

# 电子束辐射氧化熔融态超高分子量聚乙烯膜

赵浩宇<sup>1,2</sup> 韩磊<sup>1,2</sup> 王静<sup>1,2</sup> 鲁曼丽<sup>1</sup> 张文礼<sup>1</sup> 王谋华<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 本研究采用电子束辐照技术,在空气与氧气气氛中对熔融态(150 °C)和常温(25 °C)条件下的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)膜进行辐射氧化处理,通过傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热仪、凝胶含量及小冲孔测试分析其结构与力学性能变化。实验结果表明:常温辐照时UHMWPE以交联为主,氧化程度低;熔融态氧气中辐照则引发显著氧化裂解,当吸收剂量为500 kGy时,凝胶含量为0,力学性能显著下降,小冲孔测试呈现出脆性断裂的特征;熔融态空气中辐照则呈现交联与氧化协同作用。研究证实,电子束辐照熔融态UHMWPE膜在氧气气氛下可高效促进氧化裂解,为聚乙烯化学回收提供新思路。

**关键词** 超高分子量聚乙烯,电子束辐照,辐射氧化,高温辐照,氧化指数

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0053

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0053

引用该文:

赵浩宇,韩磊,王静,等.电子束辐射氧化熔融态超高分子量聚乙烯膜[J].辐射研究与辐射工艺学报,2026,44(1):010202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0053.

ZHAO Haoyu, HAN Lei, WANG Jing, *et al.* Electron beam irradiation-induced oxidation of molten ultra-high molecular weight polyethylene films[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(1): 010202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0053.



## Electron beam irradiation-induced oxidation of molten ultra-high molecular weight polyethylene films

ZHAO Haoyu<sup>1,2</sup> HAN Lei<sup>1,2</sup> WANG Jing<sup>1,2</sup> LU Manli<sup>1</sup> ZHANG Wenli<sup>1</sup> WANG Mouhua<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT** This study employed electron beam irradiation technology to perform radiation-induced oxidative treatment on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) films under air and oxygen atmospheres, in molten (150 °C) and room temperature (25 °C) states. The structural and mechanical properties were analyzed

基金资助: 国家自然科学基金项目(12375357)

第一作者: 赵浩宇,男,2001年12月出生,2023年6月本科毕业于中国石油大学(北京),现为中国科学院上海应用物理研究所读硕士研究生,高分子化学与物理专业

通信作者: 王谋华,研究员, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2025-06-25; 修回 2025-09-09

Supported by National Natural Science Foundation of China (12375357)

First author: ZHAO Haoyu (male) was born in December 2001, and obtained his bachelor's degree from China University of Petroleum (Beijing) in June 2023. Now he is a graduate student at Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, majoring in polymer physics and chemistry

Corresponding author: WANG Mouhua, professor, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn

Received 25 June 2025; accepted 09 September 2025

through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), gel content measurement, and small punch tests. The experimental results indicate that irradiation at room temperature primarily induces cross-linking in UHMWPE, with a low degree of oxidation. In contrast, irradiation in the molten state under an oxygen atmosphere triggered significant oxidative degradation. At an absorbed dose of 500 kGy, the gel content was reduced to zero, accompanied by a notable decline in mechanical properties, and the small punch tests exhibited characteristics of brittle fracture. Irradiation in the molten state under an air atmosphere also demonstrated a synergistic effect between cross-linking and oxidation. The study confirms that electron beam irradiation of molten UHMWPE films in an oxygen atmosphere can efficiently promote oxidative degradation, offering a new strategy for the chemical recycling of polyethylene.

**KEYWORDS** Ultra-high molecular weight polyethylene, Electron beam irradiation, Radiation-induced oxidation, High-temperature irradiation, Oxidation index

**CLC** TL13

聚乙烯(PE)的辐射效应是发现最早、研究最深入的领域。当PE自身单独受到电离辐射作用时主要发生析氢、交联、生成双键、产生陷落自由基等反应；而当其他活性分子存在时，PE则会在电离辐射的诱导下发生辐射接枝、辐射氧化等反应。这些辐射反应大多已经获得应用：辐射交联用于改善PE材料的使用性能<sup>[1-2]</sup>；辐射接枝用于制造合成PE改性材料<sup>[3]</sup>；辐射析氢和产生双键在某些领域用于评价PE的辐照过程。与之相反，辐射氧化则会引起PE裂解，导致性能劣化，需要在辐射加工过程中尽量避免<sup>[4]</sup>。最近，随着绿色循环经济的兴起，开发针对PE这一最大类合成高分子材料的再利用技术备受瞩目，其中，将PE通过各种方式裂解为高附加值的小分子化学品是重点发展方向之一，但聚乙烯结构稳定，分子链较长且缺乏可反应的活性位点，因此，化学回收的反应条件比较苛刻并且产物的产率较低<sup>[5]</sup>。在此背景下，辐射氧化可以使PE的分子链断裂，并且可引入羰基等极性官能团<sup>[6]</sup>，因此有望用于PE的化学回收反应<sup>[7]</sup>，而如何提高PE的氧化程度从而提高裂解与氧化程度就成为了研究关注的重点。

