

· 研究简报 ·

电子辐射对聚乙烯高弹性性能的影响*

袁超廷

(重庆建筑工程学院基础科学系,重庆)

关键词 电子辐射、聚乙烯单丝、凝胶化剂量、高弹性、交联、缠结

由于超高模量聚乙烯 (Ultra-High Modulus Polyethylene, 简称 UHMPE)^[1-3] 纤维可望作绳索和复合材料等工程材料而在工程上获得广泛应用, 面临的一个重要任务就是设法尽可能地改善其力学性能, 已有几篇研究论文^[4-7]报道了不同拉伸比, 不同分子量和 γ 辐射对 UHMPE 结构和性能的影响, 这些方法都在不同程度上改善了纤维的性能. 本实验则研究了各种不同剂量的电子辐射对 UHMPE 高弹性性能及结构的影响. 至于电子辐射剂量对 UHMPE 拉伸行为的影响已作过报道^[8]. 研究结果表明, 电子辐射明显地增加了聚乙烯的交联点, 使之网络结点间的平均分子量 M_c 减少, 从而使聚乙烯高弹态弹性行为改变, 主要实验结果如下:

1. 凝胶含量与辐照剂量的关系

图 1 表明了凝胶含量与辐照剂量之关系. 由图可见, 当剂量低于 2.4 Mrad 时, 凝胶含量极微小, 其重量分数仅占 1% 左右. 而当剂量大于 2.8Mrad 时, 凝胶含量开始急剧增加, 但仅在 3Mrad 的剂量时, 凝胶才有较明显的含量, 当剂量增加到 6.0Mrad 以上时, 凝胶含量增加减缓.

对 2.4 Mrad 以下的剂量, 凝胶含量很小, 说明这种低剂量仅能形成一些支化结构和极少量的网络, 而不足以形成大量的交联点, 以呈网络结构.

当剂量增至 2.4—3.0Mrad 时, 凝胶含量开始明显增加, 这说明 2.4—3.0 Mrad 的剂量为交联网络形成的凝胶化剂量. 随着剂量的进一步增加, 直到 6.0Mrad 凝胶含量急剧增加, 大量的交联网络已经形成.

当剂量进一步增加时, 凝胶含量增势大为减缓, 根据已有文献^[9], 这很可能说明交联网络主要在聚乙烯单丝内的非晶区内形成. 这样当非晶区域已大致网络成一体时, 尽管交联点增加, 亦不会再明显增加凝胶含量. 除了这个原因外, 由于辐射对高聚物通常都会

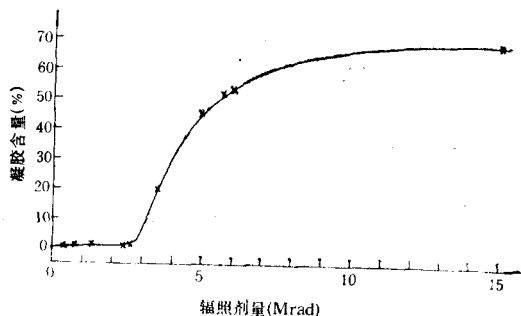


图 1 凝胶含量与辐照剂量的关系

* 1989 年 4 月 22 日收到.

产生交联和降解两个作用,对聚乙烯则是以交联反应为主,在高剂量下,交联点已经产生很多,辐射的降解作用就逐渐显露出来,这也是增势变缓的一个原因。在对单丝进行辐照时,置单丝的玻璃管内真空度为 0.1mmHg,而且聚乙烯是饱和高聚物,因此,氧化裂解对增势变缓起的作用不大。

2. 高弹性性能

(1) 高弹性理论与实验结果 按照 Flory 的理论^[10,11],交联后的聚乙烯处于高弹态时,交联点间平均分子量 M_c 由公式

$$M_c = \frac{\rho RT}{2} \left(\frac{\sigma}{2(\lambda - \lambda^{-2})} + \frac{\rho RT}{M_n} \right)^{-1} \quad (1)$$

表示,式中 σ 为未经受拉伸时样品单位面积上的力, λ 为拉伸后与拉伸前长度之比, M_n 为未经辐射时的聚乙烯的数均分子量, ρ 为聚乙烯密度, T 为温度, R 为摩尔气体常数。

而按 Mooney-Rivlin 理论^[12], M_c 由公式

$$M_c = \frac{\rho RT}{2} \left(C_1 + C_2 + \frac{\rho RT}{M_n} \right)^{-1} \quad (2)$$

