

聚合物辐射交联热收缩材料研究进展

王睿¹ 李树忠²

¹(大连联合高分子材料有限公司 大连 116023)

²(大连科福科技开发有限公司研发中心 大连 116023)

摘要 综述了可用于制备辐射交联热收缩材料的基础聚合物。例如,低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、三元乙丙橡胶(EPDM)及共混聚合物,低密度聚乙烯-乙烯-醋酸乙烯乙酸酯共聚物(LDPE/EVA)、低密度聚乙烯-三元乙丙橡胶(LDPE/EPDM)、乙烯-醋酸乙烯乙酸酯共聚物-聚二甲甲基乙烯基硅氧烷(EVA/PDMVS)等及含有助剂的多相体系共混物的辐射交联基本规律,交联后产物基本结构和主要性能的变化。介绍了聚合物辐射交联热收缩材料研究方面的新进展,概述了该材料的应用领域,同时,对热收缩材料的研究和开发前景做了展望。

关键词 聚合物,辐射交联,热收缩材料,聚集态结构,物理性能

中图分类号 O632, O644

自Raychem^[1]公司1979年发表了多相聚合物辐射交联热收缩电缆附件技术报告之后,引起了聚合物辐射加工和辐射化学科技工作者的极大兴趣。使得人们在原来聚合物辐射效应研究基础之上^[2-7],不仅又有许多人对聚乙烯的辐射交联行为进行了广泛、深入地研究^[8-15],而且对可用于制备热收缩材料的其他聚合物^[16-20],聚合物的共混物^[21-31],含有添加剂的多组分和多相体系共混物的辐射效应的报道相继出现在有关刊物上^[32-35]。甚至有些工作直接涉及到辐射交联热收缩材料的研究^[36-41]。所有这些报道为制造聚合物辐射交联热收缩材料提供了理论根据,推动了热缩材料的研究和开发进程。

随着科技的进步和工业的发展,单一品种的聚乙烯热收缩材料已远远满足不了工业的需要,促使人们对多组分和多相体系共混物辐射交联热收缩材料的研究给予极大的重视。不同场所的使用,要求性能不同的材料,例如,电力电缆附件除要求高绝缘的材料之外,还需要根据原来电缆的设计要求,有需要半导体性、高介电常数的;有要求低电阻的;有要求抗泄露痕迹(电痕)的材料。特殊环境要求具有自熄性的阻燃材料,而高空、地下、海上等设施希望使用无卤阻燃热缩材料,高温环境使用的又要求耐高温材料,还有的要求耐油的材料等等。为了适应不同场合所需要的材料,必须选择不同的基础聚合物或共混聚合物,配以相应的助剂才能赋予材料各种各样的性能。这些信息给科研人员提出

了一个又一个课题,促使他们在这方面工作的开展。

交联型的聚合物,LDPE、EVA、EEA、EPDM、氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化聚乙烯(CPE)、PDMVS等辐照后,因结构的变化导致了性能的改变,正由于这种变化,才使他们成为制造热收缩材料的基础原料。

综述了用于制备聚合物辐射交联热收缩材料的几种基础聚合物,LDPE、EVA、EEA、EPDM、CSM等及共混物LDPE/EVA、LDPE/EPDM、LDPE/CSM、EVA/PDMVS和多相体系共混物的辐射交联基本规律,交联后体系聚集态结构和物理性能的变化,介绍了热缩材料研究的新进展。概述了热收缩材料的应用领域,评述了目前聚合物辐射交联热收缩材料研究的热点问题,展望了该材料的研究开发前景。

1 聚合物的辐射交联

1.1 单一聚合物的辐射交联及溶胶及剂量关系的表示式

对于交联型聚合物来说,辐照后产生的凝胶可用萃取方法求得,得到的普遍规律是经过凝胶化剂量后,初始阶段随着剂量的增加,凝胶含量增加较快,当达到一定剂量后,凝胶含量增加缓慢进而恒定。辐照可以在不同条件下进行,就热收缩材料批量生产而言,希望是在空气中进行,对于用⁶⁰Co γ

第一作者:王睿,男,1970年12月出生,1992年毕业于吉林大学化学系,高分子材料专业,学士,2000年于东北财经大学工商管理专业(MBA)毕业,硕士,现从事聚合物辐射交联热收缩材料研究与开发工作

