

结构因素对聚乙烯管材慢速裂纹扩展影响的研究进展

刘晓播^{1*}, 张乐康², 毕新平³, 康树峰¹, 李景庆², 王友健³, 田冠楠¹, 蒋世春²

(1. 深圳市沃尔核材股份有限公司, 深圳 518118; 2. 天津大学 材料学院, 天津 300072;

3. 山东东方宏业化工有限公司, 潍坊 262700)

摘要:聚乙烯管材树脂在燃气管或给排水管方面广泛应用, 而慢速裂纹扩展(slow crack growth, SCG)性能是评价树脂优劣的一项重要指标, 也是准确预测管道服役寿命的重要依据。本文概述了聚乙烯管材树脂的结构因素, 主要包括分子量及其分布、共单体含量及其分布、系带分子数量、片晶厚度对慢速裂纹扩展行为的影响。一般来说, 增加分子量及其分布宽度、提高共单体含量都有利于耐慢速裂纹扩展性能的提高, 而系带分子数量和片晶厚度又受分子量及其分布和共单体含量及其分布的影响。通过总结近期的研究进展, 试图为工业界在提升耐慢速裂纹扩展性能方面提供借鉴, 并就结构因素对聚乙烯管材慢速裂纹扩展影响研究的未来发展趋势进行展望。

关键词:聚乙烯管材; 慢速裂纹扩展; 结构因素; 分子量及其分布; 系带分子

引言

高密度聚乙烯(HDPE)树脂被广泛加工成管材用作燃气管或给排水管, 尤其是双峰分布的高密度聚乙烯树脂, 不仅具有优良的强度和硬度, 还具有中等密度聚乙烯良好的加工性和抗裂纹扩展的能力, 因此备受青睐^[1]。在管材性能中, 慢速裂纹扩展(SCG)是一项重点评价的指标, 将为准确预测管道的服役寿命提供重要依据。慢速裂纹扩展是指管材在长时间、低载荷作用下的破坏机制与断裂模式, 本质上由蠕变引起, 是与时间相关的断裂^[2]。评价管材慢速裂纹扩展(SCG)性能的试验方法主要有: 切口管试验(NPT)、宾夕法尼亚缺口拉伸试验(PENT)、双切口蠕变实验(2NCT)、全切口拉伸蠕变试验(FNCT)、锥体试验(Cone)、点载荷试验(PLT)和应变硬化模量(SH)、循环载荷缺口圆棒(CRB)等方法^[3,4]。除了挤出加工条件、焊接、划痕等外部因素对 SCG 行为的影响外, 内部结构因素对管材 SCG 的性能也具有举足轻重的作用^[5]。这里从聚乙烯管材树脂的分子量及其分布、共单体含量及其分布、系带分子数量、片晶厚度四个方面分别探讨对慢速裂纹扩展性能的影响。

1 分子量及其分布对 SCG 性能的影响

通常分子量对高分子材料的长期使用性能有直接影响, 而管材对力学性能要求较高, 一般只有分子量足够大的树脂才能满足使用标准。但分子量的增大在增强力学性能的同时会导致熔体黏度增大, 加工流动性变差, 影响制品的生产, 因此, 调控适宜的分子量及其分布对最终制品的性能至关重要^[6]。

美国宾夕法尼亚大学 Huang 等对线性高密度聚乙烯的慢速裂纹扩展行为进行研究^[7], 发现当重均分子量 M_w 小于 1.8×10^4 g/mol 时, 系带分子无法形成, 这一结果与聚合物形貌中观察到的现象一致, 即银纹(crack)不会在低于临界分子量的情况下形成, 而低于临界分子量的 PE 制成的试样没有抵抗 SCG 的能力。样品的分子量影响破坏区微纤的解缠结速率, 而解缠结速率又依赖于系带分子数量。综合几方面的影响, 得到慢速裂纹扩展速率与分子量 M_w 、平面应力 σ 、缺口深度 a_0 的关系如式(1)所示^[7]。

$$\delta_0 = 9.9 \times 10^{13} (\overline{M}_w - 18000)^{-1} \sigma^5 a_0^2 \times \exp(-115000/RT)$$

(1)

Lu 等^[8]将乙烯-己烯共聚物分离成 5 个级份,从 F1 至 F5,对应的 M_w 范围分别为 $10^3\text{ g/mol} \sim 3 \times 10^4\text{ g/mol}$ 、 $3 \times 10^4\text{ g/mol} \sim 8 \times 10^4\text{ g/mol}$ 、 $8 \times 10^4\text{ g/mol} \sim 1.5 \times 10^5\text{ g/mol}$ 、 $1.5 \times 10^5\text{ g/mol} \sim 4.1 \times 10^5\text{ g/mol}$ 、 $4.1 \times 10^5\text{ g/mol} \sim 4 \times 10^6\text{ g/mol}$,研究不同分子量抵抗慢速裂纹扩展的能力。他们发现,当级份的 M_w 小于 $1.5 \times 10^5\text{ g/mol}$ 时,其耐 SCG 能力很弱;当级份的 M_w 大于 $1.5 \times 10^5\text{ g/mol}$ 时,材料才具有很好的耐 SCG 性能。谢侃等^[9]研究了 8 种聚乙烯管材树脂,其中 4# 和 6# 样品的共聚单体己烯含量分别为 0.46% (mol)、0.50% (mol),重均分子量 M_w 分别为 $26.9 \times 10^4\text{ g/mol}$ 、 $18.9 \times 10^4\text{ g/mol}$,从慢速裂纹破坏时间看,分别为 900h、300h,4# 树脂比 6# 树脂在耐 SCG 性能上更优,说明分子量的增加有利于树脂耐 SCG 能力的提高。

