而言,1 和 10 s^{-1} 时的 m 值虽然接近,但从电子支持信息图 S4 的 PDF 图上可以看到, 10 s^{-1} 下的模量的分布明显比 1 s^{-1} 条件下的更宽。这表明,当对不适宜 Weibull 分析的数据进行拟合时,所得的 m 值可能无法真实反映分布形态。类似地,屈服应力的 m 值变化趋势也与统计标准偏差及高斯拟合中的 Δ 随速率变化不一致,其原因相同——屈服应力与断裂过程关系不大,未必适用于 Weibull 分析。

另外,对于尺度参数 σ_0 ,断裂伸长率的 σ_0 随拉伸温度先略微增加,然后显著减小,而其余参数的 σ_0 值随应变速率增加而增加,这和表 3 的统计平均值及高斯函数的 μ_x 趋势是一致的,再次表明 Weibull 分析也能有效描述韧性断裂数据的均值变化情况。

综合以上结果,在不同温度及不同应变速率下,韧性样品的拉伸断裂统计行为不仅可采用高斯函数描述,亦可由 Weibull 函数有效表征。尽管 Weibull 函数不一定能适用于描述模量与屈服应力的分布特征,但对于断裂强度、断裂伸长率及断裂韧性等断裂相关参数,均能实现有效描述。由于 Weibull 函数来源于“最弱连接理论”,即材料的整体失效由其内部最薄弱环节主导,这暗示韧性样品的断裂行为在某种程度上也遵循该理论,换言之,样品的最终断裂由最薄弱的点(亦即最强的缺陷)所控制。究其原因,尽管韧性材料在断裂前会发生显著的塑性变形,但当进入最终断裂阶

段时,大量裂纹的萌生与快速汇聚以及裂纹的迅速扩展,使其失效行为表现出类似脆性材料的突发性与随机性^[29],因而其最终断裂在某种程度上服从“最弱连接理论”,并符合 Weibull 分布。

3 结论

系统考察了茂金属聚乙烯薄膜在不同拉伸温度与应变速率下的断裂统计行为。结果表明,拉伸温度升高所带来的退火效应可显著削弱材料内部缺陷,使微观结构分布更均匀,从而减小力学参数的统计分布宽度。应变速率升高则会放大结晶结构差异,增强微观不均匀性,使模量与屈服应力的分布更加分散。相比之下,断裂强度、断裂伸长率及断裂韧性在高应变速率下因分子链重排受限、局部应力集中加剧,样品失效的确定性提高,其统计分布反而更窄。以上结果表明,拉伸温度和应变速率不仅影响力学参数的平均值,还显著改变其统计分布宽度。

在统计拟合方面,所有参数基本服从高斯分布,模量和屈服应力未必适用于 Weibull 分析,而断裂相关参数则均可由 Weibull 函数有效描述。此外,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,断裂伸长率与断裂强度的分布呈现明显偏态,使得高斯函数拟合与实际分布宽度存在偏差。相比之下,Weibull 模量随拉伸条件的变化规律与统计平均值及标准偏差具有更好的一致性,说明 Weibull 函数更适用于描述具有显著偏态特征的数据分布。本研究进一步证实了 Weibull 函数同样适用于韧性断裂行为,也从侧面说明韧性断裂在某种程度上仍遵循“最弱连接理论”,即材料的最终断裂由最强的缺陷主导。