收稿日期:初稿 2002-09-02,修回 2002-10-16

源辐照的材料大都是在限量空气下进行的。只要达到 50%左右的凝胶分数就可以满足一般的使用要求。

Charlesby 等^[4]根据聚乙烯等交联型聚合物的大量试验结果和理论推导,提出了一个溶胶分数和辐照剂量关系的公式,这就是著名经典的 Charlesby-Pinner 关系式

$$S + \sqrt{S} = p_0/q_0 + 1/q_0 UR \quad (1)$$

式中, S —溶胶分数, p_0 和 q_0 分别是单位剂量下产生的裂解密度和交联密度, U —样品起始数均聚合度, R —样品辐照时吸收剂量。

根据公式(1),用 $S + \sqrt{S}$ 对 $1/R$ 作图,得到一直线,直线截距为 p_0/q_0 ,斜率为 $1/q_0 U$,直线的另

一端与 $(S + \sqrt{S}) = 2$ 处的交点相对应的 $1/R$ 值^[4], R 即通常所称的凝胶化剂量,用 R_{gel} 表示。它与交联 G_{cl} 值的关系用下式^[6]表示

$$G_{\text{cl}} = 0.48 \times 10^6 / M_w \times R_{\text{gel}} \quad (2)$$

式中, M_w —样品初始重均分子量,通过式(2)看到 G_{cl} 与样品初始分子量的关系。

式(1)发表以后,很多人利用这个关系对以聚乙烯为代表的聚合物进行了研究^[7-15]。其中 Burns^[8]不仅研究了乙烯均聚物,也研究了 EEA 和 EVA 的辐射交联行为,利用关系式(1)得出很有趣的结果。同时 Burns^[8]研究了不同熔融指数(MI)的聚乙烯(PE)、EVA 和 EEA 以及 EVA 和 EEA 的共聚单体含量对辐射参数的影响(见表 1)。

表 1 中也列出了均聚物和共聚物的其他参数。

Tab.1 Parameters for several polymer samples^[8]

Parameter	Samples					
	A	B	D	E	H	J
Polymer type	homoPE	homoPE	EVA	EVA	EEA	EEA
Comonomer, mole%	0	0	4.0	7.5	3.6	6.7
Melt index	1.8	20	2.8	3.2	2.6	2.1
p_0/q_0	0.14	0.27	0.18	0.14	0.19	0.21
$G_{\text{cl}}/\text{calculated}^2$	1.09	1.39	3.29	5.0	2.53	3.2

Note: $G_{\text{cl}} = 5 \times 10^5 q_0/w$

从表 1 中可见,均聚物 PE 样品 A 的 p_0/q_0 小于样品 B 的 p_0/q_0 。表明同种聚合物分子量大(MI 小)者,更有利于交联。同样辐照剂量下, M_w 大的产生的凝胶含量也高。文献[11]等对不同 MI 的 LDPE 研究结果支持这一论点。

在研究辐照对聚乙烯溶解度影响时 Charlesby^[4]就发现 $(S + \sqrt{S})$ 对 $1/R$ 作图在整个剂量范围内不完全是线性关系,这是分子量分布并非无规分布引起的非无规交联所致。后来,有的学者企图寻找这种线性关系。文献[7]等对辐照聚乙烯的研究结果认为交联度与剂量成正比,裂解度与剂量的平方根成正比,得出如下形式的关系式

$$R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 U + p_0' \sqrt{R}/q_0 \quad (3)$$

文献[21]等研究结果表明,交联度与剂量成正比,裂解度与剂量的 β 次方成正比,得出关系式为

$$R(S + \sqrt{S}) = 1/q_0 U + p_0 R^\beta/q_0 \quad (4)$$

式中, $\beta = 0.02T_g + 0.206$, T_g 是聚合物的玻璃化温度。知道聚合物的 T_g , 即可求出 β , 将 $R(S + \sqrt{S})$

对 R^β 作图,得到线形关系, Olejniczak^[42]也较详细分析和讨论了溶胶分数及剂量的关系。

尽管 Charlesby-Pinner 关系式对 PE 等聚合物不是在所有剂量范围内都符合线性关系。但从大量的研究结果和分析认为,这一关系式对人们寻找制备热缩材料基料(选材)方面提供必要的理论根据,至今仍具有指导意义。

除了对 PE、EVA、EEA 的辐射交联研究之外,对于其他聚合物例如 EPR 和 EPDM CSM^[17], 和 PDMVS 等^[43-46]也进行了研究。这些交联型聚合物凝胶分数与剂量的关系中间过程可能是不同的,但是变化规律是一致的。

