

# 聚乙烯管材的开裂动力学与机理

李孝三 漆宗能

(工程塑料国家重点实验室,中科院化学研究所,北京,100080)

**摘要** PE 气体管材在室温低应力长期作用下发生开裂破坏的过程是由较长时间的裂纹慢速增长(SCG)阶段和较短时间的快速增长阶段(FCG)构成的。通过预测 SCG 阶段的持续时间可以预测 PE 材料的使用寿命,而 SCG 阶段可由 PE 的拉伸试验和三点弯曲试验进行模拟并用 Dugdale 理论处理。用弯曲试验来模拟预测 PE 开裂破坏时间的式子为

$$t_f = aQ_0 / \left( \frac{d\delta_0}{dt} \right)$$

PE 的这种开裂破坏是由连结分子的解缠滑脱作用造成的。在宏观上表现为脆性断裂。它受应力、温度、试样切口深度以及分子量与分子量分布、支化情况和结晶情况等因素的影响。改变这些因素能够使断裂机理发生改变,从而改变 PE 材料的使用寿命。

**关键词** 聚乙烯管材、裂纹增长、脆性断裂、使用寿命、Dugdale 模型

## 1 前言

聚乙烯同聚氯乙烯和聚丙烯一样可作为管材尤其是气体管材使用,用量很大,美、日、英、德等国家约有 30 万英里长的气体管道是用 PE 材料制造的。这是因为用 PE 制造管材成本低、能耗少、安装维修容易、耐腐蚀、漏缝易堵塞、寿命较长。但人们对 PE 材料的破坏机理尤其是开裂破坏机理尚不清楚,无法对 PE 管材的使用寿命进行推测,因此必须对其破坏动力学及机理进行全面和深入的研究。

工业用 PE 气体管道的管径与壁厚之比约为 11,所用的材料有均聚和共聚 PE 两种,以共聚 PE 为主。共聚 PE 是乙烯与少量己烯或庚烯的共聚物。在实际使用时导致此种管道产生破坏的原因可能有:(1)载荷所产生的应力超过了所用 PE 材料的屈服强度而致快速破坏;(2)管道在敷设时被碰伤,产生应力集中而致开裂破坏;(3)受热、氧、光辐照作用而致使 PE 大分子发生降解,造成材料强度下降而致破坏。在通常

情况下,管道埋于地下,受热、光作用而致破坏的可能性很小。气体本身对管壁的内胀应力也比 PE 管材的屈服强度低很多,故也不太可能由此而致破坏。在多数情况下破坏的最主要原因是管壁受长期低应力作用,首先在缺陷处引发破坏源(银纹或裂纹),破坏源发展延伸,最终导致破坏。因此对 PE 管材破坏机理的研究首先应以对这种开裂破坏机理的研究为重点。

PE 产生破坏的方式有脆性和韧性两种。在被拉伸时产生的颈缩和在内部压力作用下管径产生的膨胀,以及弯曲时管壁的塌陷等都是韧性断裂行为,而在常温和长期低应力下 PE 管道发生的破坏在宏观上则是一种脆性断裂行为。每一种方式的断裂又都受到各种各样的内部结构因素和外部环境因素的影响。例如上面所述脆性断裂就受到时间、温度、应力、加载方式、材料本身强度、分子量与分子量分布、支化情况、交联度、应力集中点的几何形状、材料玻璃化转变温度、结晶情况等因素的影响,改变这些因素就会影响到断裂行为。因此对 PE 管材开裂破坏的

研究必须考虑到这些因素的影响。

本文综述了近年来对 PE 管材开裂破坏动力学和机理研究的主要结果。用带缺口的 PE 试样的慢速拉伸和三点弯曲试验来模拟实际 PE 管材在长期低应力作用下的开裂破坏过程,确认其可以较好地模拟 PE 管材在室温低应力下的裂纹慢速增长(slow crack growth, SCG)所致宏观脆性断裂后,较系统地研究了温度、应力及一些结构因素对 PE 管材开裂破坏(实际为模拟试验中的破坏)的影响规律,得到了开裂破坏动力学,从分子运动角度对开裂破坏机理进行了阐释。虽然这些工作还不是很全面和非常深入,但本文总结的对 PE 管材开裂破坏机理的认识和解释对理解其它类似的材料如聚丙烯、乙丙嵌段共聚物、聚甲醛等的断裂破坏机理是很有启发作用的,特别是我国目前正在组织 PE 输气管材的攻关,文中的一些主要结论对此是有一定指导作用的。

本文首先介绍 Dugdale 理论<sup>[1]</sup>。关于平面应变状态下实际应力  $\sigma$ 、裂纹长度和塑性之间的关系, Dugdale 曾利用 Westergaard 应力函数给出过比较精确的解。在平面应变状态下,裂纹端部张开位移  $\delta$  为:

$$\delta = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{\sigma_y}{E} \cdot a \ln \left[ \sec \left( \frac{\pi \sigma}{2 \sigma_y} \right) \right] \quad (1)$$

当应力  $\sigma$  很低时,可化简为:

$$\delta = \frac{k^2}{\sigma_y E (1 - \gamma^2)} \quad (2)$$

式中,  $\sigma_y$  为屈服强度;  $E$  为杨氏模量;  $2a$  为裂纹长度;  $\gamma$  为泊松比;  $k$  为应力强度因子。在此模型中,  $\sigma_y$  不随时间变化,但实际上高分子材料的  $\sigma_y$  是会随时间和温度发生变化的,这是 Dugdale 模型的缺点。

## 2 实验

### 2.1 材料

均聚 PE 为 Phillips Petroleum Co. 的 Marlex 6006,  $d$ (相对密度)=0.964, MFI(熔体流动比)=0.75,  $\bar{M}_w=130000$ ,  $\bar{M}_n=19600$ , 吹塑级,