通常,双峰分布高密度聚乙烯的生产采用双釜串联的工艺,第一个釜中进行乙烯的均聚,得到线性低分子量部分;第二个釜中加入少量的 α -烯烃共聚,得到高分子量的共聚物。这样最终产物的分子量呈现双峰分布,多分散系数(PDI)可达 30 以上,其中低分子量部分,不仅提供良好的加工性能,而且由于结晶度高,使树脂具有较高的硬度和抗快速裂纹增长的能力;高分子量部分由于少量 α -烯烃的共聚,形成了系带分子(Tie molecules),将晶区之间紧密结合,使树脂具有优良的抗慢速裂纹扩展的能力^[10,11]。除了重均分子量的影响,分子量分布也影响聚乙烯管材的 SCG 性能。

前人研究认为,管材的 SCG 性能与材料的应变硬化模量具有一定的正相关^[12]。陈国华等^[13]研究 5 种聚乙烯管材树脂,以应变硬化模量作为考察 SCG 性能的参数,其中 PE4 和 PE5 两个样品,具有相同的共单体 1-丁烯,相近的重均分子量和共单体含量,分子量分布分别为 23.0、21.2,应变硬化模量分别为 52.5MPa、45.8MPa,显然,PE4 具有更好的耐 SCG 性能。文中认为,PE4 样品中分子量分布宽,其高分子量组分含量多,片晶中出现系带分子的几率更高,有利于耐 SCG 性能的提高。

DesLauriers 等^[14]分别以 Cr/AlPO_4 、 Cr/SiO 为催化剂,采用环管淤浆工艺制备了 M_w 大于 400kg/mol、短链支化分布较均匀、PDI 大于 50 的多峰分布树脂样品,具体的结果见表 1。聚乙烯单峰和双峰管材树脂 A、B、C 的 M_w 分别为 210kg/mol、217kg/mol、238kg/mol、255kg/mol,分子量分布分别为 10.6、12.6、14.7、22.8,用 PENT 法考察其抵抗 SCG 能力,失效时间分别为 150h、 $\sim 2,000\text{ h}$ 、 $\sim 3,000\text{ h}$ 、 $\sim 2,500\text{ h}$;两个多峰树脂 C、D 的 M_w 分别为 481、579kg/mol,它们的 PENT 失效时间分别为 $>18,000\text{ h}$ 、 $>10,000\text{ h}$ 。显然,与几种商品化的聚乙烯单峰和双峰管材树脂的性能相比,多峰 PE 树脂耐 SCG 能力远高于其它商品化树脂,说明较高的分子量、较宽的分子量分布和均匀的短链支化分布协同作用可以提高耐 SCG 能力。从流变数据看,尽管多峰分布树脂的分子量较高,但由于很宽的分子量分布,使其仍具有优异的加工性能。

表 1 聚乙烯管材树脂的物理性能^[14]

Table 1 Physical property values of polyethylene pipe resins^[14]

性能	单峰树脂	双峰树脂	双峰树脂	双峰树脂	多峰树脂	多峰树脂
		A	B	C	C	D
密度, g/cm ³	0.944	0.950	0.949	0.950	0.950	0.952
拉伸模量, GPa	1.4	1.55	1.5	1.52	1.53	1.63
屈服应力, MPa	23.2	25	25.6	25.3	25.2	25.9
M_w , g/mol	210,000	217,000	238,000	255,000	481,000	579,000
M_w/M_n	10.8	12.6	14.7	22.8	68.6	83.1
流变数据						
MI, g/10min	10.0	7.1	7.0	17.0	2.3	2.8
η_0 (Pa·S)	1.01E+06	3.00E+05	2.45E+05	5.26E+05	3.04E+08	8.27E+07
η at 0.1/s (Pa·S)	5.68E+04	7.80E+04	9.28E+04	9.21E+04	3.38E+05	3.81E+05
η at 100/s (Pa·S)	1.86E+03	2.42E+03	2.71E+03	1.87E+03	2.46E+03	2.77E+03
PENT ^a /h	150	$\sim 2,000$	$\sim 3,000$	$\sim 2,500$	$>18,000$	$>10,000$

^a根据 ASTM F1472 测定。

从前人的研究结果看,聚乙烯树脂的重均分子量 M_w 低于某一临界值时,其管材没有抗 SCG 能力;而增加重均分子量、较宽的分子量分布和均匀的短链支化分布协同作用都有利于提高管材耐 SCG 能力。