计算,式中 C_1 和 C_2 为与 λ 无关的常数,它们可从 $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} \sim \frac{1}{\lambda}$ 关系的试验曲线的截距和斜率除 2 后得到。对所用的样品, $M_n = 28000$ 。

根据实验结果可得出 $\sigma \sim \lambda - \lambda^{-2}$ 曲线和 $\frac{\sigma}{2} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1} \sim \lambda^{-1}$ 曲线,它们分别示于

图 2 和图 3。

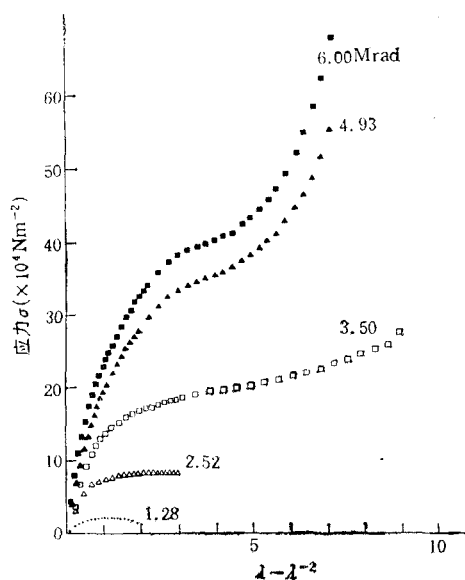


图 2 各种剂量下应力 $\sigma \sim \lambda - \lambda^{-2}$ 的关系

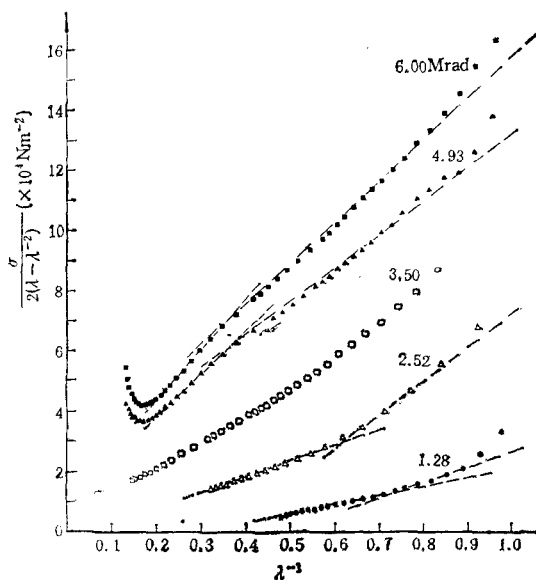


图 3 各种剂量下 $\sigma / 2 (\lambda - \lambda^{-2})^{-1} \sim \lambda^{-1}$ 的关系

(2) 网络结点间平均分子量无论是 Flory 理论或是 Mooney-Rivlin 理论, M_c 按它的意义均指化学交联点间的平均分子量,但对高弹性的贡献不仅有交联点,而且应有物

理上的缠结点。这些缠结点在应变过程中都相继会对弹性应力有贡献，特别是在辐射剂量较低时，虽然交联点增加不多，但缠结点增加却很多，因一旦形成两交联点，其间就可能有多数缠结点，而且由于支化形成，这些缠结点易于稳定。这样缠结点对弹性的贡献就更明显了。因此，公式(1)和(2)中的 M_c 实际上应指网络结点间的平均分子量，这网络结点既可是交联点，也可是缠结点。

由于公式(1)和(2)仅适用于形变不大的时候，所以当用公式(1)求 M_c 时，当取图 2 中曲线起点的斜率，以求 $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ 的值；当用公式(2)求 M_c 时，应使用图 3 中与小形变对应的直线先求 C_1 和 C_2 。

在小形变下，模量 $E \approx 2C_1 + 2C_2$ 。图 4 为 $2(C_1 + C_2)$ 与辐照剂量的关系曲线。按 Mooney-Rivlin 理论得出的 M_c 与辐照剂量的关系示于图 5 中。