300K 及  $0.02 \text{ min}^{-1}$  剪切速率下  $\sigma_y=25 \text{ MPa}$ ; 共聚 PE 为此公司的 TR418,  $d=0.936 \sim 0.938$ ,  $\bar{M}_w=170000$ ,  $\bar{M}_n=15000$ , 支化度为每 1000 个主链 C 原子上带  $(4.5 \pm 0.5)$  个丁基,  $\sigma_y=25 \text{ MPa}$ 。

### 2.2 实验方法

2.2.1 拉伸 样条按 ASTM1928 标准制备。将样条先加热至  $180^\circ \text{C}$ , 恒定 10min 后模压成型, 以  $15^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率缓冷至常温。切口形状与尺寸见图 1。

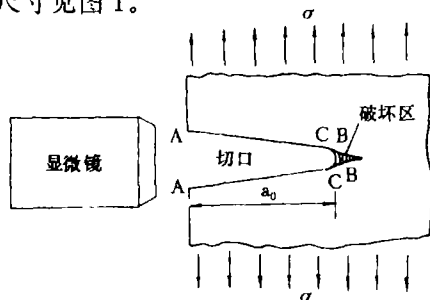


图1 拉伸样切口形状及各符号的意义

2.2.2 三点弯曲 采用如下办法可以减小实验数据的分散性<sup>[2]</sup>: 使用  $160 \times 160 \times 18 \text{ mm}$  的带紧密吻合活塞的压模在  $150 \sim 180^\circ \text{C}$  下周期性地施加  $6.6 \text{ MPa}$  压力, 经 6 个周期后在  $1.7 \text{ MPa}$  压力下缓冷过夜, 则空隙基本消除。

2.2.3 切口与显微观察技术 采用厚  $0.2 \text{ mm}$ 、刃宽  $1 \text{ mm}$ 、刀刃横断面尖角为  $12^\circ$  的刀片以  $0.05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  速率切口, 并使切口深不超过  $0.4 \text{ mm}$ , 以免产生明显破坏, 这样可增加实验数据的可重复性与准确性。表征切口特征的符号的意义示于图 2。

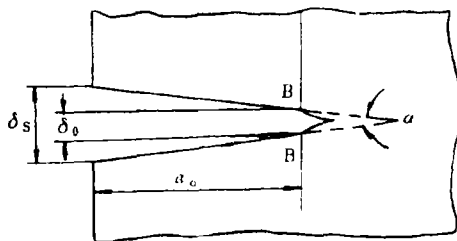


图2 表征切口特征的各符号的意义

样条在切口时应配以显微观察。沿切口方向的断裂过程是用带有标度目镜的光学显微镜进行观察的, 断口在反射光照射下是清晰可见

的,而且可以拍照记录。采用特殊技术还可以用扫描电镜进行观察。

### 3 长期低应力作用下 PE 的开裂

#### 3.1 裂纹慢速增长的显微过程

均聚 PE 在室温下受恒定低拉应力作用经过一段时间后发生宏观脆性断裂,断裂前会经历一个裂纹慢速增长(SCG)的过程。显微观察表明,PE 拉伸样条在平面应变状态下受恒定低拉应力作用而发生的断裂破坏具有如下特点:(1)一旦施加应力( $\sigma$  不超过  $\sigma_y/2$ ),PE 材料在微观上即开始 SCG 过程,产生塑性破坏。破坏区包括 3 个部分(图 3),DE 段为塑性破坏区,前沿由一系列银纹所组成,银纹内的实体为粗纤。分子间力已遭破坏,但连结分子尚未伸直。CD 段为过渡区,该区连结分子已拉直,含有大量微银纹,其实体为微纤。BC 段为已断裂区,微纤被拉断。(2)裂纹初始阶段恒速(为时较短),然后为逐渐加速增长阶段,最后则快速增长直至断裂。在快速增长之前是一个 SCG 过程。在整个过程中主要是 BC 段在增长(图 4)。(3)裂缝在 SCG 阶段和其后几乎一直是楔三角形状,而且张角  $\alpha$  几乎维持不变。 $\alpha$  值很小,为  $7^\circ \sim 10^\circ$ (图 5)。

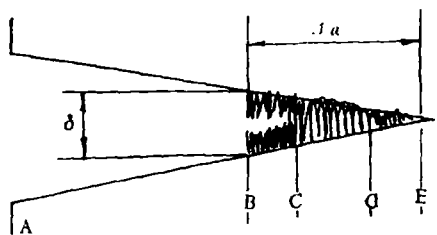


图3 破坏区沿裂纹方向3个区段的划分

#### 3.2 室温低应力下均聚 PE 的拉伸 SCG 破坏动力学

均聚 PE 在室温低应力下的断裂破坏过程由较长时间的 SCG 阶段和较短时间的快速增长阶段组成,故研究 SCG 阶段特别是恒速阶段的动力学后就有可能预测总的破坏时间<sup>[3]</sup>。这就需要测定破坏区深度  $a$  与时间  $t$  的关系,但  $\Delta a$  不易测定。然而由于破坏区形状几乎一直是