参考文献

- 1 Mazhar, H.; Shehzad, F.; Hong, S. G.; Al-Harthi, M. A. Enhancing metallocene catalyst activity: utilizing layered double hydroxide for ethylene-propylene copolymerization. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309, 2300245.
- 2 Dias, M. L.; Barbi, V. V.; Pereira, R. A.; Mano, E. B. Morphology and thermal properties of polyethylenes made by metallocene and Ziegler-Natta catalysts. *Mater. Res. Innov.*, **2001**, 4(2-3), 82–88.
- 3 刘结平, 何天白. 茂金属支化聚乙烯的结构、形态与熔融行为. *高分子通报*, **2002**, (3), 52–57+79.
- 4 仲伟霞, 毛立新, 华幼卿. 茂金属聚乙烯结构与拉伸性能的研究. *北京化工大学学报(自然科学版)*, **2001**, (3), 31–33.
- 5 陶怡, 王强, 鄢一凡, 李瑞昀, 张同飞, 胡镡, 邹泽伟, 王翊民. 我国高端聚烯烃产业发展现状分析. *现代化工*, **2024**, 44(2), 9–15+21.
- 6 Li, C. Y.; Nitta, K. H. Statistical analysis of the strength and lifetime under tension of crystalline polymeric solids. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2015**, 622(1), 012018.
- 7 Grous, A. Elements of analysis of reliability and quality control. In: *Fracture Mechanics I*, ISTE Ltd. and J. Wiley & Sons Inc. **2012**. 1–98.
- 8 Kase, S. A theoretical analysis of the distribution of tensile strength of vulcanized rubber. *J. Polym. Sci.*, **1953**, 11(5), 425–431.
- 9 Dorozhkin, V. P. Investigation of nonuniformities of chemical and topological structure of space networks of synthetic rubbers using statistical analysis of tensile strength distribution curves. *Polymer*, **1985**, 26(6), 918–924.
- 10 Derringer, G. C. Statistical methods in rubber research and development. *Rubber Chem. Technol.*, **1988**, 61(3), 377–421.
- 11 Li, C. Y.; Nitta, K. H. Statistical aspects of tensile fracture of isotactic polypropylene. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2015**, 54(9), 1053–1065.
- 12 Nitta, K. H.; Li, C. Y. A stochastic equation for predicting tensile fractures in ductile polymer solids. *Phys. A Stat. Mech. Appl.*, **2018**, 490, 1076–1086.
- 13 Weibull, W. A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.*, **1951**, 18(3), 293–297.
- 14 Andreassen, E. A model for fracture probability as a function of stress and strain. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2002**, 21(9), 815–846.
- 15 Pang, S. D.; Bažant, Z. P.; Le, J. L. Statistics of strength of ceramics: finite weakest-link model and necessity of zero threshold. *Int. J. Fract.*, **2008**, 154(1), 131–145.
- 16 Newman, W. I.; Phoenix, S. L. Time-dependent fiber bundles with local load sharing. *Phys. Rev. E*, **2001**, 63(2), 021507.
- 17 Phoenix, S. L.; Newman, W. I. Time-dependent fiber bundles with local load sharing. II. General Weibull fibers. *Phys. Rev. E*, **2009**, 80(6), 066115.
- 18 Salviato, M.; Kirane, K.; Bazant, Z. P. Statistical distribution and size effect of residual strength of quasibrittle materials after a period of constant load. *J. Mech. Phys. Solids*, **2014**, 64, 440–454.
- 19 Nanjo, K. Z. A fiber-bundle model for the continuum deformation of brittle material. *Int. J. Fract.*, **2017**, 204(2), 225–237.
- 20 Mattsson, A.; Uesaka, T. Characterisation of time-dependent, statistical failure of cellulose fibre networks. *Cellulose*, **2018**, 25(5), 2817–2828.
- 21 Boiko, Y. M. Statistical elastic and fracture mechanical properties of quasi-brittle and ductile amorphous polymers. *Polym. Bull.*, **2023**, 80(2), 1657–1679.
- 22 Boiko, Y.; Marikhin, V.; Myasnikova, L. Statistical analysis of the mechanical behavior of high-performance polymers: Weibull's or Gaussian distributions. *Polymers*, **2022**, 14(14), 2841.
- 23 Liao, T.; Yang, X.; Zhao, X. T.; Tang, Y. J.; Jiang, Z. Y.; Men, Y. F. Gaussian and non-Gaussian distributions of fracture properties in tensile stretching of high-density polyethylene. *Macromolecules*, **2021**, 54(18), 8860–8874.
- 24 Liao, T.; Zhao, X. T.; Coates, P.; Whiteside, B.; Jiang, Z. Y.; Men, Y. F. Structural heterogeneity dependence of the fracture feature distribution in the tensile elongation of microinjection molded polyethylene. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 1983–1994.
- 25 Ding, J. Y.; Chen, G. L.; Huang, W.; Cheng, J. L.; Li, T.; Cheng, C. Z.; Xu, J. G. Tensile strength statistics and fracture mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers: on the Weibull distribution. *ACS Omega*, **2024**, 9(11), 12984–12911.
- 26 Amjadi, M.; Fatemi, A. Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1857.
- 27 Makarewicz, C.; Safandowska, M.; Idczak, R.; Kolodziej, S.; Rozanski, A. Strain rate and temperature influence on micromechanisms of plastic deformation of polyethylenes investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymers*, **2024**, 16(3), 420.
- 28 Gao, Y. H.; Jiang, W. G.; Liu, Q. P.; Tang, M.; Wang, Z. J.; Shi, S. S.; Sun, Z. Effects of elevated temperature on

- longitudinal tensile failure behavior of unidirectional carbon fiber reinforced aluminum composites. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 46, 112822.
- 29 Bertalan, Z.; Shekhawat, A.; Sethna, J. P.; Zapperi, S. Fracture strength: Stress concentration, extreme value statistics, and the fate of the Weibull distribution. *Phys. Rev. Appl.*, **2014**, 2(3), 034008.
- 30 Feih, S.; Wonsyld, K.; Minzari, D.; Westermann, P.; Lilholt, H. *Testing Procedure for the Single Fiber Fragmentation Test*. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, Forskningscenter Risoe. Risoe-R No. 1483 (EN) **2004**.
- 31 Li, H. G.; Gu, J. H.; Pan, Y. J.; Liu, B. H.; Zhang, C. On the strain rate-dependent mechanical behavior of PE separator for lithium-ion batteries. *Int. J. Impact Eng.*, **2024**, 194, 105079.
- 32 Hussain, M. A.; Aoyagi, T.; Kikutani, T.; Takarada, W.; Yamamoto, T.; Adil, S. F.; Yao, S. Lamellar orientation analysis and mechanical properties of polyethylene in stretch-induced crystallization. *Polymers*, **2025**, 17(11), 1450.
- 33 Siviour, C. R.; Jordan, J. L. High strain rate mechanics of polymers: a review. *J. Dyn. Behav. Mater.*, **2016**, 2(1), 15–32.