文献[16]等用 Charlesby-Pinner 关系式处理了 EPDM 的辐射交联结果,在低剂量阶段 $(S + \sqrt{S}) - 1/R$ 作图偏离线性关系,曲线类似渐进线,与 Charlesby 等^[4]研究聚乙烯的辐射效应结果具有类似之处。表明 EPDM 在低剂量范围的辐射交联具有非无规交联性质,而在高剂量范围内 $(S + \sqrt{S})$

— $1/R$ 成很好地线性关系。为了求 EPDM 的 R_{gel} 用 $\lg S$ 对 $\lg R$ 作图, 将曲线外推到横坐标, 由此求出 R_{gel} , 进而由公式 (2) 求出 G_{cl} , 得到较满意的结果^[16]。

1.2 聚合物辐射交联机制的研究

众所周知, 线型聚合物经高能射线辐照后产生自由基, 两个自由基复合产生一个交联键, 是二聚反应。但是对于半结晶聚合物来说交联到底首先发生在什么区域, 较长时间以来一直是个有争论的问题。争论的焦点是交联首先在晶区发生还是在非晶区发生, 或折叠链表面发生或晶区非晶区交界面发生。文献[47]—[51]用各种不同的手段会得出不同的结论。因为制造热收缩材料经常用半结晶的聚烯烃聚合物, 所以对结晶发生的区域问题也是令人感兴趣的问题。

根据高分子转变理论^[52], 任何分子的转变都需要有一个自由活动的空间, 高分子链活动的空间称为自由体积, 自由体积大, 分子链活动容易, 易于发生化学反应。就晶区和非晶区分子链堆砌程度而言, 在晶区高分子链有序排列, 堆砌紧密, 密度大, 自由体积小。而非晶区恰好相反, 自由体积大, 辐射化学反应容易进行, 显然交联首先在非晶区进行。大量地实验结果也支持了这个观点。

Sohma 等^[50]用 ^{13}C -NMR 研究了 HDPE 的辐射效应观察到交联首先发生在非晶区。 ^1H NMR 研究结果表明交联发生在非晶区^[51], 晶区仅产生结晶缺陷。根据理论分析和实验结果认为交联首先发生在非晶区, 随着剂量的增加在晶区与非晶区交界处(界面)或折叠链表面也产生交联。而在晶区产生的结晶缺陷, 可能是产生少量的交联点所致。当辐照剂量足够高时, 晶区也随着产生数量可观的交联网络, 破坏了结晶, 使结晶度明显降低。文献[48]等认为原始聚合物结晶度越高, 结晶尺寸越小, 同样剂量下结晶度变化幅度越大。这与晶区与非晶区之间的界面反映交联结构的生成密切相关。通常热缩材料用的辐照剂量大都在 30kGy 范围以内, 对结晶不会有明显的破坏作用, 在这个剂量范围内未发现结晶度有明显的变化^[22]。

通过分析可知, 影响高聚物交联因素总体来说分为两方面: 一方面是外在因素即辐照条件, 包括吸收剂量、辐照温度、辐照气氛; 另一方面是内部因素即结构因素, 例如主链结构、高分子链的长短, 分子量大小和分子量分布, 结晶度大小, 支化度大小, 分子链的规整性, 取代基的种类和位置等影响

分子链柔顺性的结构因素对交联都产生或多或少的影 响。

1.3 聚合物共混物的辐射交联

制备热收缩材料有时需要几种聚合物性能互补, 才能满足使用要求。为此, 很多人对聚合物共混物的辐射交联进行了研究^[21-31]。其普遍交联规律是二元共混物的交联行为介于两种聚合物之间。其凝胶分数与剂量的关系曲线, 靠近体系中占优势的聚合物。当然, 由于受第二种聚合物的影响, 一种聚合物可能对另一种聚合物产生强化交联作用, 使共混物的交联行为变得更为复杂。

1.4 添加剂对辐射交联的影响

聚合物或共混物必须添加各种不同的助剂, 以利于加工、存储和使用。从而形成多组分或多相共混体系。由于助剂的添加不可避免地对纯聚合物的辐射交联行为有所影响。迄今为止还未对助剂的影响进行广泛深入的研究。文献[13]、[53]—[55]仅报道过抗氧化剂和某些填料^[13,56]对交联行为的影响。