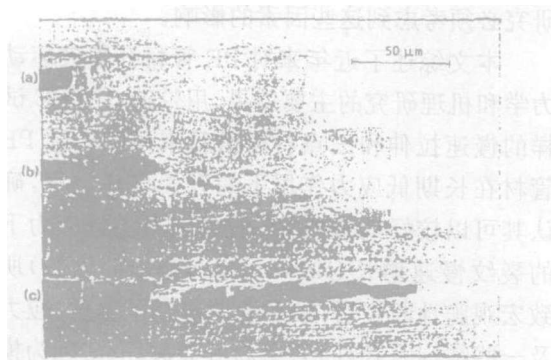


图4 破坏区各段增长变化情况的显微照片

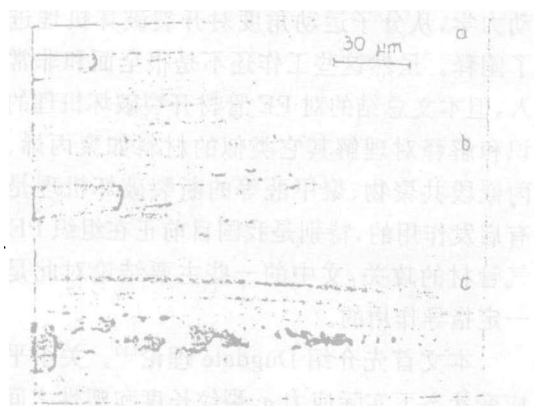


图5  $a_0=400\mu\text{m}$ ,  $\sigma=11\text{MPa}$  及  $T=42^\circ\text{C}$  下 PE 缓冷样在 SCG 过程中破坏区形状与尖角的变化情况的显微照片

楔三角形而且张角  $\alpha$  变化很小,故可以用  $\delta$  的变化来表示  $\Delta a$  的变化,即用  $d\delta/dt$  表示  $\Delta a$  的变化速率。实验表明经此处理后数据可重复性为  $\pm 30\%$ 。

张角  $\alpha$  的变化规律为:初始阶段为  $7^\circ$ ,  $a=200\mu\text{m}$  时为  $7.5^\circ$ ,  $t=3/4t_f$  时为  $9^\circ$  ( $t_f$  为破坏时间)。

测试所用应力  $\sigma$  为  $10\text{MPa}$ , 小于  $\sigma_y/2$ , 这样可以保证平面应变状态,且蠕变速率总是随时间减慢,总蠕变小于  $6\%$ 。

图 6 是  $a_0=0.246\text{mm}$ ,  $\sigma=10\text{MPa}$ ,  $T=303\text{K}$  时蠕变及张开位移与时间的关系。分别改变  $\sigma$  和  $a_0$ , 可得图 7 及图 8 所示曲线。可以看出,在低应力断裂过程中,SCG 阶段占时间长而快速扩展阶段占时间短。但当  $\sigma$  由  $8\text{MPa}$  增至  $12\text{MPa}$  (超过  $\sigma_y/2$ ) 时,两阶段所占时间比迅速

逆转,恒速段所用时间急剧减少。改变  $a_0$  值则不会造成如此剧烈的变化。还可以看出,快速扩展到完全断裂阶段所占绝对时间在各种情况下都是很短的,且变化不大,而 SCG 阶段的绝对用时则有极大的变化。因此,断裂时间( $t_t = t_{SCG} + t_{FCG}$ )取决于  $t_{SCG}$ 。故测定 SCG 动力学从而求出  $t_{SCG}$  就可以预测破坏时间  $t_t$ 。

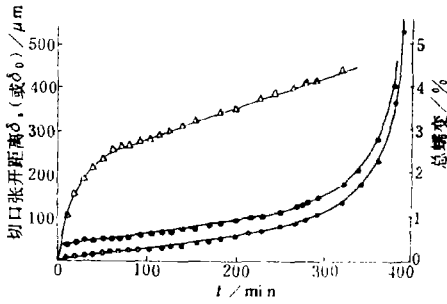


图 6  $a_0 = 0.246\text{mm}$ ,  $\sigma = 10\text{MPa}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  条件下总蠕变( $\Delta$ )、 $\delta_s(\cdot)$ 和  $\delta_n(\circ)$ 与时间  $t$  的关系

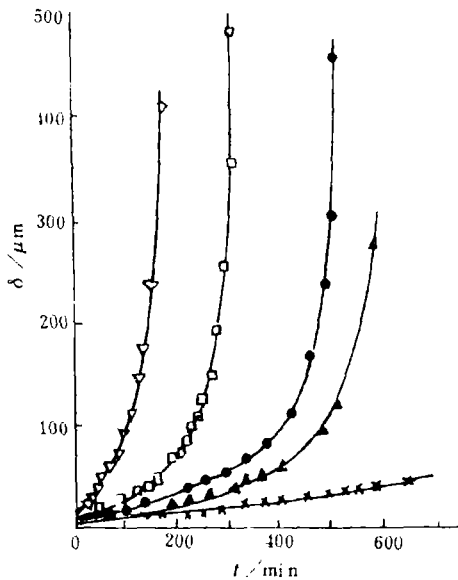


图 7 固定  $a_0 = 0.24\text{mm}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  下  $\delta \sim t$  关系曲线  
 $\sigma = 8(\times)$ ,  $9(\Delta)$ ,  $10(\cdot)$ ,  $11(\square)$ ,  $12(\nabla)$  MPa

假定初始阶段  $\delta$  (初值为  $\delta_0$ ) 的变化速率与  $\sigma$  和  $a_0$  之间的关系为:

$$d\delta_0/dt = C'\sigma^n a_0^m \quad (3)$$

则由图 7 及图 8 所示关系曲线可作出  $d\delta_0/dt \sim \sigma$  及  $d\delta_0/dt \sim a_0$  的对数关系曲线,得到两组直线(相关系数为 0.95),求得  $n = 4.4$ ,  $m = 1.9$ 。

应力强度因子

$$K = 1.12\sigma\sqrt{\pi a_0} \quad (\text{MN} \cdot \text{m}^{-3/2}) \quad (4)$$

故有

$$d\delta_0/dt = 22K^{4.3} \quad (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (5)$$

而若用 Dugdale 理论处理初始阶段,则得

$$\frac{\Delta a}{\delta} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{E}{(1-\gamma^2)\sigma_y} \quad (6)$$