2 共单体含量及其分布对 SCG 性能的影响

聚乙烯管材树脂中常见的共单体有丁烯、己烯、辛烯等,经过共聚后得到分别带有乙基、丁基、己基支链的聚乙烯分子链,这些共单体的含量及其在主链上的分布与长期使用性能密切相关。从 PE 63 发展到 PE 80、PE100,主要是通过增加共单体含量的方法,使其耐 SCG 能力明显提升。Garcia 等^[15]采用 HDPE 与 LLDPE 共混制备一系列不同 LLDPE 含量的样品,由于 LLDPE 具有一定含量的短链支化,使混合样品也含有不同程度的短链支化,基本信息如表 2。通过凝胶渗透色谱(GPC)与 FTIR 联用测定各样品在很宽分子量范围内的短链支化分布,即共单体分布,从图 1 可看到,随着 LLDPE 含量的增加,共单体含量逐渐增加;同一样品中,随着分子量的增加,共单体含量增加,即支化多加在高分子量链上。从图 1 可看到,分子量达到约 18kg/mol 才能检测到短链支化。采用 PENT 测试方法得到的结果见图 2,铁系和铬系催化剂得到的样品,随着 LLDPE 含量的增加,慢速裂纹破坏时间都明显延长。上述结果说明,增加共单体含量且多加在高分子量组分上,将明显提升树脂耐 SCG 能力。

表 2 聚乙烯共混物的性能^[15]
Table 2 Properties of polyethylene blends^[15]

样品 编号	LLDPE wt %	密度 g/cm ³	M_w kg/mol	M_w/M_n	MI g/10min	T_m ℃	L_c nm	弯曲模量 MPa
HDPE	0	0.9704	51.4	5.5	41	138.0	75.7	1805
PE-25	25	0.9610	128.8	12.4	5.4	137.7	68.8	1454
PE-35	35	0.9563	166.1	14.2	2.1	137.4	63.1	1330
PE-45	45	0.9519	190.5	15.2	0.68	136.7	52.8	1201
PE-50	50	0.9501	203.6	15.5	0.27	135.9	44.5	1170
PE-55	55	0.9479	218.8	15.4	0.20	135.2	39.1	1087
PE-58	57.5	0.9461	226.7	15.7	0.15	135.1	38.5	1068
PE-60	60	0.9451	229.6	14.5	0.12	134.4	34.4	1042
PE-63	62.5	0.9438	234.7	14.5	0.10	134.1	32.9	1020
PE-65	65	0.9431	241.1	14.9	0.07	133.9	32.0	976
PE-70	70	0.9404	265.0	13.7	0.05	133.4	29.9	898
PE-75	75	0.9393	277.0	12.6	0.03	132.9	28.0	855
LLDPE	100	0.9300	337.1	4.7	0.00	129.3	19.4	554

谢侃等^[9]的研究发现,当共单体己烯含量分别为 0.35% (mol)、0.46% (mol)、0.60% (mol)、0.86% (mol),管材的慢速裂纹破坏时间分别为 150h、900h、1500h、>4000h。显然,随着共单体含量的增加,耐 SCG 能力明显增强。陈国华等^[13]研究共单体分别为 1-己烯和 1-丁烯的双峰分布 HDPE 管材样品,对于两种共聚单体来说,它们的含量越大,则片晶中相应的分子链的折叠会更容易受到干扰,从而导致材料的片晶厚度变小,片晶之间系带分子生成的可能性增大,最终材料耐 SCG 能力提高。

在主链上共单体的分布会影响聚乙烯材料的结晶,即两支化点之间的链段越长,结晶所需的温度就越高,结晶时会生成较厚的片晶。同样两支链点间的链段越短,结晶所需的温度则愈低,结晶时会生成较薄的片晶。谢侃等^[9]选择 7# 和 8# 样品研究了共单体分布对 SCG 性能的影响,两个样品都含有 1-己烯,共单体含量为 1.5% (mol),重均分子量和分子量分布相近,它们的慢速裂纹破坏时间 7# 为大于

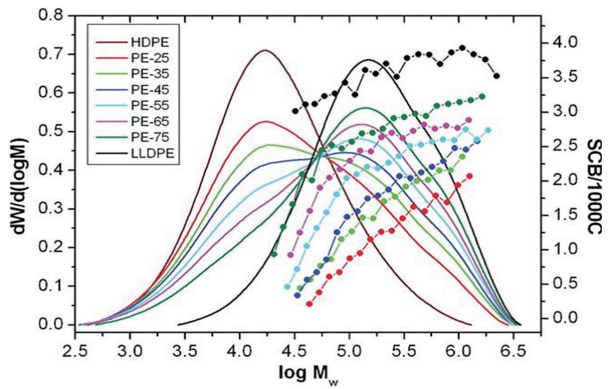


图 1 聚乙烯共混物的 SEC-FITR 曲线^[15]

Figure 1 SEC-FITR curves of polyethylene blends^[15]

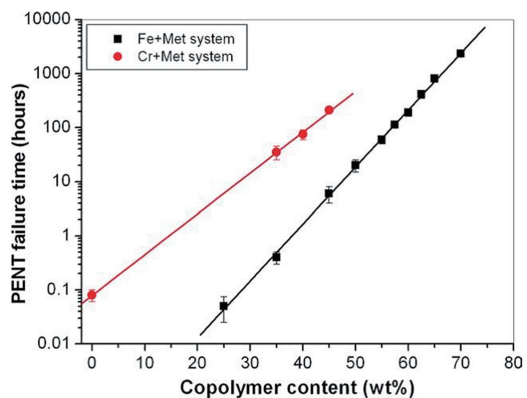


图 2 PENT 测试结果随聚乙烯共混物中共聚物含量的变化^[15]

Figure 2 PENT test results for the different polyethylene blends as a function of copolymer content^[15]

