

# 聚乙烯蠕变行为的时间 - 老化温度等效性研究

商允鹏<sup>1</sup>, 龚庆<sup>1</sup>, 李茂东<sup>2</sup>

<sup>1</sup>湘潭大学土木工程与力学学院, 湖南 湘潭

<sup>2</sup>广州特种承压设备检测研究院, 广东 广州

收稿日期: 2021年11月1日; 录用日期: 2021年12月3日; 发布日期: 2021年12月13日

## 摘要

聚乙烯(PE)材料广泛应用于油气输送管道工程中, 其力学行为具有显著的黏弹性, 材料的黏弹性表明其内部存在特征松弛时间。此特征松弛时间往往受到温度、应力水平和老化等因素的影响, 在探讨这一问题过程中出现了时间 - 温度等效原理、时间 - 温度 - 应力等效原理、时间 - 温度 - 老化时间等效原理等。借鉴这些等效思想, 本文提出一种关于时间 - 老化温度等效的类似WLF方程的移位因子方程, 并通过对不同老化温度下的PE试样进行一系列单轴拉伸试验, 分析老化温度对PE黏弹性能的影响, 构建出较为光滑的蠕变主曲线, 表明PE材料存在时间 - 老化温度等效性。

## 关键词

聚乙烯, 蠕变, 老化温度, 黏弹性

# Study on the Time-Aging Temperature Equivalence of Creep Behavior of Polyethylene

Yunpeng Shang<sup>1</sup>, Qing Gong<sup>1</sup>, Maodong Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Civil Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan Hunan

<sup>2</sup>Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou Guangdong

Received: Nov. 1<sup>st</sup>, 2021; accepted: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2021; published: Dec. 13<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Polyethylene (PE) material is widely used in oil and gas transmission pipeline engineering. Its mechanical behavior exhibits significant viscoelasticity. The viscoelasticity of the material reveals the existence of material's characteristic relaxation time. This characteristic relaxation time is usually affected by temperature, stress level and aging. In the process of discussing this problem, the time-

temperature superposition principle, the time-temperature-stress superposition principle, the time-temperature-aging time superposition principle and some others were proposed. Based on these equivalence theories, a shift factor expression similar to WLF equation for time-aging temperature equivalence is proposed in this paper. Through a series of uniaxial tensile tests on PE samples aged at different temperatures, the influence of aging temperature on the viscoelastic properties of PE is analyzed. A smooth creep master curve is constructed, which shows the time-aging temperature equivalence of PE material.

## Keywords

Polyethylene, Creep, Aging Temperature, Viscoelasticity

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

聚乙烯(Polyethylene, PE)材料具有耐腐蚀、抗震性好、重量轻、连接方便等优点,作为能源运输管道材料广泛地在国内外被使用,目前在国内外城镇燃气管道中的使用比例已达到 70% [1]。PE 作为一种典型的高聚物材料,具有明显的黏弹性力学行为,其力学响应具有明显的时间相关性。大量实验表明 PE 材料内部时钟或者特征时间的存在,同时这个特征时间受到诸多因素的影响,例如温度[2]、应力、和物理老化等等的影响。在对于这些因素的考察过程中,Williams [3]等提出半经验 WLF 方程,通过数学方法描述了温度变化与时间之间的等效关系,这种原理即为时间 - 温度等效原理,并可以通过自由体积理论推导得到[4]。类比于时间 - 温度等效原理, Luo [5]假设应力水平与自由体积分数之间,存在着类似温度与自由体积分数的线性关系,从而推导出一种时间 - 温度 - 应力等效原理的表述方式。使用时间、温度、应力三者之间的等效关系,对 PE 材料长期黏弹性力学行为进行建模和预测已经是较为常用的手段之一[6] [7]。Lainéa [8]通过改变温度的方式加速表征 PE 材料的长期黏弹性力学性能,从而达到预测结构使用寿命的目的。张毅[9]基于时间和应变率的新叠加原理,使用一系列松弛测试的结果构建 PE 长期行为主曲线,这种方法构建的主曲线显示了松弛模量下降具有两个转变。