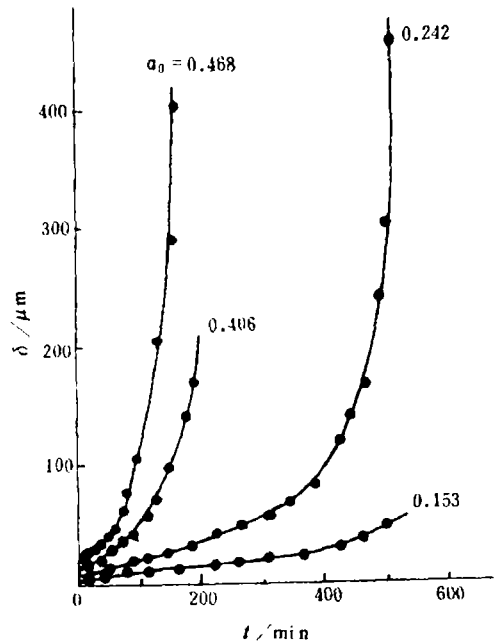


图 8 固定  $\sigma = 10\text{MPa}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  下  $\delta \sim t$  关系曲线

对于 Marlex 6006 型均聚 PE 而言,  $E = 1\text{GPa}$ ,  $\sigma_y = 25\text{MPa}$ ,  $\gamma = 0.35$ , 于是有  $\Delta a/\delta = 17$ 。但实际上由图 5 得  $\Delta a/\delta = 4$ 。可见用 Dugdale 理论来处理拉伸情况时结果与实际情况有很大出入。原因可能是  $\sigma_y$  随时间发生了变化(加载 10min 后  $\sigma_y$  降为初始值的 68%), 早在恒速阶段就发生了微纤的断裂(拉伸断裂的活化能可由  $a$  与  $t$  及  $T$  的关系曲线经处理得到  $da/dt \sim 1/T$  关系曲线后求出, 为  $97\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

在得出破坏区  $d\delta_0/dt$  与  $T$ 、 $a_0$  和  $\sigma$  的关系后, 可对断裂时间进行预测。对于楔三角形破坏区, 有

$$a = a_0 + \delta/\alpha \quad (7)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\delta}{dt} \quad (8)$$

$$\frac{d\delta}{d\delta_0} = \left( \frac{a_0 + \delta/\alpha}{a_0 + \delta_c/\alpha} \right)^2 \quad (9)$$

其中  $\delta_c$  为裂纹开始加速增长时的  $\delta$  值,实测为  $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

因为  $t_c = (\delta_c - \delta_0)/(d\delta_0/dt)$ ,  $\tan\alpha \simeq \alpha$  ( $\alpha$  以弧度计),拉伸条件为  $a_0 = 0.246\text{mm}$ ,  $\alpha = 0.17$ ,  $\delta_i \approx 1000 \mu\text{m}$ ,  $\delta_c = 27 \mu\text{m}$ ,经推简可得

$$t_i \simeq \frac{\alpha a_0 + \delta_c}{\left(\frac{d\delta_0}{dt}\right)} \quad (10)$$

由此可计算出破坏时间  $t_i$  的近似值。从表 1 可见计算值与实测值接近得较好。但式(10)用于预测实际破坏时间无太大意义。

通过对 PE 拉伸开裂破坏的研究得知,要用 Dugdale 理论较为准确地预测断裂时间,必须严格地控制初始条件( $\sigma$ 、 $a_0$  和  $T$ )。由于相同温度条件下 PE 的三点弯曲破坏速率比单切口拉伸低得多,易于控制,因而有必要用三点弯曲试验研究其断裂过程<sup>(4)</sup>。

表 1 均聚 PE 拉伸断裂时间实测值与预计值比较

| $a_0$<br>$\mu\text{m}$ | $\sigma$<br>MPa | $\alpha$<br>度 | $d\delta_0/dt$<br>$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ | 预计 $t_i$ 值<br>min | 实测 $t_i$ 值<br>min | $t_{i, \text{测}}/t_{i, \text{计}}$ |
|------------------------|-----------------|---------------|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 253                    | 9               | 7.2           | 0.110                                                 | 560               | 600               | 0.93                              |
| 242                    | 10              | 12.3          | 0.130                                                 | 610               | 515               | 1.17                              |
| 240                    | 11              | 10.0          | 0.270                                                 | 260               | 310               | 0.84                              |
| 241                    | 12              | 11.0          | 0.470                                                 | 160               | 195               | 0.80                              |
| 135                    | 11              | 12.9          | 0.092                                                 | 630               | 615               | 1.02                              |
| 143                    | 12              | 12.2          | 0.148                                                 | 390               | 510               | 0.76                              |
| 412                    | 8               | 9.0           | 0.146                                                 | 640               | 440               | 1.46                              |
| 386                    | 9               | 9.0           | 0.142                                                 | 620               | 350               | 1.77                              |
| 406                    | 10              | 8.8           | 0.330                                                 | 270               | 240               | 1.13                              |
| 407                    | 11              | 8.8           | 0.590                                                 | 150               | 150               | 1.00                              |
| 419                    | 12              | 10.2          | 1.110                                                 | 90                | 100               | 0.92                              |

### 3.3 室温低应力下均聚 PE 的弯曲 SCG 破坏力学

三点弯曲试验中影响数据可重复性的主要原因是样条尺寸的均一性和切口深度的重复率。试样表层纤维应变为  $\pm 5\%$ ,主要是因尺寸不均一造成的。

图 9 是由弯曲试验得到的关系曲线。在一段时间内,  $\delta_0$  和  $\delta$  均以恒速增长。裂纹快速增长阶段占时较长。 $\alpha$  的变化仍然不大( $7^\circ \sim 9^\circ$ ),在  $\delta < 200 \mu\text{m}$  时有  $\alpha/2 = \tan(\alpha/2) \approx \delta/(2a)$ ,故

$$\Delta\alpha \simeq \frac{\delta}{a} \quad (11)$$

$\delta > 200 \mu\text{m}$  后破坏区的边界层不再满足平面应变条件,因为此时  $\sigma$  超过了  $\sigma_y/2$  ( $\sigma_y$  随时间减