根据氧化反应发生的时机可将PE的辐射氧化分为以下两种方式：第一种氧化是预辐射氧化，即先在真空或惰性气体中对PE进行电离辐射，再置于氧化气氛中进行氧化。这种氧化由辐射诱导陷落自由基引发，相对缓慢，对于评价和防止辐射加工PE材料的性能劣化至关重要。例如，韩磊等<sup>[8]</sup>采用多变量分析的方法系统地研究了预辐射氧化过程，发现吸收剂量、氧化温度、氧气分压均对PE的预辐射氧化产生影响。第二种氧化是直接辐射氧化，即将PE置于氧气气氛中进行电离辐射

使其氧化。Suljovrujic等<sup>[9]</sup>研究表明，PE的辐射氧化受剂量、剂量率、氧气分压的影响显著。使用 $\gamma$ 射线辐照时，由于 $\gamma$ 射线辐照的剂量率较低，在同等吸收剂量下，辐照时间较长，氧气可以充分扩散到材料中，因此，辐射氧化反应剧烈，氧气分压越大、剂量率越小，聚乙烯的氧化层越厚。刘思梅等<sup>[10]</sup>研究发现，上述两种氧化过程的机理有所不同，在 $\gamma$ 射线辐照条件下，直接辐射氧化较预辐射氧化过程要快得多，辐射氧化与PE中溶解氧气的辐射活化有关。因此，提高辐射氧化程度需要多方面促进辐照过程中PE基体中氧气浓度。

相比于钴源，电子束是更容易大规模工业应用的辐射源，然而电子束辐照时，剂量率非常高<sup>[11]</sup>，导致PE中的溶解氧气迅速消耗，因此，辐射氧化效应几乎可以忽略不计。利用电子束辐射氧化PE时，提高氧化气氛浓度，尤其提高氧气在PE基体中的浓度对于加速辐射氧化非常重要。我们推断熔融态下的PE处于非晶态，此时氧气扩散进入聚乙烯基体内会更加容易，从而辐照氧化行为将会大幅增加。为此，本文选用电子束作为辐射源，选择用熔融态时不流动的超高分子量聚乙烯薄膜作为研究对象开展辐射氧化研究。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、凝胶含量测试、小冲孔等技术分析研究超高分子量聚乙烯(UHMWPE)膜辐射氧化行为和力学性能变化情况。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

超高分子量聚乙烯膜(UHMWPE, GUR 4150),

厚度 0.28 mm。将 UHMWPE 膜裁成若干 5 cm×5 cm 的标准样片, 分别置于氧气气氛、空气气氛密封的封装袋中备用。

## 1.2 方法

将上述备用的样品分成完全相同的两份, 一份置于电子束在线加热辐照炉中加热至 150 °C, 并且保温 30 min, 以确保 UHMWPE 膜完全融化; 另一份置于炉外, 即在室温条件下辐照。两份样品同时用电子加速器辐照, 单次辐照剂量为 5 kGy, 通过多次辐照至所需剂量, 常温下辐照处理的样品需在氮气中于 120 °C 退火 1 h。

电子加速器: 1.5 MeV 电子加速器(中国科学院上海应用物理研究所), 电子束能量为 1.2 MeV, 束流为 2 mA。

样品编号及处理方法: 原样编号为 original, 两种辐照气氛: 空气(Air)和氧气(O<sub>2</sub>); 两种辐照温度: 常温(r.t.)和熔融态(molten)。根据处理方法以及吸收剂量将样品编号为 Air/O<sub>2</sub>-r. t. / molten-xxx kGy, 文中简称 A/O(r.t./m)-xxx, 如样品 O<sub>2</sub>-molten-500 kGy, 文中简称为 O(m)-500, 表示在氧气气氛下对熔融态 UHMWPE 进行辐射氧化, 吸收剂量为 500 kGy。而将相应的处理方法简称为 A/O(r.t./m), 如 A(m)表示辐照气氛为空气、熔融态辐射氧化处理方法。

## 1.3 分析测试方法

用差示扫描量热仪(型号:DSC 3, 梅特勒-托利多公司)测量 UHMWPE 膜的熔点  $T_m$  及结晶度  $X_c$ 。测试方法: 在 30~180 °C 进行动态扫描, 升温速率为 10 °C/min, 循环上述扫描过程两次, 选用消除了热历史的第二次升温曲线进行数据处理。测定 UHMWPE 膜的熔融焓并利用 100% 结晶 UHMWPE 的熔融焓计算出相应的结晶度, 计算见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中:  $\Delta H_m$  表示样品熔融焓;  $\Delta H_m^0$  表示 100% 结晶 UHMWPE 的熔融焓, 其值为 293 J/g。

傅里叶变换红外光谱仪(型号: VERTEX70V, 德国布鲁克公司)测试方法: 透射法, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>, 截取 2 100~1 600 cm<sup>-1</sup> 的测试曲线进行数据分析。数据分析: 1 718 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应羰基的伸缩振动峰, 2 020 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应 -CH<sub>2</sub>- 的扭曲变形振动峰,