除应力应变水平、温度对特征时间的影响显著,老化所能造成的影响也经过了大量的研究[10] [11]。经过老化后 PE 材料的力学性能发生了一定的变化,其原因在于老化过程中材料结晶度增加,自由体积减少,分子链的活动受到了影响[12]。老化温度越高,老化时间越长,材料老化程度就越高,造成 PE 材料的拉伸强度,断裂伸长率减小[13]。Al-Hadidy [14]进行了一系列试验确定了老化对于 PE 和聚丙烯改性沥青混凝土的力学性能的影响。郑健龙参考上述时间与应力、温度之间的等效关系,推导出了一种时间 - 温度 - 老化时间等效原理[15],对沥青材料进行蠕变试验得到了主曲线,并给出了温度变化与老化时间变化之间的关系[16]。本文考虑老化过程中,老化温度的升高对于材料黏弹性能的影响与延长老化时间的影响类似,对材料特征时间产生类似的改变,推导了一种关于时间 - 老化温度等效的类似 WLF 方程的移位因子方程,研究老化后 PE 材料的室温蠕变行为。

## 2. 等效理论

### 2.1. 时间 - 温度等效原理

根据自由体积理论,材料的黏度  $\eta$  和自由体积分数  $f$  的关系是[4]

$$\ln \eta = \ln A + B(1/f + 1) \quad (1)$$

其中,  $A$ 、 $B$  分别是材料常数。同时, 有被广泛使用的自由体积分数与温度变化的线性关系:

$$f = f_0 + \alpha_T(T - T_0) \quad (2)$$

式中,  $\alpha_T$  是自由体积分数关于温度的膨胀系数。定义温度移位因子为  $\varphi_T = \tau/\tau_0 = \eta/\eta_0$ , 其中  $\eta_0$  和  $\tau_0$  分别为参考温度  $T_0$  下的材料黏度和松弛时间,  $\eta$  和  $\tau$  分别为温度  $T$  下的材料黏度和松弛时间, 就得到了描述时间 - 温度等效原理的 WTL 方程[3]:

$$\log \varphi_T = -\frac{B}{2.303 f_0} \frac{T - T_0}{f_0/\alpha_T + T - T_0} = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (3)$$

式中,  $C_1 = B/(2.303 f_0)$ ,  $C_2 = f_0/\alpha_T$ 。

类比时间 - 温度等效的思想, 假设自由体积分数与应力水平的线性关系[17]:

$$f = f_0 + \alpha_T(T - T_0) + \alpha_\sigma(\sigma - \sigma_0) \quad (4)$$

式中  $\alpha_\sigma$  为自由体积分数的应力膨胀率。假定一个温度 - 应力联合移位因子  $\varphi_{T\sigma}$  满足

$$\eta(T, \sigma) = \eta(T_0, \sigma_0) \varphi_{T\sigma} \quad (5)$$

那么就有关于时间 - 温度 - 应力水平三者之间的相互等效的方式[17]:

$$\log \varphi_{T\sigma} = -C_1 \left[ \frac{C_3(T - T_0) + C_2(\sigma - \sigma_0)}{C_2 C_3 + C_3(T - T_0) + C_2(\sigma - \sigma_0)} \right] \quad (6)$$

式中,  $C_3 = f_0/\alpha_\sigma$ 。

## 2.2. 时间 - 温度 - 老化时间等效原理

考虑到很多高聚物材料, 包括 PE 材料, 其特征时间也会受到老化的影响, 故而也可以假定老化时间与自由体积分数存在着线性关系。其在忽略应力的影响时可以表达为[15]:

$$f = f_0 + \alpha_T(T - T_0) + \alpha_H(h - h_0) \quad (7)$$

式中,  $h$  是老化时间,  $h_0$  为参考老化时间,  $\alpha_H$  是自由体积分数关于老化时间的膨胀系数。同样地, 定义温度 - 老化时间联合移位因子满足  $\eta(T, h) = \eta(T_0, h_0) \varphi_{TH}$ , 就可以得到时间 - 温度 - 老化时间等效关系的一种表现形式[15]:

$$\log \varphi_{TH} = -C_1 \left[ \frac{C_4(T - T_0) + C_2(h - h_0)}{C_2 C_4 + C_4(T - T_0) + C_2(h - h_0)} \right] \quad (8)$$