小),断裂机理发生改变。

对  $\delta < 200 \mu\text{m}$  这一阶段,可以通过分别改变  $\sigma$ 、 $a_0$  和  $T$  而得到其动力学表达式,结果为:

$$\frac{d\delta_0}{dt} = c_1 \sigma^{5.4} \quad (12)$$

$$\frac{d\delta_0}{dt} = c_2 \sigma_0^{1.8} \quad (13)$$

对三点弯曲来说,应力强度因子<sup>(5)</sup>

$$K = \frac{3PSa^{1/2}}{2BW^2} Y_1(a/W) \quad (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad (14)$$

式中  $P$  ——载荷;

$S$  ——两支点跨度;

$B$  ——样品宽;

$W$  ——样品厚。

所用试样的  $S/W$  为 8。作图并处理得

$$\frac{d\delta_0}{dt} = 17K^{4.5} \quad (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (15)$$

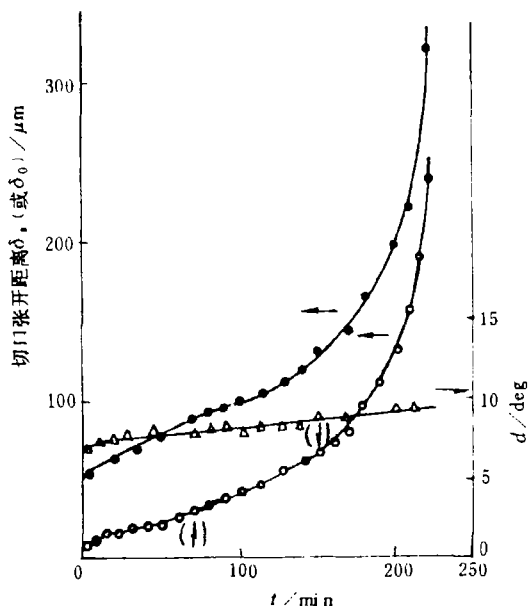


图9 弯曲时  $\delta$  (•)、 $\delta_0$  (○) 及张角  $\alpha$  (△) 与时间  $t$  的关系

$a_0 = 0.40\text{mm}$ ,  $T = 42^\circ\text{C}$ 。符号 (↑) 表示切口底部处微纤开始断裂; (↓) 表示切口底部处微纤全部断裂

在弯曲试验中,  $\delta < 15 \sim 25\mu\text{m}$  时为恒速段, 此时  $d\delta_0/dt$  基本不变化;  $20\mu\text{m} < \delta < 200\mu\text{m}$  时为缓慢加速扩展段;  $\delta > 200\mu\text{m}$  时裂纹才快速扩展并且很快达到断裂。在拉伸时微纤在恒速段即开始断裂, 但在弯曲试验中  $\delta > \delta_c$  后才开始断裂, 裂纹始有真正扩展, 且当  $\delta > 200\mu\text{m}$  后破坏区尖端部份钝化为气球状, 断裂机理发生改变。但若式(12)、(13)对  $\delta = 20 \sim 200\mu\text{m}$  仍有效, 则仍可由初始阶段预测此范围内  $\delta \sim t$  变化规律。设

$$\frac{d\delta}{d\delta_0} = \left( \frac{a_0 + \delta/\alpha}{a_0 + \delta_c/\alpha} \right)^k \quad (16)$$

则由式(12)、(13)可预期  $k = 1.8 \sim 2.2$ , 或为式(15)中  $K$  的指数的一半(即  $4.5 \times 1/2$ )。实际绘图给出  $k = 2$ 。这种一致性表明在  $\delta = 20 \sim 200\mu\text{m}$  范围内  $d\delta/dt$  等于  $d\delta_0/dt$  与裂纹形成并扩展之后的应力增强作用项[式(16)中的右项]的乘积, 通过作图处理可得:

$$d\delta_0/dt = 6K^{4.5} \quad (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (17)$$

而由式(15)和(16)预测此系数应为8。可见实测与预计值较为一致。

若改变温度, 还可以求出均聚 PE 弯曲断裂之 SCG 活化能大小, 此值为  $110\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

综合起来考虑, Marlex 6006 均聚 PE 的近室温低应力弯曲破坏的 SCG 动力学表达式为:

$$\frac{d\delta_0}{dt} = 17 \times 10^6 \sigma^{5.4} a_0^{1.8} \exp(-110000/RT) \quad (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (18)$$

其中  $\sigma$  的单位为 MPa;  $a_0$  为  $\mu\text{m}$ 。条件是: 温度为  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,  $\sigma$  为  $7.5 \sim 12\text{MPa}$ ,  $a_0$  为  $200 \sim 450\mu\text{m}$ 。

弯曲时  $\delta_c$  比拉伸时小得多, 又由式(14)~(17), 可得:

$$t_i = a a_0 / \left( \frac{d\delta_0}{dt} \right) \quad (19)$$

表2中所列为按此式计算之  $t_i$  值与实测值。两者比值平均为  $1.10 \pm 0.20$ , 比拉伸测试的预测更准确一些。

通过对均聚 PE 材料拉伸和弯曲破坏的测试, 得出两点基本结论: (1) 开裂过程的初始阶段决定开裂破坏时间的长短; (2) 在初始阶段, 破坏区形状和尺寸与 Dugdale 理论预测较为一致。

### 3.4 影响 PE 材料 SCG 过程的因素

3.4.1 温度 PE 在室温低应力下即可发生 SCG 过程, 而其它材料一般要在高温下才能发生。这是因为 PE 的  $T_g$  值特别低而且室温 ( $298\text{K}$ ) 已是其  $T_m$  的  $0.78$  倍, 在此温度下分子的运动已十分显著, PE 的非晶区处于橡胶态, 在室温下 PE 材料经长期低应力作用容易导致开裂破坏。反过来讲, PE 发生 SCG 的温度范围是有限的, 在此范围内温度增高则链段跃动与分子蠕变加速, 在宏观上表现为松弛加速进行, 断裂机理中剪切屈服占据越来越多的比重, 断裂时间因而减少。