一种观点认为抗氧化剂的加入, 对自由基的产生和复合有抑制作用, 不利于交联^[13], 比如在 LDPE 中加入 2% 的抗氧化剂使 p_0/q_0 由纯聚合物的 0.35 增加到 1, 接近聚丙烯 (PP) 的辐射效应。凝胶分数降低与加入抗氧化剂的种类和数量有关, 加入 2% 抗氧化剂苯基苯撑二胺 (PPDA) 凝胶分数降低 30% 多, 而加入 1.5% 抗氧化剂 1010, 凝胶分数降低仅超过 6%^[55]。另一种观点从实用角度出发, 添加抗氧化剂一般不超过 1%, 不会对辐射交联有明显影响, 对防止聚合物免受辐射损伤和氧化是有益处的^[17]。

填料的加入未改变聚合物的辐射交联行为和基本规律^[13,21-31,56]即使添加量超过体系总重量 30% 的超细碳黑, 也仍然如同纯聚合物的交联规律^[56], 碳黑全部固定在聚合物的网络中, 抽提凝胶的萃取液中未观察到碳黑粒子^[56]。

多官能团单体通常称敏化或强化交联剂的加入, 可以降低聚合物体系的辐照剂量。单体还起着成核剂的作用^[48], 强化交联剂的种类和浓度都影响聚合物辐射交联行为^[57]。

2 辐射交联后聚合物的结构和性能

2.1 交联后聚合物结构的变化

经高能射线辐照后, 聚合物体系的近程和远程结构都发生变化。辐照初期, 尚未形成凝胶也会引起分子量和分子量分布的变化, 随着剂量的增加, 凝胶产生, 网络逐渐形成和完善, 体系的聚集态结

构发生相应的改变。

对于完全非晶态的聚合物体系来说,交联网络的形成是主要的,当然也有少量链断裂。而对于半结晶聚合物体系来说,在非晶区首先产生交联,除了交联网络形成之外,辐照时还产生一定的结晶缺陷。随着辐照剂量的增加,交联反应由非晶区到非晶区与晶区的交界面,进而逐步向晶区内部渗透,交联网络的生成破坏了结晶,使结晶度越来越小,但结晶仍然存在。即使超高剂量下(4000kGy)用示差扫描量热分析(DSC)法测定 PE 仍具有接近 10%的结晶度^[58]。

结晶、非晶共混体系中,非晶态物质增加,总体系结晶度减小,辐射交联后仍遵循这一规律^[22]。

在多相体系中,填料的加入也会产生结晶缺陷^[31]。对于添加偶联剂体系来说,偶联剂的作用可以使基体树脂与填料间由脆弱的范德华力变成强的化学键连接起来,因而在电镜图片上未观察到树脂与填料有明显的分界面^[34]。

聚合物辐射交联后在红外光谱图上产生了新的谱线^[17,59]。由于实验条件所限,目前这种方法很难用于含有填料的多相共混体系研究中。

2.2 辐射对体系性能的影响

2.2.1 性能的改变 力学性能:加工成型材料,经辐射交联后,要扩张定型,因此力学性能的关键指标,抗张强度(T_s)和断裂伸长率(E)的大小与扩张的难易和扩张倍数密切相关。未辐照的 LDPE 就有较高的 T_s 和 E ^[4],辐照后两者稍有增加,达到极大值后随剂量逐渐呈下降趋势。橡胶类物质,如 EPDM^[16]和 CSM^[17]情形就不同了。辐照前 T_s 和 E 很小,辐照交联后, T_s 和 E 逐渐增加,在某一剂量达到极大值后,随剂量增加逐渐下降。半结晶 EVA 也具有 LDPE 类似的性质。

LDPE/EVA^[32]和 LDPE/EPDM^[22]体系的 T_s 和 E 与剂量关系曲线在两个纯聚合物之间,哪种组分占优势曲线靠近哪种组分。

聚合物体系交联后的热强度显著增加,交联前 LDPE 和 EVA 在 110°C 早已熔融不能进行拉伸,辐射交联后 LDPE/EVA 共混物在 150°C 仍具有 0.7MPa 的 T_s ^[32]。

聚合物辐照后弹性模量随着剂量而增加^[12],同时对分子量较高的 LDPE 还出现橡胶状平台区^[11]。填料的加入使强度和模量增加,伸长率下降,对结晶聚合物体系 LDPE/EVA 来说,随着填料含量的增加伸长率和强度都呈下降的趋势,而辐射交联后并未改变这个规律^[32]。