式中,  $C_4 = f_0/\alpha_H$ 。

## 2.3. 时间 - 老化温度等效原理

经过老化后, PE 材料结晶度升高, 导致自由体积分数降低[12]。无论是延长老化时间, 或者是提高老化温度, 都会造成类似的效果[18]。所以参考时间 - 温度 - 老化时间等效原理的表达方式, 我们假定老化温度与自由体积分数之间也存在着一定的线性关系:

$$f = f_0 + \alpha_T(T - T_0) + \alpha_K(k - k_0) \quad (9)$$

式中,  $k$  表示老化温度,  $\alpha_K$  表示自由体积分数关于老化温度的膨胀系数。定义温度 - 老化温度联合移位因子满足  $\eta(T, k) = \eta(T_0, k_0) \varphi_{TK}$ , 则:

$$\log \varphi_{TK} = -C_1 \left[ \frac{C_5(T-T_0) + C_2(k-k_0)}{C_2C_5 + C_5(T-T_0) + C_2(k-k_0)} \right] \quad (10)$$

式中,  $C_5 = f_0/\alpha_K$ 。

若保持温度恒定, 即  $T-T_0 = 0$ , 式(10)将简化为:

$$\log \varphi_K = -\frac{C_1(k-k_0)}{C_5 + (k-k_0)} \quad (11)$$

$\varphi_K$  为老化温度移位因子。上式表明了时间与老化温度之间的等效关系, 以蠕变柔量  $D$  为例, 可具体表示为:

$$D(k, t) = D\left(k_0, \frac{t}{\varphi_K}\right) \quad (12)$$

### 3. 试验设置

试验试样为矩形高密度 PE 材料(图 1), 试验设备为 Care IPBF-300 原位双轴疲劳试验系统, 该系统可实现双轴独立控制加载, 配有同步非接触式视频引伸计, 可完成单轴或双轴拉伸、压缩、蠕变、循环试验。将试样分别放置在环境温度为  $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$  的老化试验箱内进行老化, 保温时间均为 36 小时, 定期取出后在常温( $22^\circ\text{C}$ )下存放 4 小时以上。

取部分试样首先进行常温下单轴简单拉伸试验, 加载速率恒为  $0.1 \text{ mm/s}$ 。

另取部分试样进行常温下单轴拉伸蠕变试验。加载条件为在拉应力为  $10.5 \text{ MPa}$  保持  $5000 \text{ s}$ , 初始加载过程保证匀速增加应力, 且不超过  $11 \text{ s}$ 。

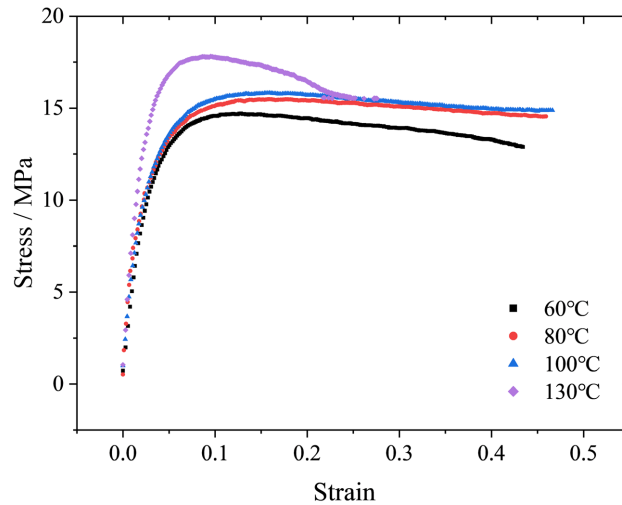


Figure 1. Schematic diagram of PE material sample  
图 1. PE 材料试样示意图

## 4. 试验结果与分析

### 4.1. 简单拉伸试验结果与讨论

单轴简单拉伸试验结果如图 2 所示, 对相同的老化时间(36 小时), 随着老化温度的升高, PE 材料的弹性模量随之增加, 屈服极限应力增加, 但相应的屈服应变降低。其中在较高温度  $130^\circ\text{C}$  老化后的试样, 很快出现颈缩现象。其原因在于老化过程中, 材料结晶度提高, 分子链的活动受到影响, 故而材料变硬[12]。