3.4.2 分子量和分子量分布 图10是  $M_w$  不同的几种线性 PE 的  $\delta \sim t$  关系曲线。显然  $M_w$  增大后  $d\delta/dt$  减小, 故而  $t_i$  延长<sup>[6]</sup>。而 SEM(电

子显微镜)观察发现 SCG 过程的特征却是相同的。通过一系列实验,得出:

$$\frac{d\delta_0}{dt} = C\sigma^{5.4}a_0^{2.0}\exp(-115000/RT)$$

$$(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (20)$$

表 2 均聚 PE 弯曲断裂时间的实测值与预计值之比较

| $a_0$<br>$\mu\text{m}$ | $\sigma$<br>MPa | $d\delta_0/dt$<br>$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ | 预计 $t_f$ 值<br>min | 实测 $t_f$ 值<br>min | $t_{f, \text{实}}/t_{f, \text{预}}$ |
|------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 387                    | 9               | 0.110                                                 | 493               | 555               | 0.88                              |
| 396                    | 10              | 0.170                                                 | 326               | 335               | 0.97                              |
| 400                    | 11              | 0.240                                                 | 233               | 233               | 1.00                              |
| 415                    | 12              | 0.440                                                 | 132               | 155               | 0.85                              |
| 290                    | 12              | 0.200                                                 | 203               | 327               | 0.62                              |
| 315                    | 11              | 0.140                                                 | 315               | 426               | 0.74                              |
| 309                    | 10              | 0.110                                                 | 393               | 473               | 0.83                              |
| 239                    | 8               | 0.020                                                 | 1673              | 1920              | 0.87                              |
| 409                    | 11              | 0.220                                                 | 260               | 253               | 1.03                              |
| 404                    | 11              | 0.300                                                 | 189               | 220               | 0.86                              |
| 406                    | 10              | 0.160                                                 | 355               | 336               | 1.05                              |
| 399                    | 10              | 0.160                                                 | 349               | 362               | 0.96                              |
| 402                    | 10              | 0.150                                                 | 375               | 291               | 1.28                              |
| 396                    | 10              | 0.170                                                 | 326               | 386               | 0.85                              |
| 428                    | 9               | 0.130                                                 | 461               | 449               | 1.03                              |
| 458                    | 10              | 0.200                                                 | 321               | 265               | 1.20                              |

由式(20)可知,  $\sigma$ 、 $a_0$  及  $T$  对  $d\delta_0/dt$  的影响不受  $\bar{M}_w$  制约。这表明在  $\bar{M}_w > M_c$  时, 各种  $\bar{M}_w$  下的均聚 PE 的 SCG 机制是一致的, 微裂纹是由同一分子运动过程造成的且有相同的活化能。大量试验表明,  $d\delta_0/dt$  是由两个部分组成的: 一是破坏区形成的速率(rate of nucleation of the damaged zone); 二是微纤解缠绕的速率。由于实际的 PE 材料的  $\bar{M}_w$  超过 16 万, 远远大于  $M_c$ , 故分子的解缠绕过程不受  $\bar{M}_w$  大小的影响, 活化能是相同的。

然而  $\bar{M}_w$  不同的材料的  $t_f$  是不同的。为理解这一事实, 连结分子这一概念是至为重要的。在室温下 PE 的非晶区处于橡胶态, 分子间力极弱, 材料的强度主要是靠晶区以及晶区间的连

其中  $C$  因子与分子量有关:

$$C = 9.9 \times 10^3 / (\bar{M}_w - M_c) \quad (21)$$

$M_c$  为临界分子量。当  $\bar{M}_w$  降至  $M_c$  时会产生突然断裂。对于均聚 PE,  $M_c = 18000$ 。

结分子提供的。曾有人指出<sup>[7]</sup>,  $\bar{M}_w$  超过一定值后才会产生连结分子;  $\bar{M}_w$  越大, 连结分子数目越多, 分子越长;  $\bar{M}_w$  相同而分布较宽者, 其连结分子的解缠滑脱就较困难, 材料寿命自然长一些。但又因  $\bar{M}_w \gg M_c$ ,  $d\delta_0/dt$  与  $(\bar{M}_w - M_c)^{-1}$  也即  $(\bar{M}_w)^{-1}$  成比例, 故  $\bar{M}_w$  对  $d\delta_0/dt$  的影响很不显著。

3.4.3 热历史 图 11 及图 12 是 3 种不同热历史的均聚 PE 的  $\delta_0 \sim t$  与  $\sigma \sim \epsilon$  行为。冷却快则试样密度小, 连结分子缠绕少,  $\sigma_y$  也低, 故  $d\delta_0/dt$  大。

3.4.4 支链 乙烯与己烯-1 的共聚物尽管在每 1000 个主链 C 原子上只有 4.5 个丁基支链, 但在 80°C 下其破坏速率却比室温下均聚 PE

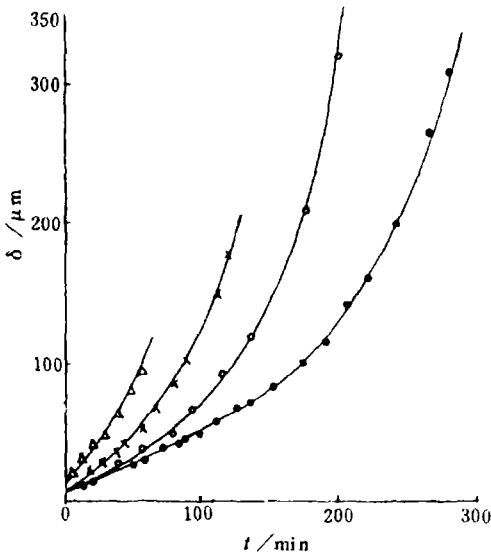


图10 具有不同 $M_w$ 的PE的 $\delta \sim t$ 关系曲线

( $\sigma = 10 \text{ MPa}$ ;  $a_0 = 0.25 \text{ mm}$ ;  $T = 42^\circ \text{C}$ )