2.2.2 电性能 材料的电性能通常用介电系数(ϵ),介电损耗角正切值($\tan \delta$),体积电阻系数(ρ_v),介电击穿强度($E_{\text{击穿}}$)来表示。就电性能而论,未加助剂的聚合物大都是绝缘材料。为了适应特殊场所的需要,必须添加不同的助剂来制造不同电性能的热缩材料。为了满足使用要求,在配方的设计上就要考虑材料的电性能,一般来说一旦电性能指标确定,辐照以后电性能不会有太大的变化。即使是绝缘材料在空气中辐照后要产生极性基团,使介电损耗增加;另一方面由于辐照交联使极性基团固定在交联网络中,束缚了链段的运动,因而交联对电性能的主要贡献使转变温度向高温移动^[23,60,61]。通过电性能的研究给予了交联导致使用温度提高的一个旁证。对于交联引起的电性能变化并未进行广泛研究。

2.2.3 热学性能 交联后的多相共混体系由于网络的形成,填料粒子固定在网络中,使耐热性有明显提高,不加填料的聚合物交联后达到一定的交联度也变成不溶不熔的物质。显著提高了耐热性。交联度随着辐照剂量增加相应耐热性也得到了提高。交联聚乙烯在 160°C 温度下仍具有较高的弹性模量就是很好的例证^[12,13]。

前面已说明,辐射交联后聚合物中产生结晶缺陷,而导致聚合物的初始结晶熔点、热焓等热学参数降低, T_g 增加。

2.2.4 热氧老化性能 热氧老化性能或加速老化试验是检验热缩材料性能的重要手段。测定材料热老化后抗张强度(T_{S2})和断裂伸长率(E_2)与老化前 T_{S1} , E_1 之比值大小,可以了解该材料耐老化性能,令:

$$K_1 = T_{S2}/T_s$$

$$K_2 = E_2/E_1$$

通常 $K_1, K_2 < 1$, 但有时出现反常现象,即 $K > 1$, K_2 几乎不变。这可能是老化温度低或烘箱通风换气不够充分所致,另一原因是辐照后效应引起的。应当指出,出现这种情况往往在辐照剂量低于聚合物所需要的正常辐照剂量,即凝胶分数偏低的条件下才可能发生。研究结果表明,只有材料在辐射交联后耐老化性能才有可能提高^[62]。

2.2.5 其他性能 辐射交联后其他性能如耐磨性,阻燃、阻水性都得到了提高。

2.3 辐照剂量率对材料性能的影响

生产热缩材料所用的辐照设备主要是电子加速器和 ^{60}Co γ 源,两者不同之处是前者剂量率高,但穿透厚度比后者低。在空气中辐照制品希望时间尽

可能短,以减少制品在辐照时与空气的接触时间。为了减少氧化作用往往把制件用聚乙烯膜紧紧包裹起来,即在限量空气下进行辐照。两种设备辐照的材料其主要性能是一致的^[63],未因辐照剂量率的不同而影响最终产品的性能。

2.4 热收缩材料的收缩机理

对于未交联的半结晶高聚物来说,拉伸是分子取向的过程。收缩则是解取向的过程。聚合物交联后情形则有所不同。拉伸是比较紧密堆砌的网络从无序排列到有序排列的过程。Chen等^[64]认为聚乙烯收缩效应主要依赖于交联度,当辐照剂量为100—500kGy范围内,收缩后残余变形小既有利于拉伸(扩张),也有利于收缩。

3 应用领域

热收缩材料主要应用于下列领域:(1)电力系统,含电力电缆终端头和中间接头等输电系统和受电系统如高低压开关柜母线排管,绝缘保护和复合带等。(2)电器工业系统,电器设备电线的绝缘保护管和绝缘管。(3)行走机械中控制线的保护管。

(4)军工领域中所用的通用热收缩材料和特种热收缩材料。(5)海上船舶和海上采油平台电器设备中用的热收缩材料和阻燃热收缩材料。(6)通讯系统。

(7)照明设备。(8)工程上用,非电力部门工程,如输油,输气,输水管道,接头防腐、防锈、防潮密封管和带材。(9)日用工业品,以上仅列举热收缩材料在9个方面的应用领域,随着生产的发展和人民生活水平生活质量的提高,聚合物辐射交联热收缩材料应用会越来越深入到工业部门和日常生活中。