3600h,8#为1400h,显然,7#的耐SCG性能更优。在DSC上采用热分级的方法对两个样品进行分级,每个样品的DSC升温曲线上都显示一系列熔融峰,说明分子链上结晶序列长度的分布较宽,其中7#样品的熔融峰个数较少,且100℃以下几乎观察不到,共单体在主链上的分布较均匀,两支化点之间的距离较长,可形成厚度较大的片晶,因此耐慢速裂纹破坏的时间更长。范燕迪等^[16,17]研究了A、B两个HDPE样品,样品A具有较好的耐SCG性能,按照ISO/TR 9080标准测试,达到了MRS 10的级别(在20℃、10MPa的交变应力下可以使用50年的管材树脂),样品B的性能未达到MRS 10的级别。经过升温淋洗分级和分子量分级后,发现两个样品的短链支化都分布在高分子量部分,而样品A具有更加均匀的共单体分布,这可能是两者性能差异的主要因素。

一般来说,增加共单体含量,即在一定范围内增加支化点密度,可以使系带分子链从结晶区拔出的阻力更大,耐SCG能力提高。但是当支化点密度过高时导致结晶度变低,片晶厚度变薄,反而使系带分子链更易拔出,耐SCG能力降低^[9]。另一方面,在主链上共聚单体分布均匀、两支化链间距离较长的PE样品对于SCG的抵抗能力强于分布不均匀、有较多支化链间距离短的PE样品。

3 系带分子数量对SCG性能的影响

结晶相和无定形相形成的结构越完美,材料本身的耐SCG能力就越好。无定形区一般存在3种形态的分子链,分别为悬浮分子链(Cilia)、悬浮分子链环(Loose loop)和系带分子链(Tie molecule)。前两种分子链无法联系相邻片晶,因而在片晶被拉伸的过程中不能承担应力,只有系带分子链能够承担应力,

所以系带分子链在耐慢速裂纹扩展中起重要作用。在慢速裂纹扩展过程中,系带分子链承担应力防止片晶发生变形,这个过程中相互缠结的系带分子发生滑移和解缠结,最终被拉开,片晶发生变形,裂纹得以延伸,图 3 为聚乙烯慢速裂纹扩展过程示意图。因此,在考虑提高材料的耐 SCG 能力时,需要重视系带分子的作用,提高系带分子的数量和分布将是有效的方法,同时还需要尽可能保证片晶的完整^[18]。片晶间系带分子数量越多、连接越紧密,微纤的抗拉伸能力越好,耐 SCG 性能越强。

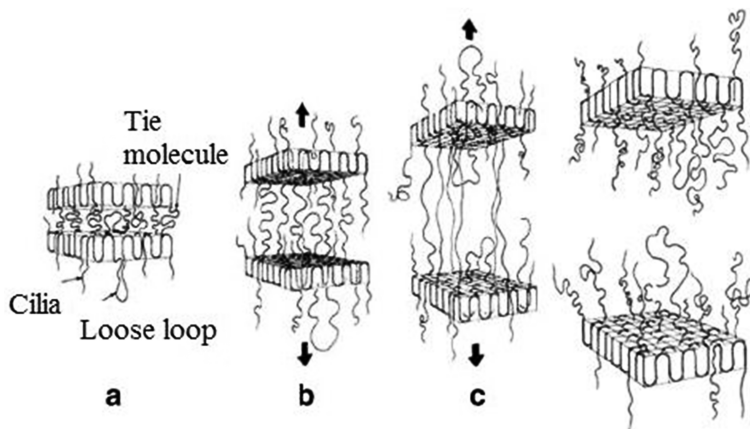


图 3 缓慢裂纹扩展(SCG)过程示意图^[18]

Figure 3 Schematic of slow crack growth process^[18]

Zhou 等^[19,20]在针对 SCG 现象的研究中,引入了晶体网络有效性的概念。根据这项研究,随着晶体与系带分子形成连续的聚合物网络,耐 SCG 的性能增强。系带分子的形成与两个因素有关,首先与临界分子量有关,在该临界分子量之上,该链可形成大分子网络。这种晶体之间的连接是通过系带分子和链缠结实现的,这些分子穿过非晶区并在相邻的片晶之间建立共价桥^[21],其次是熔融树脂中的无规链团与固体树脂中的片晶厚度之间的标度关系^[22]。早期的工作试图将 SCG 性能与系带分子联系起来,并将银纹作为统一两个原因的共同点^[23]。因此,可以根据使用最广泛的 Huang 和 Brown 方程估算系带分子的密度^[7, 24]。

Garcia 等^[15]认为,耐 SCG 能力与晶体-系带分子形成的网络结构有关,图 4 表示不同 LLDPE 含量时网络结构的状态,当 LLDPE 含量大约 60% 时,晶体与系带分子之间形成连续的网络结构。随着 LLDPE 含量的增加,样品内部的片晶尺寸逐渐变小,但系带分子数量逐渐增加,使 PENT 破坏时间明显增加。

Seguela 认为,裂纹缓慢扩展在不可预见的轨迹上通过银纹进行。系带分子链在应力作用下银纹区的微纤结构演变过程中起主要作用,银纹微纤转变成为裂纹的过程就是系带分子承担应力发生变形并直至破坏的过程,整体表现为蠕变裂纹增长^[25]。分子量和短链支化是影响系带分子数量的重要因素,Huang 和 Brown 等^[7, 26]的研究发现,系带分子的实际数量很少,但在室温下对低温脆性断裂和缓慢裂纹扩展的影响非常显著。考虑到理论上的不确定性,由低温断裂应力确定的系带分子浓度与统计计算的浓度非常吻合。系带分子的数量越多,材料的耐 SCG 性能越好。