$M_w$ :  $\Delta$ —6.7万;  $\times$ —10.6万;

$\bullet$ —13.7万;  $\circ$ —15.8万

慢  $10^2 \sim 10^3$  倍。在相同条件下,共聚PE的破坏区是极不规则的三角形,顶端不是尖角状,而是依 $\sigma$ 大小不同而呈不同曲度的弯弧状,就象均聚PE在高应力下表现的那样,而且共聚PE破坏区内的微纤不易拉断,其解缠活化能为  $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。依据 $\sigma$ 、 $a_0$ 和 $T$ 的不同,均聚PE的 $t_i$

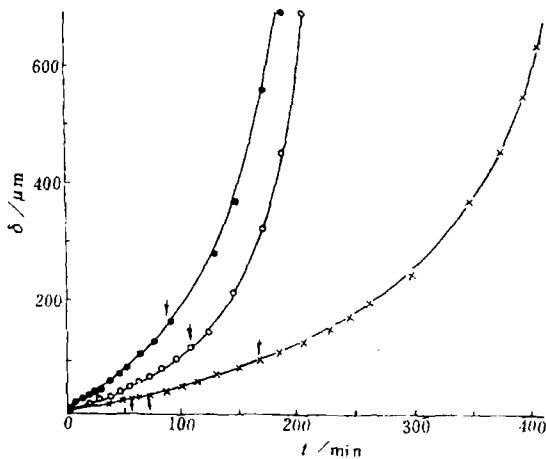


图11 不同冷速下冷却的PE的 $\delta_0 \sim t$ 关系曲线

( $\sigma = 11 \text{ MPa}$ ;  $T = 42^\circ \text{C}$ )

冷却速率: ( $\times$ )— $0.5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

( $\bullet$ )— $15^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; ( $\circ$ )—水中淬冷

为  $10 \sim 10^3 \text{ min}$ , 而共聚PE的 $t_i$ 为  $10^3 \sim 10^6 \text{ min}$ 。

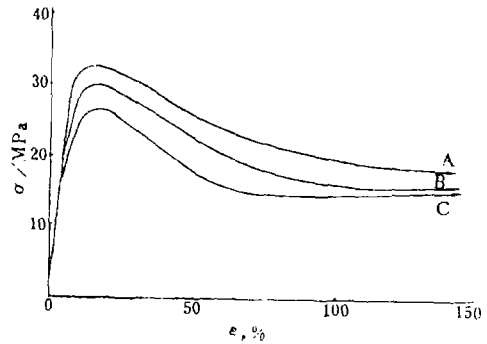


图12 不同冷速下冷却的PE的 $\sigma \sim \epsilon$ 行为

( $d\epsilon/dt = 0.3 \text{ min}^{-1}$ ;  $T = 27^\circ \text{C}$ )

A— $0.5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; B— $15^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; C—水中淬冷

为什么仅4.5个丁基支链就能使材料寿命大大延长呢? 这需从分子结构和分子运动上进行解释。产生断裂时必须有两个变化,即微纤的随时间减弱和破坏区的由弹性形变状态转为原纤化状态。前者包含有解缠过程,后者包含有屈服过程,其中连结分子的解缠滑脱作用是造成裂纹慢速增长的原因。由于PE的非晶区处在高于 $T_g$ 的状态,没有分子会被拉断,故此种情况下SCG速率是由连结分子从晶区的滑脱和非晶区的解缠决定的。带有支链的PE分子的解缠滑脱显然比线性PE困难得多,故断裂时间长得多。这也正是在实际应用中管材多采用共聚PE的原因。不过,支链的数量和长度是应该有最佳值的。若支链短而少,则对主链的滑移无多大阻碍;反之,若支链长而多,则整个材料的结晶度低且晶区疏松,连结分子所受约束作用过弱。因此,许多为管材提供PE树脂的厂家都确定了各自产品的最佳密度(密度是表征PE结构特征的最重要参数)。在实际应用的管材中,多采用乙烯与己烯-1或庚烯-1共聚,使支链为正丁基或正戊基,这个支链长度是由实际情况总结出的最佳值。支链最佳值为 $(4.5 \pm 0.5)$ 个丁基/1000个主链C原子,系因此时每两个支链间距离为25nm,刚好与PE晶片厚度相符,不

损害结晶, 连结分子滑移所受阻力的最大。图 13 所示材料寿命与支链数的关系正说明了这一点。

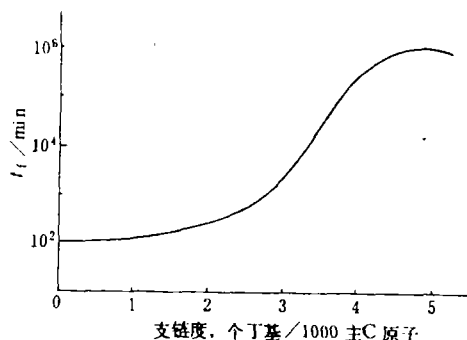


图 13 共聚 PE 管材破坏时间与其丁基支链数的关系

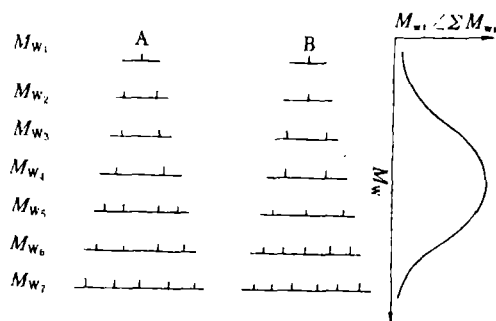


图 14 分子量分布相同、支化度相同但不同分子量级分上支化度不同的两种共聚 PE 的示意图 ( $M_{w1} < M_{w2} < \dots < M_{w7}$ , 右为分子量分布曲线)