4 展望

4.1 聚合物、共混物的研究工作

目前热缩材料大部分采用多相二元聚合物、共混体系,如果在共混体系中加入称为相容剂或相容聚合物的物质可使材料性能显著提高。研究开发相容剂以及利用聚合物的性能互补性于热收缩材料中,定会研制出新一代热收缩材料。

4.2 助剂的研究

4.2.1 助剂的选择 助剂是橡胶塑料加工中重要的组成部分,也是聚合物辐射加工制造热收缩材料的重要原料。对辐射加工来说,一方面助剂可以改进材料性能;另一方面助剂的加入不至于对聚合物辐

射交联有不利影响。

在聚合物加工中抗氧剂是首选助剂,任何一种高分子材料加工中都离不开抗氧剂。合成新的高效抗氧剂,抗氧剂的协同作用研究,仍然是人们关注的话题。

4.2.2 偶联剂和填料的研究 偶联剂和填料也是制备热收缩材料的重要原料。这里特别指出,目前偶联剂的品种少,需要研制新型偶联剂。利用超细填料并使用偶联剂活化处理,或用辐射接枝法对填料进行接枝处理^[65,66],接枝后的填料大大改进了填料与聚合物的相容性。因此,可以增加多相体系中填料的含量,既可以提高体系的阻燃性能,又不影响材料的其他基本性能,尤其是力学性能可以获得很大的改善。研究、开发综合性能优良的低烟无卤阻燃热收缩材料,填料的选用和处理,助剂的协同作用是至关重要的。虽然近几年文献[39]报道过关于无卤阻燃热收缩材料的研制,但综合性能仍不够理想。在特殊场所要求收缩比例大的,例如4:1甚至6:1的各部尺寸相差较大的复杂形状的低烟无卤阻燃热收缩材料,目前的材料很难达到这一要求。所以研究开发具有实用价值,综合性能优良的低烟无卤阻燃热收缩材料是当前热收缩材料领域的热点话题。

纳米材料在塑料加工中的应用^[67,68]启示我们将纳米材料和技术应用到聚合物辐射加工中,将使热收缩材料的研究和开发走向新的里程。

4.2.3 强化交联的研究 选择强化(敏化)交联剂,又不易产生热交联。对于降低材料的辐照剂量,节省能源是大有益处的。

聚合物辐射化学是一门交叉学科,而热收缩材料是聚合物辐射化学应用到实践中的一个重要分支。随着科技的进步,新材料、新工艺、新方法会不断涌现出来。利用这些新材料、新工艺,把它和原有的热收缩材料体系有机结合起来,会制造出适合各种不同环境需要的性能优异的热收缩材料,把热收缩材料的研究与开发提高一个新水平,上升一个新台阶。

参考文献

- 1 Raychem C. Technical Paper, The 7th IEEE/PES Conference and Exposition on Transmission and Distribution April, 1979
- 2 Dole M. Report of Symposium IV, Chemistry and physics of Radiation Dosimetry (Army Chemical Center, Maryland), 1950, 120
- 3 Charlesby A. Proc Roy Soc, 1954, A222(1151): 542-557
- 4 Charlesby A, Pinner S H. Proc Roy Soc, 1959, A249