谢侃等^[9]的研究也表明,影响 PE 材料发生慢速裂纹扩展的主要因素是系带分子的数量。当施加一个应力在材料上时,对于系带分子来说,所承受的平均应力与其数量有关。当系带分子数量越多,则单个系带分子所承受的应力越小,从而使 PE 材料对 SCG 的抵抗能力增强。增加 PE 管材树脂的分子量,可以使形成的分子链越长,就有可能在非晶区形成更多的系带分子,从而增强材料对 SCG 的抵抗能力。

Janimak 等^[27]研究茂金属催化的中密度聚乙烯(mMDPEs)中的系带分子建模及其与机械性能之间的关系,发现经典系带分子的浓度与分子量、片晶厚度、结晶度、长周期之间存在复杂的相互关系,而长周期受短链支化含量的影响。短链支化主要影响结晶行为、片晶厚度和超分子结构。随着短链支化的增

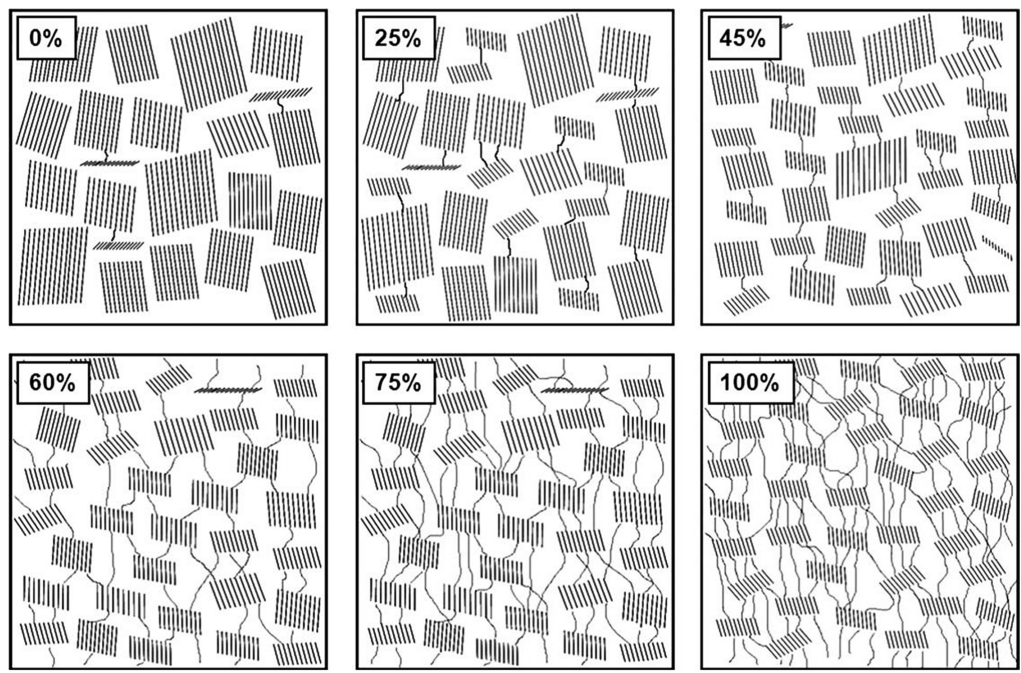


图 4 晶体-系带分子网络概念定性解释,平行线代表片晶,空白区代表无定形区^[15]

Figure 4 Qualitative interpretation of the crystal-tie molecules network concept. Parallel lines represent crystalline lamella, remaining area is amorphous region^[15]

加,抗撕裂强度和冲击强度不断增加。当 SCB 含量超过约 4 丁基/1000C,系带分子浓度水平急剧增加,在 SCB 含量为 9.7 丁基/1000C 时,系带分子浓度达到最大值。

显然,系带分子数量受分子量和共单体含量的影响,同时也与凝聚态结构因素,如片晶厚度、长周期、晶体-系带分子形成的网络结构等有关,目前还难以得到确切的结论。但增加分子量和在一定范围提高共单体含量都有利于形成更多的系带分子,提高管材的 SCG 性能。

4 片晶厚度对 SCG 性能的影响

Sun 等^[28]采用固体¹H NMR 监测单峰 HDPE 管材和双峰 PE100 管材在 80℃的静水压测试期间的形态变化,随着储存时间的增加,晶区和无定形区的厚度均增加(见图 5),具有优良耐 SCG 能力的双峰 PE100 的片晶厚度在 17nm~18nm,明显大于单峰 HDPE 的片晶厚度 12nm~13nm。系带分子的密度不是造成两个管材等级差异的根本因素,而是缠结密度。NMR 结果提供了前所未有的观察分子网络变化的视角,并支持现有的形变模型。