通过上述两处的峰面积的比值计算氧化程度(OI, 以  $I_o$  表示)值, 用以评价 UHMWPE 膜的氧化程度, 计算如式(2)。

$$I_o = \frac{A_{1670-1800}}{A_{1980-2100}} \quad (2)$$

式中:  $A_{1670-1800}$  和  $A_{1980-2100}$  分别表示羰基以及参比官能团在相应波数下与基线围成的面积。

小冲孔测试在型号为 5940 系列单立柱台式机架(INSTRON 公司)仪器上进行。将 UHMWPE 膜制备成直径为 6.3 mm 的圆片用以测试, 测试按照 ASTM F2183-2002 标准进行, 测试夹具自制, 测试温度为 (23±2) °C, 试验速度为 0.5 mm/min。在 Origin 中绘制载荷-位移曲线, 并从曲线上读出相应参数值。

凝胶含量 ( $C_{Gel}$ ) 测试: 将样品裁剪为质量  $M_1$  的正方形片, 将其包裹在质量为  $M_2$  的不锈钢丝网中, 并编号, 将其放入二甲苯溶液中, 于 120 °C 加热 4 h, 然后升温至 130 °C 保温 3 h, 取出不锈钢丝网, 用乙醇清洗、烘干、称重质量记为  $M_3$ , 凝胶含量的计算见式(3)。

$$C_{Gel} = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 辐射氧化 UHMWPE 膜的红外光谱分析

FTIR 能够表征 UHMWPE 膜的官能团变化, 从而评价其氧化行为。对 A(r.t.)、A(m)、O(r.t.)、O(m) 处理方法的电子束辐射氧化 UHMWPE 膜进行 FTIR 测试, 结果如图 1 所示。位于 2 020 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 -CH<sub>2</sub>- 的扭曲变形振动峰, 该峰是 PE 的特征吸收峰之一, 该峰的吸收峰强度与氧化过程无关, 因此选择其作为参比峰。谱图上位于 1 718 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于酮羰基的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>, 该峰由聚乙烯链段氧化产生。因此, 可以通过观测酮羰基吸收峰的强度变化评价 UHMWPE 膜的氧化程度。

图 1(a) 为空气常温电子束辐照氧化 UHMWPE 样品不同吸收剂量的红外谱图, 可以看到, 随着吸收剂量的升高, 羰基伸缩振动峰的强度略有增加, 峰值从 50 kGy 辐照样品的 0.13 增加到 500 kGy 辐照样品的 0.24。而使用  $\gamma$  射线辐照氧化 UHMWPE, 吸收剂量仅为 100 kGy 时, 羰基伸缩振动峰的峰值就已达到 1.94<sup>[10]</sup>。可以发现, 用电子

束辐照 UHMWPE 时，氧化程度明显小于  $\gamma$  射线引起的辐射氧化。这是因为，电子束辐照时剂量率非常高，氧气来不及与聚乙烯分子反应就已完全消耗。图 1(b) 是空气熔融态辐照样品的红外光谱图，羰基伸缩振动峰强度随剂量增加逐渐提高，从 50 kGy 辐照样品的 0.2 增加到 500 kGy 辐照样品的 0.65，这是因为提高温度一方面提高了自由基反应的速度，另一方面也促进了氧气的扩散过程，二者共同作用提高了辐射氧化的程度。其中，自由基自身的氧化反应受温度影响有限，促进氧化作用主要由氧气扩散作用导致，即熔融态时 UHMWPE 熔体内氧含量较高造成的。将辐射氧化的气氛改为氧气，结果如图 1(c)、(d) 所示。可以看到，辐射氧化的程度较空气中辐照时的明显提高。氧气常温辐照时，样品的氧化程度较空气熔融辐照时略低。而氧气熔融态下辐照时，氧化程度迅速提高，吸收剂量 500 kGy 时，氧化羰基伸缩振动峰强度接近 2，远超其他条件时的数值。

综合来看，常温辐射氧化的样品羰基伸缩振动峰相对强度受吸收剂量的影响不大，而相比之下熔融态下的变化则更为明显。在常温状态下，由于晶区限制了氧气的扩散，因此，只有在非晶区产生的自由基有机会参与氧化反应，而在晶区产生的陷落自由基无法参与反应。在熔融态下不

存在晶区的限制，氧气更容易溶解在分子基体中，氧化反应更加剧烈。

为了定量分析并比较各种辐照条件下 UHMWPE 的辐射氧化程度，以  $2020\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对羰基吸收进行归一化处理并积分，得到 OI 值，用以表示 UHMWPE 膜的氧化程度，4 种辐照条件下的 OI 计算结果如图 2 所示。由图 2 可知，常温条件下辐射氧化程度受到气氛影响不大，尽管氧气和空气中氧气的分压比为 5:1，但 OI 值并未呈现该比值，说明此时的氧化是由 UHMWPE 中溶解氧气造成的，而不是气氛中氧气扩散至材料基体引发的氧化，即常温时高分子基体中溶解的氧气基本一致。并且随着吸收剂量的增加，氧气扩散较慢，OI 值变化缓慢。而在熔融态下，虽然 OI 值仍低于氧气分压比值，但是随着吸收剂量的增加，该比值逐渐趋近于氧气分压比值。这可能是熔融态下，氧气的扩散不再受到晶区的限制，可较快地进入材料基体参与氧化。

结合 4 种条件下辐照氧化样品的红外谱图分析，可得室温下电子束辐照时氧化程度低，氧气分压的提高对氧化程度提高不明显；在熔融态下电子束辐射氧化大幅度加快，氧气分压对提高氧化程度作用明显。其中，氧气中熔融态辐照氧化速率是空气中常温辐射氧化速率的数倍。