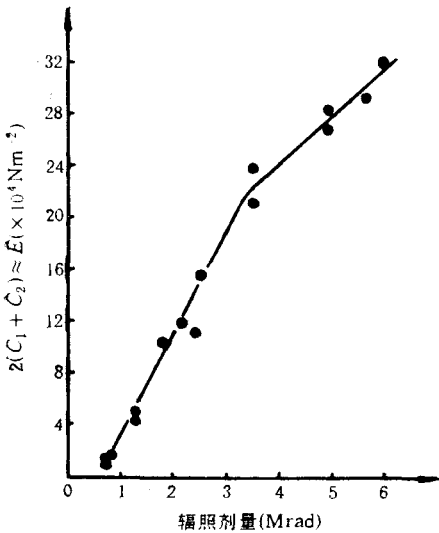


图 4 小形变下模量 $E \approx 2(C_1 + C_2)$ 与辐照剂量的关系

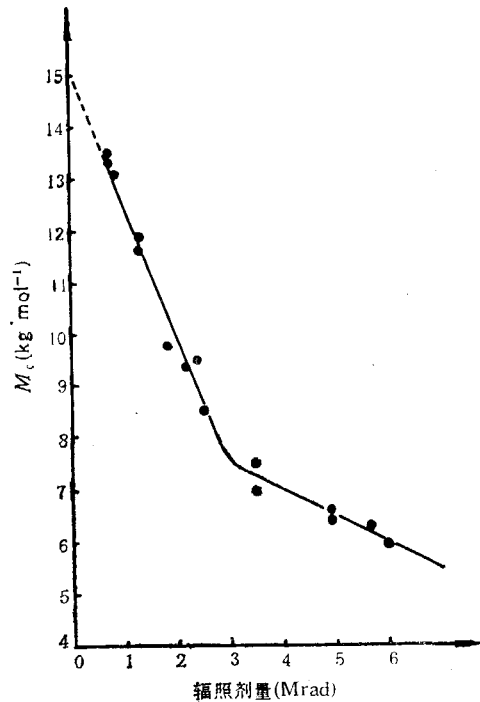


图 5 按 Mooney-Rivlin 理论所得平均分子量 M_c 与辐照剂量的关系

由表 1 可见按 Flory 理论计算的 M_c 与按 Mooney-Rivlin 理论计算的 M_c 相差不大。

(3) 高弹性实验的讨论

i. 由图可见，对凝胶化剂量以上的样品，其 $\sigma \sim \lambda - \lambda^{-2}$ 曲线呈典型的处于高弹态的高聚物的相应曲线。但对凝胶化剂量以下的样品，相应曲线都不呈典型形状，而是下弯，这说明低剂量下，除了支化外，没有形成固定的网络结构。在外应力增加时，分子链易于滑动，从而易于解缠，这一点正和凝胶含量测定实验结果一致；

ii. 由于小形变下 $E = 2C_1 + 2C_2$ ，由表 1 可见 E 的值主要由 C_2 决定，即图 3 中的

斜率决定,由图 3 可见曲线一般可由两段斜率不同的直线构成,这可考虑成形变由仿射形变^[43]转化为非仿射形变。但对凝胶化剂量以上的样品,曲线斜率在小形变下小,在大形变下大。这是由于高剂量下交联点增多,从而缠结点也大大增加,且易固定。这样一旦形变量大时,不仅交联点间链段拉紧,而且缠结点由于交联点的存在而会扣死,不易解缠,所以 C_2 增加,即模量增加。而对凝胶化剂量以下的样品,曲线斜率在小形变下大,在大形变下反而小,这显然是在大形变下由于交联不够而发生大量解缠所致。

表 1 各种剂量下的凝胶含量与平均分子量

辐射剂量 (Mrad)	凝胶含量 (%)	温度 (°C)	$C_1(\text{Nm}^{-2} \times 10^6)$	$C_2(\text{Nm}^{-2} \times 10^6)$	M_c (Flory 理论) (g/mol)	M_c (M-R 理论) (g/mol)
6.00	54.0	140.0	1.750	14.22	5875	5940
5.65	52.0	142.5	2.790	11.75	6070	6284
4.93	45.0	140.8	1.820	11.51	6444	6572
4.93	45.0	143.6	1.670	12.43	6017	6400
3.50	20.0	143.2	-1.300	11.74	7239	7446
3.50	20.0	139.0	-1.440	13.28	8029	6971
2.52	1.5	143.8	-5.390	13.07	8920	8503
2.40	1.0	142.8	-1.530	7.100	8501	9524
2.14	1.0	142.5	-3.373	9.273	9094	9344
1.80	1.0	142.5	-1.229	6.369	8754	9763
1.28	1.0	143.0	-1.975	4.475	10966	11562
1.28	1.0	143.0	-1.456	3.556	11118	11893
0.83	1.0	142.2	-0.825	1.625	12490	13113
0.70	1.0	139.1	-0.817	1.467	13078	13265
0.70	1.0	142.8	-0.397	0.854	12978	13480