查晓娟通过对 2 种双釜双峰和 7 种单釜单峰聚乙烯树脂进行连续自成核-退火(SSA)和差示扫描量热仪(DSC)测试,发现材料的 SCG 破坏时间随片晶厚度的增加而变长,这里片晶厚度变化在 10nm~15nm 左右;两种双峰聚乙烯的结晶速率更快,片晶厚度更大,结晶结构更加完善,重结晶部分更少,长期使用性能更好,认为相关变化与材料结晶结构更完善有关^[29]。Nezbedová 等^[30,31]研究发现,聚乙烯的耐 SCG 能力随着片晶厚度的增加而变差这种现象在单峰 PE 中较为明显,但是双峰 PE 并没有明显的相关性。研究人员通过计算发现,PE 管的耐 SCG 能力随着片晶厚度的降低、结晶度的降低以及相近分子量范围内片晶面积的增加而有所提升。增加共单体的含量减少了片晶的厚度,从而增加了系带分子的数量。因为存在更多的短链支化,这也导致了对 SCG 更好的抵抗性能。增加共单体分子的链长也会由于片晶厚度的减小而导致缠结增强。当材料的分子量相近时,结晶度的提高会降低抗 SCG 的能力。然而,

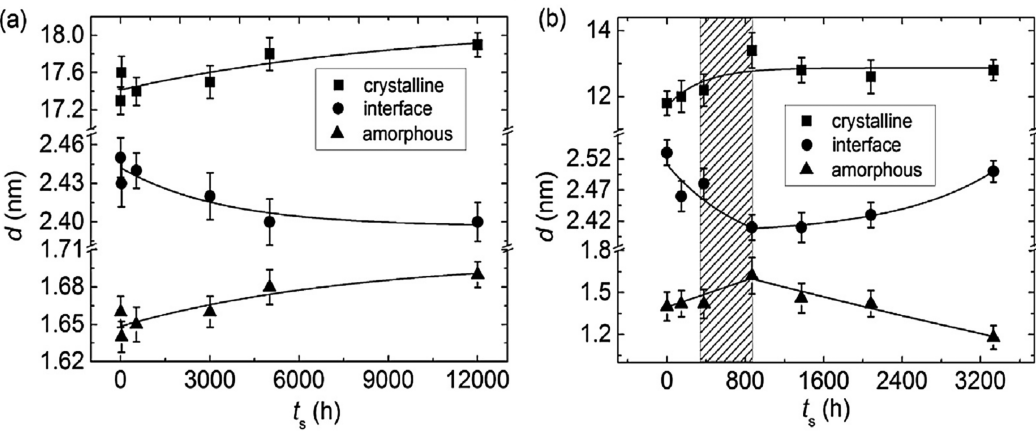


图 5 各区尺寸随储存时间 t_s 的变化, (a) PE100, (b) HDPE, 标记区域代表从阶段 I 到阶段 II 的转变^[28]
Figure 5 Variation in the domain sizes with the storage time t_s for (a) PE100 and (b) HDPE. The marked area represents the transition region from stage I to stage II^[28]

当在更大的分子量范围内进行比较时,高结晶度和高分子量的材料可能比低结晶度的材料表现出更好的耐 SCG 的能力。这是因为在分子量较大的组分中有足够的长分子链,这允许形成片晶和非晶链^[32]。Sindelr 等^[33]认为分子量和短支链都随着共聚物含量的增加而增加,并且由于衍生物主要包含在乙烯共聚物的最长链中,所以更加趋向于形成缠结链环和晶间系带分子。这些系带分子将不同的微晶连接在一起,分散应力,从而提高树脂对 SCG 的长期抵抗能力。

Matsui 和 Nozue 等^[34,35]发现,结晶以最长乙烯序列的折叠开始,先是最厚的薄片结晶,然后是较短序列的结晶。在这种情况下,较长的聚乙烯链分子可以在不受支化短链干扰的情况下折叠结晶,形成稳定的正交晶核。成核之后,周围较长的聚乙烯分子链最先附着在核上生长,较短的聚乙烯分子链则被排在片晶之间的非晶态区域,即在结晶过程中,长短聚乙烯链分子的分离发生在开始的生长阶段。另一方面,当支链被精确地排列在聚乙烯链分子上时,由于所有支链的间距都是相同的碳数,在较高的温度下没有哪些乙烯序列快速结晶。因此,在所有乙烯序列中,结晶被均匀地抑制。在短链支链的强烈影响下,协同链排列形成中间相的过程可能发生在结晶之前,以释放构象应力。Hosoda 等^[36]研究表明,结晶主要由稀疏支链的较长乙烯序列控制,这些序列是加成共聚的结果。短支链倾向于进入晶区,长支链则倾向于留在非晶区。Fodor 等^[37]认为含有短支链的主链与晶区的联系更加紧密。Garcia 等^[30]采用高密度聚乙烯与中密度聚乙烯的共混物研究结构对慢速裂纹扩展的影响,发现增加分子量和减小片晶厚度都有利于提高耐 SCG 性能(见图 6)。值得注意的是,片晶厚度的变化在 25nm~45nm 的范围。

总之,片晶厚度并不是越厚或者越薄聚乙烯树脂的耐 SCG 能力就会变强,而是有适宜的范围。当片晶厚度太薄时,结晶结构不完善,无法提供足够的阻力防止系带分子从结晶中拔出;当片晶厚度较厚时,限制了系带分子的数量,无法提供足够的阻力,耐 SCG 能力也会下降。片晶厚度的合适范围与分子量大小及其分布、短支链及其分布有关,仍需大量研究工作进行验证。