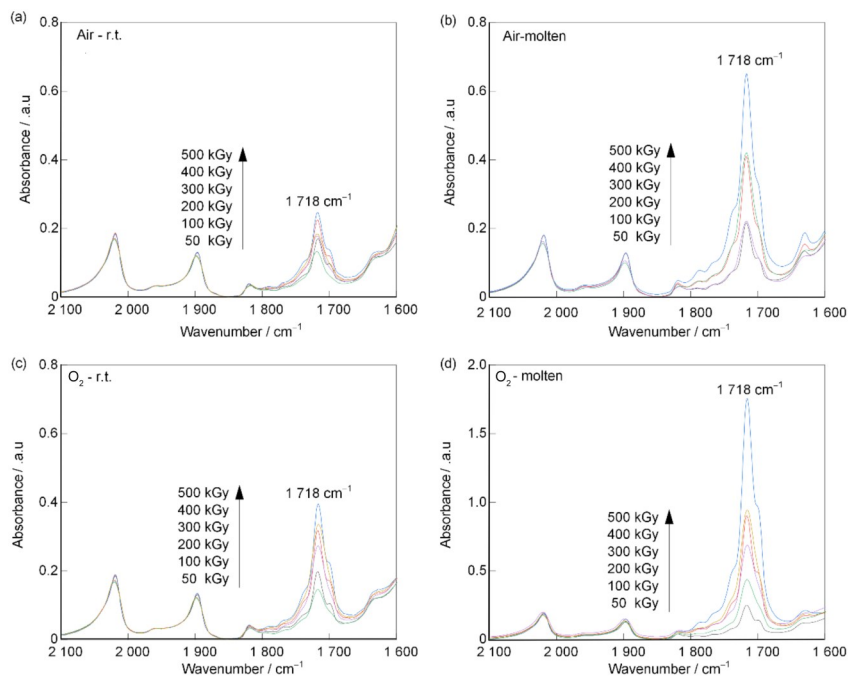


图 1 不同辐照氧化条件下的 UHMWPE 膜红外光谱图：(a) A(r.t.)；(b) A(m)；(c) O(r.t.)；(d) O(m)

Fig.1 FTIR spectra of radiation-oxidized UHMWPE film under varied conditions:

(a) A(r.t.); (b) A(m); (c) O(r.t.); (d) O(m)

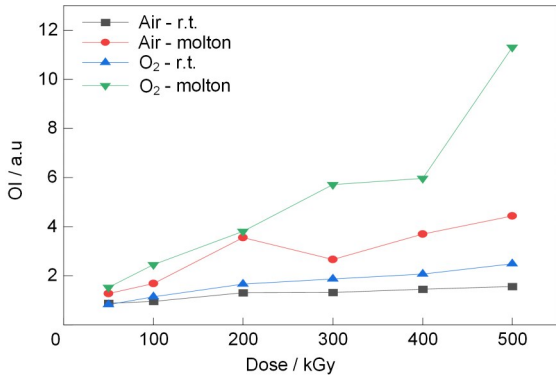


图2 不同辐射氧化条件下UHMWPE膜的OI值  
Fig.2 OI value of radiation-oxidized UHMWPE film under varied conditions

### 2.2 辐射氧化UHMWPE膜的热分析

DSC是常用的高分子材料热性能的测试方法。

采用DSC方法,通过测算辐射氧化UHMWPE的结晶度 $X_c$ 和熔点 $T_m$ ,分析UHMWPE膜的交联和裂解行为。辐射交联点会限制原本排列规整的聚乙烯分子链段结晶,降低结晶度<sup>[13]</sup>,同时令晶体的尺寸减小,熔点降低。辐射氧化时情况比较复杂,一方面辐射氧化会造成聚乙烯分子链的断裂,诱导非晶区的二次结晶,使得结晶度增加;另一方面辐射氧化引入羰基等极性官能团,破坏分子链的规整性,令聚乙烯分子链难以形成大尺寸的晶体,熔点降低<sup>[14]</sup>。