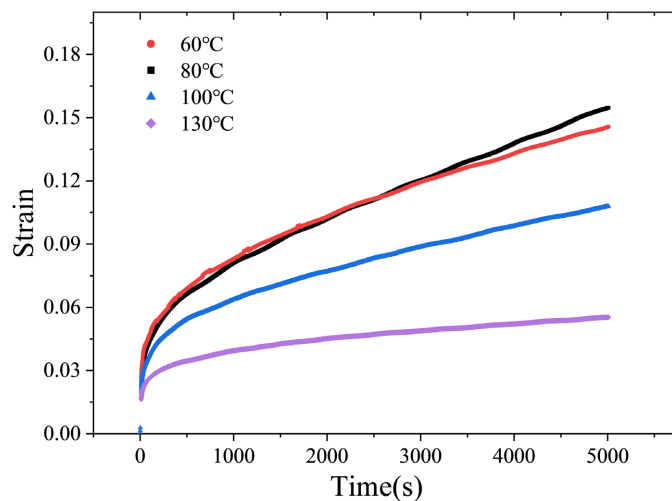


**Figure 2.** Stress-strain curves of simple tensile tests of sample aged for 36 hours at different temperatures  
**图 2.** 不同温度下老化 36 小时试样的简单拉伸应力 - 应变曲线

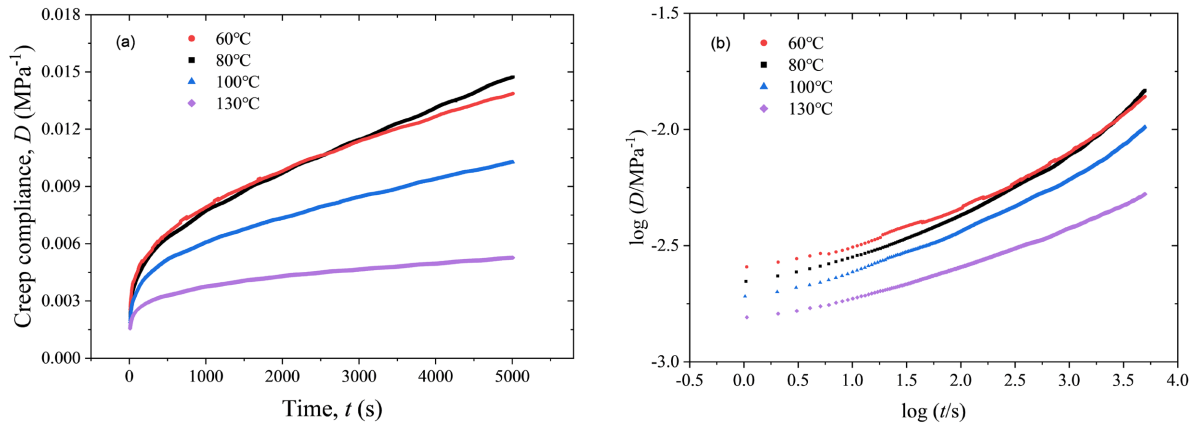
#### 4.2. 拉伸蠕变试验结果与讨论

如图 3 所示, 经过不同温度老化处理后, 随着老化温度的升高, PE 材料的在蠕变开始时的初始应变逐步降低, 蠕变也随之减小, 这种变化和一个确定温度下更长时间的蠕变表现相似。符合自由体积理论所阐述的, 老化温度越高, 自由体积分数越小。这意味着老化时的温度, 与应力、试验温度、老化时间都有着类似的对于材料特征时间的影响, 可能存在的一种等效关系。其中经过 60°C 老化和 80°C 老化后的蠕变曲线相差不大, 其主要是因为 36 小时老化时间的前提下, 在这两个温度下老化的程度较为近似。

对比图 4 所示各试验的蠕变柔量曲线, 尤其是在双对数坐标轴下观察所有蠕变柔量曲线发现, 各曲线近乎平行, 即老化温度与时间存在一定的等效关系, 故视老化温度 60°C 为参考老化温度, 对其余蠕变曲线沿时间对数坐标轴做移位, 得到一条如图 5 所示相较光滑的主曲线, 各曲线移位因子见表 1。从移位得到的主曲线中, 可以看出曲线经过移位后互相重合度较高, 且时间轴的尺度变化了大约两个数量级, 表明升高老化环境温度的过程中, 降低了材料的黏弹力学性能, 延长了特征松弛时间。