- (1258): 367-386
- 5 Chapiro A. *J Chem Phys*, 1955, **52**(3): 246-258
- 6 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*, New York: Pergamon Pres, 1960, Chapter 9, 13
- 7 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆. *吉林大学学报*, 1977, **4**: 39-55
CHEN X F, LIU K J, TANG A Q. *J Jilin University*, 1977, **4**: 39-55
- 8 Burns M N. *Radiat Phys Chem*, 1979, **14**(3-6): 797-808
- 9 Keller A, Ungar G. *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**(1-2): 155-181
- 10 Gal O, Novakovic L, Markovic V *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**(3-5): 627-634
- 11 LI S Z, HE Z D, ZHANG W X. *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**(1-3): 109-111
- 12 Lyons B J. *Radiat Phys Chem*, 1983, **22**(1-2): 135-153
- 13 Lyons B J. *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**(1-3): 197-205
- 14 Suzuki T, Oki Y, Numajiri M *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1995, **45**(5): 797-804
- 15 Gheysari D, Behjat A. *European Polymer J*, 2001, **37**: 2011-2016
- 16 李树忠, 何忠达, 张自成等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1987, **5**(1): 21-26
LI S Z, HE Z D, ZHANG Z C *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 1987, **5**(1): 21-26
- 17 李树忠, 何忠达, 杨金荣等. *应用化学*, 1989, **6**(3): 75-77
LI S Z, HE Z D, YANG J R *et al.* *J Appl Chem*, 1989, **6**(3): 75-77
- 18 何忠达, 李树忠, 张万喜. *核技术*, 1992, **3**(4): 256-259
HE Z D, LI S Z, ZHANG W X. *Nucl Sci Tech*, 1992, **3**(4): 256-259
- 19 Hama Y, Hiradi T. *Radiat Phys Chem*, 1991, **37**(1): 59-64
- 20 Majumder P S, Bhowmick A K. *Radiat Phys Chem*, 1998, **53**(1): 65-78
- 21 张万喜, 吕英涛, 孙家珍. *应用化学*, 1990, **7**(2): 89-91
ZHANG W X, LU Y T, SUN J Z. *J Appl Chem*, 1990, **7**(2): 89-91
- 22 李树忠, 刘海英, 王利聪. *原子能科学技术*, 1988, **22**(4): 385-391
LI S Z, LIU H Y, WANG L C. *Atomic Energy Science Technology*, 1988, **22**(4): 385-319
- 23 李树忠, 刘海英, 王利聪. *辐射研究与辐射工艺学术论文集*, 上海: 上海医科大学出版社, 1990. 1-6
LI S Z, LIU H Y, WANG L C. *Symposium Radiat Res Radiat Process*, Shanghai: Shanghai Medical University Press, 1990. 1-6
- 24 何忠达, 李树忠. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1991, **9**(2): 72-78
HE Z D, LI S Z. *J Radiat Res Radiat Process*, 1991, **9**(2): 72-78
- 25 吕英涛, 张万喜, 孙家珍. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1988, **6**(4): 12-17
LU Y T, ZHANG W X, SUN J Z. *J Radiat Res Radiat Process*, 1988, **6**(4): 12-17
- 26 王洪, 张万喜, 孙家珍. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1989, **7**(3): 5-9
WANG H, ZHANG W X, SUN J Z. *J Radiat Res Radiat Process*, 1989, **7**(3): 5-9
- 27 于黎, 钟晓光, 赵文伟. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1993, **11**(3): 143-146
YU L, ZHONG X G, ZHAO W W. *J Radiat Res Radiat Process*, 1993, **11**(3): 143-146
- 28 张万喜, 何忠达, 李树忠. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1993, **11**(3): 147-150
ZHANG W X, HE Z D, LI S Z. *J Radiat Res Radiat Process*, 1993, **11**(3): 147-150
- 29 Martinez-Pardo M E, Vera-Graziano R. *Radiat Phys Chem*, 1995, **45**(1): 93-102
- 30 Mattev M, Karageorgiev S. *Radiat Phys Chem*, 1998, **51**(2): 205-206
- 31 杨慧丽, 姚占海, 徐相凌等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1998, **16**(2): 84-88
YANG H L, YAO Z H, XU X L *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 1998, **16**(2): 84-88
- 32 李树忠, 裴玉兰, 何忠达等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1990, **8**(2): 65-69
LI S Z, PEI Y L, HE Z D *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 1990, **8**(2): 65-69
- 33 贾少晋, 张志成, 徐相凌等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2000, **18**(2): 117-123
JIA S J, ZHANG Z C, XU X L *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2000, **18**(2): 117-123
- 34 张月芳, 葛学武, 孙家珍. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1985, **3**(1): 40-47
ZHANG Y F, GE X W, SUN J Z. *J Radiat Res Radiat Process*, 1985, **3**(1): 40-47
- 35 王栋, 陆锡宏, 杨庚成等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2000, **18**(4): 257-262
WANG D, LU X H, YANG G C *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2000, **18**(4): 257-262
- 36 ZHANG H, XU J F. *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**(1-3): 117-119