对4种电子束辐照条件下的样品进行DSC测试,为消除热历史,DSC曲线均采用第二次升温曲线,图3中列出部分样品DSC测试信息。

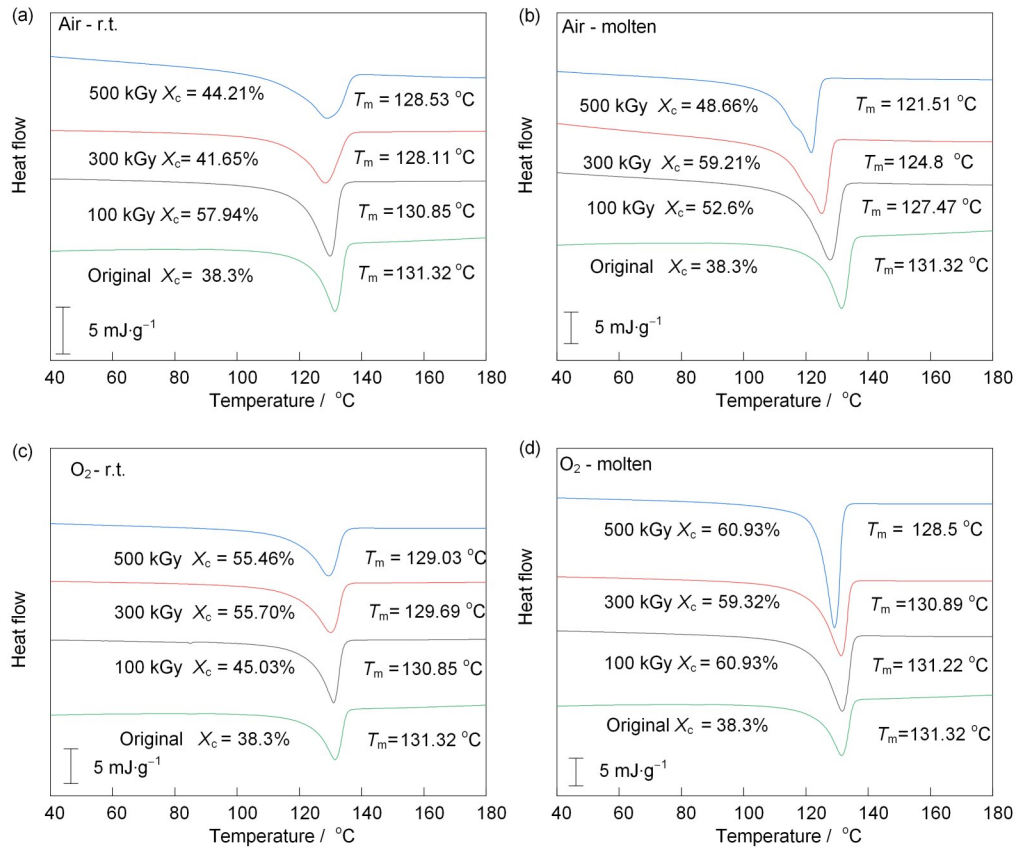


图3 不同实验条件下辐射氧化UHMWPE膜的DSC曲线:(a) A(r.t.);(b) A(m);(c) O(r.t.);(d) O(m)  
Fig.3 DSC curve of radiation - oxidized UHMWPE membrane under varied conditions:  
(a) A(r.t.); (b) A(m); (c) O(r.t.); (d) O(m)

图3(a)为在空气室温辐照的样品DSC曲线,结晶度从未辐照样品的38.3%,先增加到100 kGy时的57.94%,然后结晶度呈现不断降低趋势;熔点 $T_m$ 从未辐照样品的131.32 °C,逐渐降低到128.53 °C。结晶度增加是辐射造成的分子链重排的结果,而后续的降低则是辐射交联点影响结晶的结果。从

图3(b)可以看到,空气熔融态辐照样品的结晶度从未辐照时的38.3%,增加到100 kGy时的52.6%;熔点从131.32 °C逐渐降低到121.51 °C。改变辐照气氛为氧气,从图3(c)中可得,氧气室温辐照样品的结晶度从100 kGy时的45.03%,增加到300 kGy时的55.7%,然后略有降低;熔点总体变

化不大，从未辐照时的 131.32 °C，逐渐降低到 129.03 °C。与之类似，从图 3(d)中可看出，熔点从未辐照的 131.32 °C，逐渐降低到 128.5 °C。尤其值得注意的是图 3(a)、(c)、(d)样品的吸热曲线峰型均是典型的高斯分布，而只有图 3(b)的峰形发生了明显的变形，这种变形与 UHMWPE 在氮气中辐照交联的 DSC 曲线类似，因此，可以认定在空气气氛中熔融态辐射氧化的 UHMWPE 膜存在交联反应。

DSC 测试结果表明，室温下电子束辐照氧化在发生氧化的同时，也存在着交联反应。熔融态空气中辐照时，以交联反应为主；而熔融态氧气中辐照时，辐射氧化强烈。

### 2.3 凝胶含量分析 UHMWPE 的氧化程度

由于分子量巨大，UHMWPE 在良溶剂中只能溶胀，而难以完全溶解<sup>[15]</sup>。然而，当 UHMWPE 发生显著裂解时，其分子量降低，溶解性随之增强。因此，可以通过测量凝胶含量来评估 UHMWPE 的裂解程度。将 4 个条件下获得的 UHMWPE 凝胶含量分析结果列于图 4。

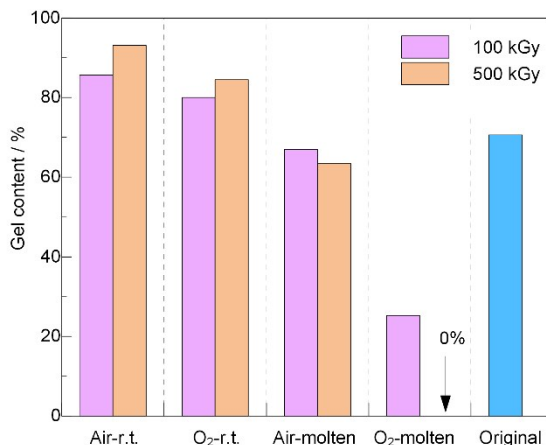


图 4 不同条件处理的 UHMWPE 膜的凝胶含量(彩色见网络版)