5 总结与展望

分析目前的研究结果,就单一结构因素而言,增加分子量及其分布宽度、在一定范围内提高共单体含量、共单体均匀分布,都有利于提高耐慢速裂纹扩展性能。系带分子数量受分子量和共单体含量的影响,同时也与片晶厚度、长周期、晶体-系带分子形成的网络结构等有关。增加分子量和在一定范围提高共单体含量都有利于形成更多的系带分子,提高管材的 SCG 性能。片晶厚度对聚乙烯管材的耐 SCG 能力的影响目前还没有定论,普遍认为,适宜的片晶厚度范围内,减小片晶厚度,耐 SCG 性能有所提升。图 7 的

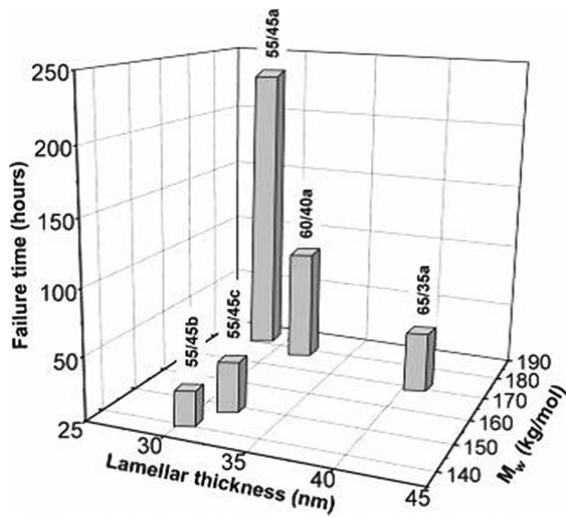


图 6 PENT 破坏时间随分子量和片晶厚度的变化^[30]

Figure 6 Failure time measured by PENT as function of the molecular weight and lamellar thickness^[30]

示意图概况了所讨论的影响聚乙烯管材耐 SCG 性能的结构因素。

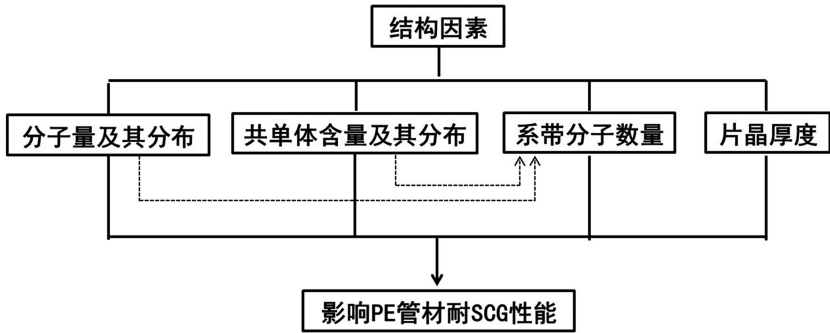


图 7 影响聚乙烯管材 SCG 性能的结构因素示意图

Figure 7 Schematic of influence of structural factors of PE pipe on SCG resistance

对于多个结构因素对慢速裂纹扩展性能的影响,杨波等^[5]总结了 2 种或 3 种单一参数组成的结构参数与慢速裂纹扩展性能的相关性。将相对分子质量和短支链数据组合成一个结构参数 $P_{\text{PSP}2}$,用来快速筛选 PE 树脂的耐 SCG 性能。在此基础上,考虑短支链在分子链上的分布、相对分子质量分布、系带分子等,提出新的结构参数 $P_{\text{PSP}3}$ 和 $P_{\text{PSP}3}^*$,发现这两个参数能很好地测量聚乙烯的耐慢速裂纹扩展性能^[5]。

随着催化剂和聚合工艺的发展,聚乙烯管材树脂的分子量及其分布、共单体含量及其分布的可控性将得到提高,相关研究会更加深入,多个结构因素的影响也会积累更多的实验数据,分析这些数据并建立结构与性能的半定量或定量关系将成为可能。另一个值得关注的趋势是,近年来,随着人们对大数据认识和应用的逐步深入,可以预期,通过大数据分析和机器学习,可望将多个结构因素综合考虑,建立准确可靠的模型,开发相关软件,辅助研发人员缩小结构参数的筛选数量,定量化评估或判断聚乙烯树脂的耐慢速裂纹扩展的性能^[38]。这不仅为链结构设计提供指导性意见,还为工业界提升高级别聚乙烯管材的质量奠定基础。

参考文献:

[1] Scheirs J, Böhm L L, Boot J C, Leevers P S. Trends Polym Sci, 1996, 4(12): 408~415.
[2] 杨娜娜. 聚乙烯管道慢速裂纹扩展的粘弹性行为研究. 天津:天津大学硕士学位论文,2008.

[3] 杨波,刘一江,李茂东,翟伟,罗文波,王志刚. 中国塑料,2019, 33(10): 128~136.

[4] 何嘉平,杨波,向健平,翟伟,李茂东,左晓峰. 塑料,2020, 49(1): 152~155.

[5] 杨波,左晓峰,王志刚,何建军,黄国家,何嘉平. 中国塑料,2019,33(11),91~97.

[6] 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布. 北京: 化学工业出版社,1986, 17~30.

[7] Huang Y L, Brown N. J Mater Sci, 1988, 23(10): 3648~3655.

[8] Lu X, Ishikawa N, Brown N. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1996, 34(10): 1809~1813.

[9] 谢侃,唐岩,李延亮,王群涛,张桂云,张佐光. 中国塑料,2005,19(3): 20~23.

[10] Knuuttila H, Lehtinen A, Nummila-Pakarinen A. Adv Polym Sci, 2004, 169: 13~27.