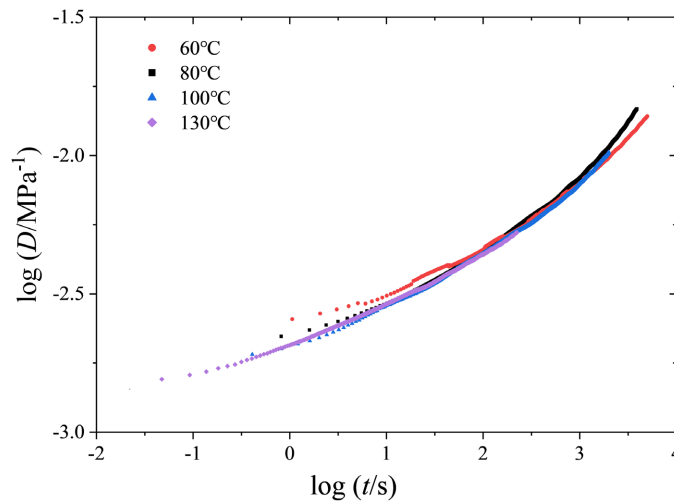


**Figure 3.** Creep curves of PE sample aged for 36 hours at different temperatures  
**图 3.** 不同温度下老化 36 小时试样的拉伸蠕变曲线



**Figure 4.** Creep compliance curves of sample aged for 36 hours at different temperatures. (a) Linear coordinates; (b) Double logarithmic coordinates

**图 4.** 不同温度下老化 36 小时试样的拉伸蠕变柔量。(a) 线性坐标；(b) 双对数坐标



**Figure 5.** Master creep compliance curve of sample aged for 36 hours at different temperatures

**图 5.** 不同温度下老化 36 小时试样的蠕变柔量主曲线

**Table 1.** Shift factors for master creep compliance curve of PE samples aged for 36 hours at different temperatures

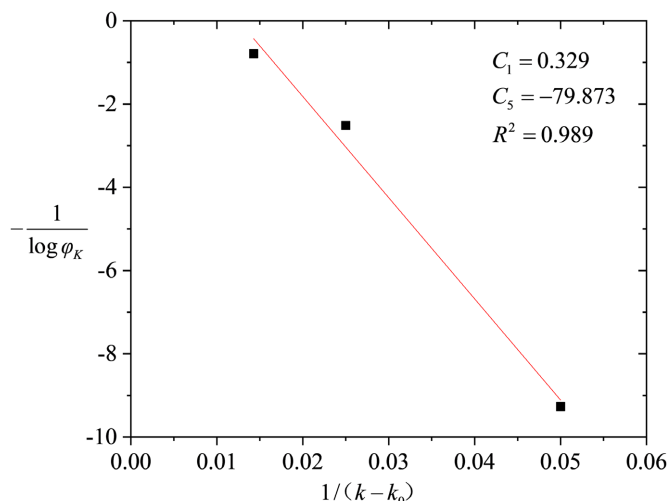
**表 1.** 不同温度老化 36 小时 PE 试样蠕变柔量主曲线的移位因子

试样老化温度(°C)	移位因子
60	1.00
80	1.28
100	2.50
130	18.18

将关于老化温度的移位因子方程(式(11))左右两边做倒数运算，可以得到一个线性关系式：

$$-\frac{1}{\log \varphi_k} = \frac{C_5}{C_1} \cdot \frac{1}{k - k_0} + \frac{1}{C_1} \quad (13)$$

将移位结果按照上式进行线性拟合分析，得到如图 6 所示的结果，数据与模型拟合良好。表示试验中老化温度的改变与材料特征松弛时间之间的关系，符合式(13)所描述的等效关系。