Fig.4 Gel content of UHMWPE films treated under different conditions (color online)

可以看到，在常温下辐照的 4 种 UHMWPE 膜的凝胶含量均高于原样 (70.4%)，说明此时 UHMWPE 以交联反应为主，并且气氛对交联的影响程度并不大。相反，UHMWPE 在熔融态下空气辐照后凝胶含量较原样略有降低，说明此时辐射裂解已经发生。在氧气中熔融态辐照后 UHMWPE 的凝胶含量大幅度降低，其中当吸收剂量为 500 kGy 时，凝胶含量为 0，说明此时裂解较为剧

烈。从凝胶含量分析看出，室温条件下无论在空气还是氧气中 UHMWPE 电子束辐照主要以交联为主；而熔融状态下，在纯氧气中 UHMWPE 的电子束辐照主要发生辐射氧化裂解，在空气中则裂解和交联相互交织。

### 2.4 小冲孔测试辐射氧化 UHMWPE 的力学性能

小冲孔测试用于测试小尺寸样品的力学性能，与常规力学性能测试结果具有统一性。小冲孔测试最初用于评价小体积金属样品机械性能的测试方法<sup>[16-18]</sup>，Dong 等<sup>[19]</sup>率先将小冲孔试验用于测试超高分子量聚乙烯的性能，用以直接评价 UHMWPE 的机械性能。本实验选用的 UHMWPE 膜尺寸较小，难以进行常规的拉伸测试，因此本实验选取部分样品进行小冲孔测试，研究辐射氧化对 UHMWPE 膜力学性能的影响，测试结果如图 5 所示。

图 5(a)中，未辐照样在测试初期位移-载荷近似呈线性增加，载荷逐渐达到峰值，此时的峰值称为屈服强度；进一步增加位移，载荷不增反降，此时样品开始塑性形变，将这一过程曲线称为伸长区；最终载荷突然降低，样品断裂，测试终止，此时的载荷称为极限载荷，对应的位移称为极限位移。首先对 O(m)-100 与 A(m)-100 进行测试，见图 5(a)，可以看到，二者的屈服强度相比原样都有着明显的下降，但拉伸曲线极限位移较原样略有增加，分别为 3.63 mm 和 4.05 mm。屈服点强度减低可能是微氧化造成的，极限位移增加说明此时可能存在着交联<sup>[20]</sup>，并且屈服点之后，A(m)-100 的测试曲线在断裂前还存在着明显的上升的趋势，该现象是 UHMWPE 的交联的直接证据。载荷上升区的起始位移 (3.68 mm) 恰好接近 O(m)-100 的极限位移 (3.63 mm)，而 O(m)-100 与 A(m)-100 的 OI 值差别较小，分别为 1.28 与 1.53，基本排除了氧化程度不同造成的极限位移的差异，因此这暗示着该载荷上升区域体现的是交联网络的性质。而原样和 O(m)-100 中则没有该载荷上升区，说明二者不存在交联现象或交联较少。图 5(b)是室温吸收剂量 500 kGy 时的样品测试图。O(m)-500 与 A(m)-500 的屈服载荷相比，低剂量的样品继续降低，伸长区明显缩短，氧化造成的断链使得 UHMWPE 链缠结减少，链与链之间的作用力减少，因此，伸长区会随着氧化程度的加深

而减少。A(r.t.)-500和O(r.t.)-500样的测试结果如图5(c)所示,其中A(r.t.)-500的OI值与A(m)-100和O(m)-100的相近,可以看到,在屈服点之后,A(r.t.)-500以及O(r.t.)-500的测试曲线都有着明显的载荷上升区,表明存在着交联反应,且极限强度均超过原样,同样地,A(r.t.)-500也存在着二次上升的趋势,并且上升的起点的位移也恰好接近O(r.t.)-500的极限位移。

为了更直观地说明不同处理方法下样品的差异,对部分小冲孔测试后的样品拍照,照片如图5(d)所示。图5(d)中1)为原样的照片,可以看到,测试后的样品呈现“礼帽形”,并且在“帽沿”附近

有一圈明显的透明条纹,这是UHMWPE膜拉伸的结果。交联样A(r.t.)-500的测试结果如图5(d)中2)所示,与原样相比其“礼帽”的长度略有降低,并且透明条纹几乎消失。图5(d)中3)半交联样A(m)-100的断口处较原样伸长得更多,说明辐射交联使得其延展性得到了提升。图5(d)中4)裂解样O(m)-500未呈现出典型的“礼帽形”,表现为脆性断裂,断口处裂纹较多,表明辐射氧化显著降低材料的韧性。