除此之外, 许多牌号的共聚 PE 虽具有相同的  $\bar{M}_w$ 、相同的支链长度和数目, 但  $t_f$  却有很大差别。这是由结构上的细微差别造成的。如图 15 所示, A、B 两个牌号的树脂只因不同分子量级分上支化度不同, 致使  $t_f$  相差甚远, 显然  $t_{f,B} \gg t_{f,A}$ 。

## 4 结束语

在室温附近 PE 材料在小应力长期作用下会发生开裂, 宏观上表现为一种脆性断裂。断裂是由裂纹慢速增长 (SCG) 阶段和快速增长 (FCG) 阶段构成的。其中 SCG 阶段所用的时间占整个过程所用时间的绝大部分, 因此 SCG 阶段的持续时间的长短决定了 PE 材料的使用寿命。

命。

SCG 阶段包括一个短暂的恒速阶段和其后的为时较长的裂纹慢加速增长阶段。用室温低应力拉伸和 3 点弯曲试验可以模拟 PE 的这种开裂过程。应用 Dugdale 理论进行处理, 弯曲模拟比拉伸模拟更能预测 PE 的开裂破坏时间。对于均聚 PE 在室温低应力长期作用下导致的开裂破坏, 用 3 点弯曲试验模拟时可用下式预测 PE 的破坏时间:

$$t_f \approx a a_0 / \left( \frac{d\delta_0}{dt} \right)$$

PE 的这种开裂主要是由连结分子在非晶区的解缠和在晶区的滑脱造成的。这一机制受应力、温度、切口深度等外因和分子量与分子量分布、支化情况 (包括支化度、支链长度和不同分子量级份上的支化情况)、结晶情况等内因的影响。当应力  $\sigma$  小于  $\sigma_y/2$ 、温度接近于室温、切口深度不太大时 SCG 阶段的时间才占全部开裂过程的绝大部分; 当  $\sigma$  超过  $\sigma_y/2$ 、 $a_0$  变动较大或温度较高时, SCG 阶段显著缩短, 断裂机理会发生改变。材料的结构因素对此也有显著的影响。为了最大程度地提高 PE 管材的使用寿命, 实际大量应用的 PE 材料是每 1000 个主链 C 原子上带有  $(4.5 \pm 0.5)$  个丁基或戊基支链的共聚型 PE, 这是由实际应用结合材料测试所总结出来的最佳材料。

(后记 本文是在美国宾夕法尼亚大学材料科学系教授 N. Brown 于 1989 年底来华讲学所作报告的基础上经作者补充整理而成)

## 5 参考文献

- 1 J F Knott. Fundamentals of Fracture Mechanics, Butterworths, London, 1973, Chapter 3
- 2 D J Van Dijk. Private communication from Dutch Rubber and Plastics Institute Delft, 1984
- 3 X Lu and N Brown. J. Mater. Sci., 1986(21): 2423
- 4 X Lu and N Brown. J. Mater. Sci., 1986(21): 4081
- 5 W F Brown Jr and J E Strawley. ASTM STP410

- ( American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 1969)
- 6 Y L Huang and N Brown. J. Mater. Sci, 1988(23): 3648
- 7 Y L Huang and N Brown. J. Mater. Sci, 1988(23): 643

## Cracking Kinetics and Mechanism of Polyethylene Gas Pipe

Li Xiaosan, Qi Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

**Summary** Polyethylene gas pipe undergoes cracking and brittle failure in the neighbourhood of room temperature when a low stress is applied for a long period of time. The cracking process includes two stages, e. g. the slow crack growth (SCG) stage which takes most of the cracking period and the fast crack growth (FCG) stage which is a relatively very short period. The lifetime of PE pipe can be estimated by predicting the persistence time of the SCG stage. The SCG process can be simulated by conventional tensile test and three-point bending test of which the failure time can be predicted using Dugdale model;

The mechanism is that the cracking, which is a brittle failure, is caused mainly by the disentanglement of the tie molecules in the amorphous zone and by the slipping out of them from the crystalline zone. The SCG process is influenced by external factors such as applied stress, temperature, and the notch depth of the sample as well as degree of branching, branch length, and crystallinity.

**Key words** polyethylene pipe, crack growth, kinetics, brittle failure, Dugdale model

(上接第 236 页)

- 64 井上正己等. JP 63-293540(1988)
- 65 松本信雄等. JP 01-193349(1989)
- 66 Mazolyasni K S, West R, David L D. J. Am. Ceram. Soc, 1978(61):504
- 67 吴晓光, 费肖卿, 车晔秋, 张虹. 国防科技大学报. 1988, 10(2):39
- 68 宋永才. 国防科技大学报. 1989, 11(2):115
- 69 Schellenberg F M, Byer R L. Optics Letters, 1990, 15(4):242
- 70 Schellenberg F M, Byer R L. Chem. Phys, 1990, 166(4):331

## Development and Applications of the Chemistry of Polysilane polymer

Ji Faxiang, Ye Mingquan, Chen Minghua

(College of Chemical Engineering, East China Institute of Technology, Nanjing 210014)

**Summary** In this paper, the synthetic methods, UV absorption, photo sensitivity, electrical conductivity and such special properties of polysilane polymer are introduced. We also introduce here the chemical reactions of polysilane polymer and the applications of polysilane materials.

**Key words** Polysilane, Polysilane Polymer, Functional Material, Organometallic Polymer