**Figure 6.** Variation of shift factor with ageing temperature  
**图 6.** 移位因子随老化温度的变化

## 5. 结论

老化使得 PE 材料弹性模量提高, 屈服强度应力变大的同时, 对黏弹性能也产生相应的影响, 即材料蠕变性能随着老化温度的提高逐渐减小, 表现出了类似与温度、应力、老化时间对于特征时间的影响效果。依据自由体积理论, 老化温度的提高使得自由体积分数减小, 假定其具有一定的线性关系, 推导出一种时间 - 老化温度等效的表达形式。通过不同温度老化处理的试样进行蠕变试验, 试验得到的蠕变曲线之间显示出互相近似平行的特点, 且可以沿对数坐标轴移位得到相对光滑的主曲线。移位结果表明曲线之间重合度较高, 移位因子与老化温度之间的关系符合所推导得到的时间 - 老化温度等效叠加的移位因子方程, 证明了 PE 材料满足时间 - 老化温度之间的等效关系。这种等效关系说明当材料老化温度提高, 材料特征松弛时间延长, 黏弹性能降低。

## 基金项目

本文由国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK159), 湖南省大学生创新创业训练计划项目(S202110530071)资助。

## 参考文献

- [1] 辛明亮, 李茂东, 张术宽, 等. 聚乙烯燃气管道失效模式研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(3): 16-20.
- [2] 陈翔, 王虎, 王雅. 层间接触条件下粘弹性铺装层蠕变分析[J]. 力学研究, 2020, 9(1): 1-9.
- [3] Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D. (1955) The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 3701-3707. <https://doi.org/10.1021/ja01619a008>
- [4] 杨挺青. 黏弹性理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 234.
- [5] Luo, W., Yang, T.Q. and An, Q. (2001) Time-Temperature-Stress Equivalence and Its Application to Nonlinear Viscoelastic Materials. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **14**, 195-199.
- [6] Popelar, C.H., Kenner, V.H. and Wooster, J.P. (1991) An Accelerated Method for Establishing the Long Term Performance of Polyethylene Gas Pipe Materials. *Polymer Engineering & Science*, **31**, 1693-1700. <https://doi.org/10.1002/pen.760312402>
- [7] Lai, J. and Bakker, A. (1995) Analysis of the Non-Linear Creep of High-Density Polyethylene. *Polymer*, **36**, 93-99. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90680-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90680-Z)



- 
- [8] Lainé, E., Bouvy, C., Grandidier, J.-C., *et al.* (2019) Methodology of Accelerated Characterization for Long-Term Creep Prediction of Polymer Structures to Ensure Their Service Life. *Polymer Testing*, **79**, Article ID: 106050. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106050>
- [9] Zhang, Y. and Jar, P.Y.B. (2016) Time-Strain Rate Superposition for Relaxation Behavior of Polyethylene Pressure Pipes. *Polymer Testing*, **50**, 292-296. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.12.014>
- [10] 安振华, 杨睿. 一种新型老化评价系统及在聚乙烯复合材料中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(2): 196-203.
- [11] 史文义. 不同温度下风电发电机组聚乙烯电缆老化性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(4): 20-22+30.
- [12] 李茂东, 陈国华, 杨波, 等. 热老化对恒定内压下 PE 管材性能的影响[J]. 塑料, 2019, 48(2): 127-131.
- [13] 田瑶君, 秦军, 熊玉竹, 等. PE100 材料的湿热老化性能及其寿命预测[J]. 塑料, 2015, 44(6): 9-11.
- [14] Al-Hadidy, A.I. (2018) Effect of Laboratory Aging on Moisture Susceptibility and Resilient Modulus of Asphalt Concrete Mixes Containing PE and PP Polymers. *Karbala International Journal of Modern Science*, **4**, 377-381. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.10.001>
- [15] 郑健龙, 吕松涛, 田小革. 沥青混合料时间 - 温度 - 老化等效性原理及应用[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2006, 3(3): 27-35.
- [16] 郑健龙, 马健, 吕松涛. 基于蠕变试验的沥青材料温度 - 老化等效性原理研究[J]. 中外公路, 2009, 29(3): 152-156.
- [17] Wenbo, L. (2001) Time-Temperature-Stress Equivalence and Its Application to Nonlinear Viscoelastic Materials. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **14**, 195-199.
- [18] 兰惠清, 沙迪, 孟涛, 等. 承压燃气聚乙烯管道热氧老化规律研究[J]. 天然气工业, 2016, 36(4): 78-83.