小冲孔试验表明,在常温状态辐照时UHMWPE膜存在交联反应,在氧气熔融态辐照时UHMWPE膜的辐射氧化显著降低材料的力学性能。

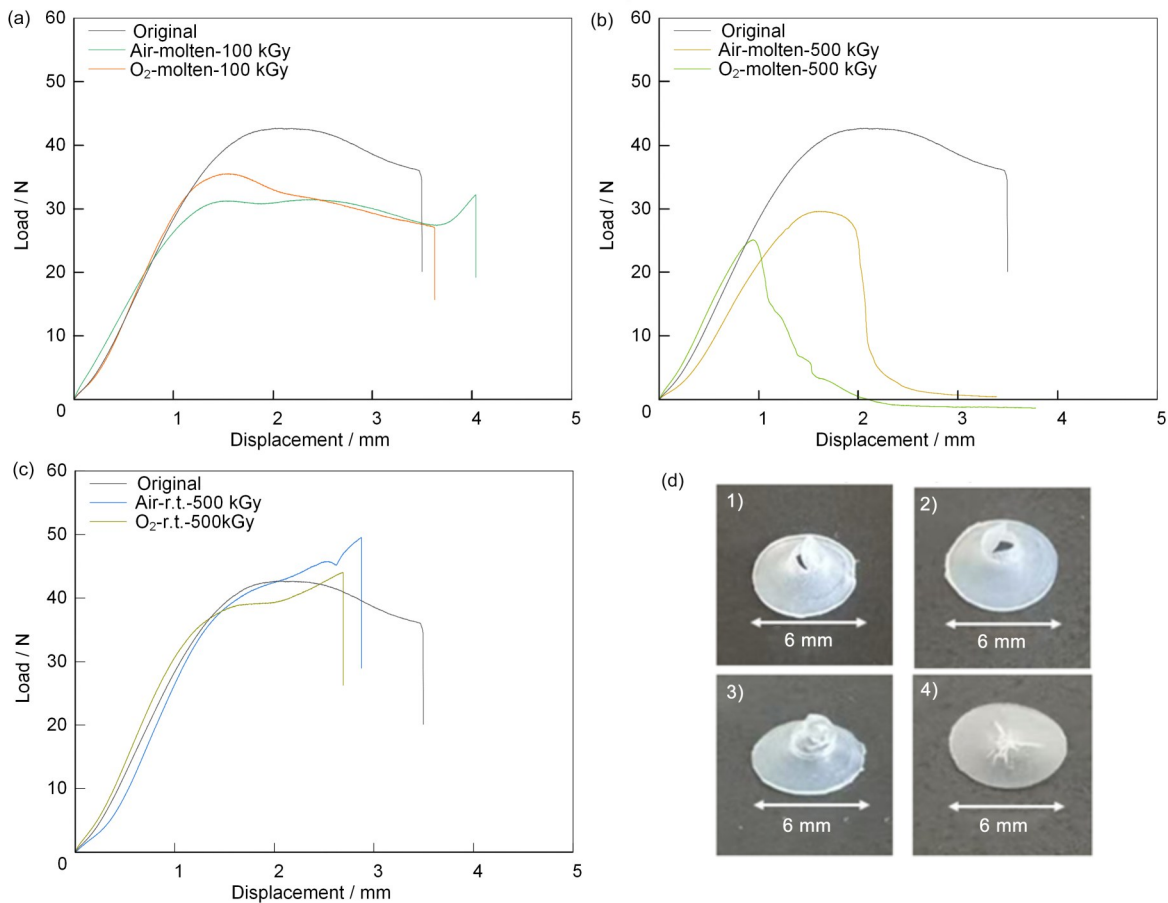


图5 辐射氧化UHMWPE膜的小冲孔测试曲线以及小冲孔测试后选定样品的光学照片:  
(a)A(m)-100 vs. O(m)-100; (b)A(m)-500 vs. O(m)-500; (c)A(r.t.)-500 vs. O(r.t.)-500;  
(d) 1)original, 2)A(r.t.)-500, 3)A(m)-100, 4)O(m)-500(彩色见网络版)

Fig.5 Small punch test curve of radiation-oxidized UHMWPE film and photos of elected sample after small punch test:  
(a) A(m)-100 vs. O(m)-100; (b) A(m)-500 vs. O(m)-500; (c) A(r.t.)-500 vs. O(r.t.)-500;  
(d) 1) original, 2) A(r.t.)-500, 3) A(m)-100, 4) O(m)-500 (color online)

### 3 结论

本文利用FTIR、DSC、凝胶含量分析和小冲孔测试等技术系统地研究了A(r.t.)、A(m)、O(r.t.)、

O(m)处理方法下UHMWPE的电子束辐照氧化行为。研究发现:(1)UHMWPE的氧化程度受吸收剂量以及辐照条件的影响,氧化程度随着吸收剂量而增加,同时,常温处理下的样品氧化程度均

较小，受所处气氛的影响不大，而熔融态下氧气气氛辐照时，样品氧化程度显著提高；(2)热分析和凝胶含量分析均表明，在常温辐照时UHMWPE主要表现为辐射交联，而熔融态氧气气氛辐照时，UHMWPE辐射氧化显著；(3)力学性能测试表明，氧化程度越大UHMWPE膜的力学性能越差，大剂量辐照氧化后UHMWPE失去韧性。总之，氧气中处于熔融状态的UHMWPE膜可以被电子束辐照诱导深度氧化，而其他条件下，电子束辐照会引起辐射交联。本研究证明了电子束辐射诱导氧化聚乙烯材料的可能性，为后续升级回收聚乙烯材料提供了可能。