[11] DesLauriers P J, Rohlfing D C, Hsieh E T. Polymer, 2002, 43(1):159~170.

[12] Adib A, Domínguez C, Rodríguez J, Martín C, García R A. Polym Eng Sci, 2015, 55(5): 1018~1023.

[13] 陈国华,黄晓之,李茂东,杨波,王志刚,翟伟. 塑料工业,2018,46(5): 97~101.

[14] DesLauriers P J, Mcdaniel M P, Rohlfing D C, Krishnaswamy R K, Secora S J, Benham E A, Maeger P L, Wolfe A R, Sukhadia A M, Besulieu B B. Polym Eng Sci, 2005, 45(9): 1203~1213.

[15] García R A, Carrero A, Martín C, Domínguez C. J Appl Polym Sci, 2011, 121(6): 3269~3276.

[16] Fan Y, Xue Y, Nie W, Ji X, Bo S. Polym J, 2009, 41(8): 622~628.

[17] 范燕迪. 新型聚乙烯和聚丙烯树脂的链结构研究. 长春:中国科学院长春应用化学研究所博士学位论文,2009.

[18] Lustiger A, Markham R L. Polym, 1983, 24(12): 1647~1654.

[19] Zhou Z, Lu X, Brown N. Polym, 1993, 34(12): 2520~2523.

[20] Zhou Z, Brown N. Polym, 1994, 35(17): 3619~3623.

[21] Sternstein S S, Meyers F A. J Macromol Sci Phys, 1973, B8(3/4): 539~571.

[22] Seguela R. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43(14): 1729~1748.

[23] Ishikawa M, Ushui K, Kondo Y. Polymer, 1996, 37(24): 5375~5379.

[24] Huang Y L, Brown N. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1991, 29(1): 129~137.

[25] Seguela R. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43(14): 1729~1748.

[26] Brown N, Bhattacharya S K. J Mate Sci, 1985, 20(12): 4553~4560.

[27] Janimak J J, Stevens G C. J Mater Sci, 2001, 36(8): 1879~1884.

[28] Sun N, Wenzel M, Adams A. Polym, 2014, 55(16): 3792~3800.

[29] 查晓娟. 高等级聚乙烯管材料的结构与性能研究. 上海:华东理工大学硕士学位论文,2018.

[30] García R A, Carrero A, Aroca M, Prieto O, Domínguez C. Polym Eng Sci, 2008, 48(5): 925~933.

[31] Nezbedova E, Hutar P, Zouhar M, Kněšl Z, Sadílek J, Náhlík L. Polym Test, 2013, 32(1): 106~114.

[32] Fawaz J, Deveci S, Mittal V. Colloid Polym Sci, 2016, 294(8): 1269~1280.

[33] Šindelj P, Nezbedova E, Šimkova P, Burň Z. Plast Rubber Compos, 2005, 34(7): 329~333.

[34] Matsui K, Seno S, Nozue Y, Shinohara Y, Amemiya Y, Berda E B, Rojas G, Wagener K B. Macromol, 2013, 46(11): 4438~4446.

[35] Nozue Y, Kawashima Y, Seno S, Nagamatsu T, Hosoda S, Berda E B, Rojas G, Baughman T W, Wagener K B. Macromol, 2011, 44 (11): 4030~4034.

[36] Hosoda S, Nozue Y, Kawashima Y, Suita K, Seno S, Nagamatsu T, Wagener K B, Inci B, Zuluaga F, Rojas G, Leonard J K. Macromol, 2011, 44(2): 313~319.

[37] Fodor J S, Lamborn M J, DesLauriers P J. Polym, 2018, 147(4): 8~19.

[38] Liu T, Liu L, Cui F, Ding F, Zhang Q, Li Y. J Mater Chem A, 2020, 8(41): 21862~21871.

Progress in Influence of Structural Factors on Slow Crack Growth of Polyethylene Pipes

LIU Xiao-bo^{1*}, ZHANG Le-kang², BI Xin-ping³, KANG Shu-feng¹, LI Jing-qing²,
WANG You-jian³, TIAN Guan-nan¹, JIANG Shi-chun²

- (1. *Shenzhen Woer Heat-Shrinkable Material Co, Ltd, Shenzhen 518118, China*;
2. *School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*;
3. *Shandong Orient Hongye Chemical Co, Ltd, Weifang 262700, China*)

Abstract: Polyethylene pipe resins are widely used in gas or water transportation pipes, and slow crack growth (SCG) performance is an important index for evaluating the quality of resins, and it is also an important basis for accurately predicting the service lifetime of pipelines. This article summarizes the structural factors of polyethylene pipe resin, including the influence of molecular weight and its distribution, comonomer content and its distribution, number of tie molecules, and lamella thickness on the slow crack growth behavior. Generally, increasing the molecular weight and its distribution, and the comonomer content are all effective to improve the slow crack growth resistance. The number of tie molecules and the lamella thickness are affected by the molecular weight and its distribution, the comonomer content and its distribution. By summarizing the recent research progress, it tries to provide some suggestion to industry in improving the performance of slow crack growth resistance. It also looks forward to the future development trend of the research on the influence of structural factors on the slow crack growth of polyethylene pipes.

Key words: Polyethylene pipe; Slow crack growth; Structural factor; Molecular weight and molecular weight distribution; Tie molecule