iii. 图 4 表明,模量随剂量增加而明显增大,即使在凝胶化剂量以下的样品都是如此。按图 5, M_c 随剂量的变化也是这个特点(不过是单调变小)。但按图 1,却存在一个凝胶化剂量,在这个剂量以下凝胶含量无明显改变,好象在受低剂量照射的样品中没有交联形成似的。其实不能这样解释,而是因为凝胶化剂量以下的样品,交联点仍随剂量的增加而增加,引起支化度增加,从而缠结点的固定性也增加,使链段不太容易滑动,宏观上的表现就是模量仍随剂量的增加而稳定地增加,网络结点间平均分子量的表现值稳定地减小,但在这些样品中,并没有真正有效网络存在,一旦样品置于溶剂中,这些支化结构照样溶解,从而样品几乎全部溶于溶剂,致使凝胶含量并不随剂量增加而增加,对高剂量照射的样品就不一样。由于内部大部分交联点形成,致使样品中真正网络形成,从而凝胶含量随剂量增大而明显增大。

iv. 由图 4 可见,曲线可大致由两段直线构成,转折点在凝胶化剂量附近。由图 5 也可见, $M_c \sim$ 剂量曲线也在凝胶化剂量值附近发生转折。所有这些说明凝胶化剂量确是引起聚乙烯内部结构发生质变—激活交联大量形成的一个临界物理量。

v. 由图 1 和图 5 可见,对高剂量的样品,当剂量增加时,交联度增加不大,但凝胶含量却增加较大,这可解释为样品中交联的范围大大增加的结果。

vi. 由图 5 可见, 当把曲线外推到 0 剂量时, 可得未经受辐照的 $\bar{M}_c = 2800$ 的线型聚乙烯内缠结点间平均分子量为 $M_c = 15 \times 10^3 \text{g/mol}$. 当然这个值尚待进一步证实。

致谢 本实验是作者在英国 Leeds 大学物理系完成的。感谢英国皇家学会会员 Ward, I.M. 教授和高级研究员 Ladizesky, N.H. 博士对开展此课题研究的支持和指导。

参 考 文 献

- [1] Capaccio G. and Ward I. M., *Nature*, 1973, 243, 130, 143.
- [2] Gibson A. G., Ward I. M., Cole B. N. and Parsons B. J., *Mater. Sci.*, 1974, 9, 1193.
- [3] Gibson A. G., Davies G. R. and Ward I. M., *Polymer*, 1978, 19, 683.
- [4] Wilding M. A. and Ward I. M., *Polymer*, 1978, 19, 969.
- [5] Wilding M. A. and Ward I. M., *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, 1981, 1, 167.
- [6] Wilding M. A. and Ward I. M., *Polymer*, 1981, 22, 870.
- [7] Ward I. M., and Wilding M. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 561.
- [8] Ladizesky N. H., Chaoting Y. and Ward I. M., *J. Macromol. Sci., (Phys.)* 1986, B25, 185.
- [9] Zoepfl F. J., Markovic V., and Silverman J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2017.
- [10] Flory P. J., *Chem. Rev.*, 1944, 35, 51.
- [11] Flory P. J., *Industr. Eng. Chem.*, 1946, 38, 417.
- [12] Mooney M. J., *Appl. Phys.*, 1984, 19, 434. Rivlin R. S., *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, 1948, 241, 379.
- [13] Ward I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Second Edition 68, A Wiley-Interscience Publication.

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON RUBBER ELASTICITY OF ORIENTED POLYETHYLENE FILAMENTS

YUAN Chaoting

(Department of Basic Science, Chongqing Institute of Architecture and Engineering, Chongqing)

ABSTRACT

The effects of electron irradiation on the rubber elasticity of electron-irradiated polyethylene filaments were studied. The results showed that the dose of gelation is about 2.4~3.0 Mrad. The experiments also inferred that the average molecular weight between entanglements in the linear polyethylene with $\bar{M}_c = 28000$ is about 15000.

Key words Electron irradiation, Polyethylene filament, Dose of gelation, Rubber elasticity, Crosslink, Entanglement