**作者贡献声明** 赵浩宇、王谋华设计实验方案并撰写初稿；赵浩宇、韩磊、王静进行了实验，赵浩宇、鲁曼丽对实验数据进行了表征和分析；王谋华和张文礼对初稿进行了修改。所有作者均已阅读并同意稿件最终版本的内容。

## 参考文献

- 1 Jefferies C, Al-Malaika S, Sheena H H. New and novel stabilisation approach for radiation-crosslinked Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (XL-UHMWPE) targeted for use in orthopaedic implants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, **183**: 109462. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109462.
- 2 Ryszard S, Stanislaw K, Waldemar L, *et al.* Production of radiation cross-linked low-density polyethylene foams [J]. *Przemysl Chemiczny*, 2010, **89**(10): 1278-1282.
- 3 Hao X F, Xian C Y, Wang H D, *et al.* Preparation of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber copper(II) ions adsorbent by radiation grafting[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(12): 5569-5577. DOI: 10.1007/s10967-022-08597-3.
- 4 Lu M L, Wang J, Zhang W L, *et al.* Tracing the antioxidant effect of vitamin E on ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, **224**: 110742. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110742.
- 5 Han L, Zhao H Y, Lu M L, *et al.* Accelerating the nitric acid degradation of high density polyethylene through a radiation oxidation pre-treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, **495**: 138913. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.138913.
- 6 Jiang Y T, Zhang H Y, Hong L F, *et al.* An integrated plasma-photocatalytic system for upcycling of polyolefin plastics[J]. *ChemSusChem*, 2023, **16**(14): e202300106. DOI: 10.1002/cssc.202300106.
- 7 Lu B, Takahashi K, Zhou J, *et al.* Mild catalytic degradation of crystalline polyethylene units in a solid state assisted by carboxylic acid groups[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(28): 19599-19608. DOI: 10.1021/jacs.4c07458.
- 8 韩磊, 王静, 鲁曼丽, 等. 三种聚乙烯薄膜的后辐射氧化反应[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0054.  
HAN Lei, WANG Jing, LU Manli, *et al.* Post-radiation oxidation reaction of three types of polyethylene films [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0054.
- 9 Suljovrujic E, Milicevic D, Milivojevic D, *et al.* Impact of structure, crystallinity, and irradiation modality on post-irradiation free radical evolution in PEs[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2025, **234**: 112744. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112744.
- 10 刘思梅, 刘伟华, 鲁曼丽, 等.  $\gamma$ 射线辐射医用级超高分子量聚乙烯自由基的演变 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, **42**(8): 2602-2608. DOI: 10.7503/cjcu20210201  
LIU Simei, LIU Weihua, LU Manli, *et al.* Evolution of the radicals in  $\gamma$ -rays irradiated medical grade ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, **42**(8): 2602-2608. DOI: 10.7503/cjcu20210201.
- 11 Gonçalves J A C, Asfora V K, Khoury H J, *et al.* Characterization of a 1.5 MeV electron beam irradiator using a homemade diode-based dosimetry system[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2025, **236**: 112880. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112880.
- 12 张旺, 姜熙, 马春宝. 外科植入物用超高分子量聚乙烯氧化指数测试方法的国内外标准对比分析[J]. *中国医疗器械信息*, 2023, **29**(5): 35-38. DOI: 10.15971/j.cnki.cmdi.2023.05.013.  
ZHANG Wang, JIANG Xi, MA Chunbao. Comparative analysis of domestic and international standards for testing methods of oxidation index in ultra-high molecular weight polyethylene for surgical implants[J]. *China Mdeica Devive Information*, 2023, **29**(5): 35-38. DOI: 10.15971/j.cnki.cmdi.2023.05.013.
- 13 Wang H L, Xu L, Hu J T, *et al.* Radiation-induced oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powder by gamma rays and electron beams:

- a clear dependence of dose rate[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, **115**: 88-96. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.06.012.
- 14 王新威, 张玉梅, 徐静安. 超高分子量聚乙烯树脂的溶胀性的检测分析[J]. 合成纤维工业, 2012, **35**(3): 66-69. WANG Xinwei, ZHANG Yumei, XU Jing'an. Measurement of swelling properties of ultrahigh molecular weight polyethylene resin[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, **35**(3): 66-69.
- 15 Wang K, Zhao X L, Cao Z Y. Small punch testing of a Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V titanium alloy and simulations under different stress triaxialities[J]. Materials, 2024, **17**(17): 4203. DOI: 10.3390/ma17174203.
- 16 Yuan K, Mokhtarishirazabad M, Mckendrey S, *et al.* An *in situ* corrosion small punch test for developing stress corrosion cracking in stainless steel[J]. Experimental Mechanics, 2025, **65**(6): 893-905. DOI: 10.1007/s11340-025-01177-y.
- 17 Zhu X R, Peng J, Su W J, *et al.* Mechanical properties and fracture mechanism of CuCrZr alloy and pure Cu at high temperatures by small punch test[J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, **601**: 155334. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2024.155334.
- 18 Edidin A A, Jewett C W, Kalinowski A, *et al.* Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging[J]. Biomaterials, 2000, **21**(14): 1451-1460. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00021-1.
- 19 Dong H, Bell T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, **111**(1): 29-40. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00698-7.
- 20 王洪龙. 超高分子量聚乙烯辐射效应与改性研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2017. WANG Honglong. Research on radiation effects and modification of ultra-high molecular weight polyethylene [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017.