- 37 齐翠珍, 徐永平. 全国辐射工艺与辐照加速器学术交流会议论文集, 成都: 1990. 6: 187-190
QI C Z, XU Y P. Symposicem Chinese Radiat Proc Radiat Accelerater Academic Conference, Chengdu: 1990. 6: 187-190
- 38 谢益美. 全国辐射工艺与辐照加速器学术交流会议论文集, 成都: 1990. 6: 191-193
XIE Y M. Symposicem Chinese Radiat Proc Radiat Accelerater Academic Conference, Chengdu. 1990. 6: 191-193
- 39 张聪, 黄卫兵. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(1): 54-57
ZHANG C, HUANG W B. J Radiat Res Radiat Process, 1999, 17(1): 54-57
- 40 张聪. 中国塑料, 2001, 15(1): 45-47
ZHANG C. China Plast, 2001, 15(1): 45-47
- 41 朱光明, 马晓燕, 钱德丰. 中国塑料, 2001, 15(9): 20-22
ZHU G M, MA X Y, QIAN D F. China plast, 2001, 15(9): 20-22
- 42 Olejniczak J, Rosiak J, Charlesby A. Radiat Phys Chem, 1991, 37(3): 499-504
- 43 Spenadel L. Radiat Phys Chem, 1979, 14: 683-697
- 44 陈欣芳, 唐小辉, 关英涛. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(3): 8-13
CHEN X F, TANG X H, GUAN Y T. J Radiat Res Radiat Process, 1985, 3(3): 8-13
- 45 方月娥, 李希明, 史天义. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8(4): 214-218
FANG Y E, LI X M, SHI T Y. J Radiat Res Radiat Process, 1990, 8(4): 214-218
- 46 王明钧, 章士杰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1991, 9(1): 17-22
WANG M J, ZHANG S J. J Radiat Res Radiat Process, 1991, 9(1): 17-22
- 47 Petel G N, Keller A. J Polym Sci Phys Ed, 1975: 13-35
- 48 张利华, 綦玉臣, 张自成等. 应用化学, 1989, 6(2): 36-39
ZHANG L H, QI Y C, ZHANG Z C *et al.* J Appl Chem, 1989, 6(2): 36-39
- 49 LUO Y, WANG G, LU Y *et al.* Radiat Phys Chem, 1985, 25(1-3): 359-365
- 50 Sohma J, Chen Q, Wang Y *et al.* Radiat Phys Chem, 1991, 37(1): 47-51
- 51 Andrew W K. Radiat Phys Chem, 1996, 48(5): 601-604
- 52 钱保功, 许观藩, 余赋生等. 高聚物的转变与松弛, 北京: 科学出版社, 1986. 7-9
QIAN B G, XU G F, YU F S *et al.* Transition and Relaxation of High Polymer, Beijing: Science Press, 1986. 7-9
- 53 Andreucetti N A, Sarmoria, Curzio O A *et al.* Radiat Phys Chem, 1998, 52(1-6): 177-182
- 54 Anelli P, Baccaro S, Casadio S. Radiat Phys Chem, 1998, 52(1-6): 183-186
- 55 肖为维, 陈克强. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 13(1): 6-11
XIAO W W, CHEN K Q. J Radiat Res Radiat Process, 1995, 13(1): 6-11
- 56 谢鸿峰, 邓鹏飏, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(4): 294-298
XIE H F, DENG P Y, SUN J Z *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19(4): 294-298
- 57 朱光明, 徐前永, 施永勤. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(1): 72-76
ZHU G M, XU Q Y, SHI Y Q. J Radiat Res Radiat Process, 2002, 20(1): 72-76
- 58 王国英, 陈南羽, 姜秉政. 应用化学, 1987, 4(2): 26-30
WANG G Y, CHEN N Y, JIANG B Z. J Appl Chem, 1987, 4(2): 26-30
- 59 Spadaro G, Acierno D, Galderaro E *et al.* Radiat Phys Chem, 1992, 40(3): 249-254
- 60 张利华, 李淑华, 李树忠等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1984, 2(3): 32-38
ZHANG L H, LI S H, LI S Z *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1984, 2(3): 32-38
- 61 李树忠, 张利华, 何忠达等. 全国辐射工艺与辐照加速器学术交流会议论文集, 成都: 1990. 6: 143-151
LI S Z, ZHANG L H, HE Z D *et al.* Symposicem Chinese Radiat Proc Radiat Accelerater Academic Conference. Chengdu: 1990. 6: 143-151
- 62 李朝顺, 李淑凤, 郭振涛等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(1): 12-15
LI C S, LI S F, GUO Z T *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19(1): 12-15
- 63 WANG G Z, LIU Z T, WE Z G. Radiat Phys Chem, 1993, 42(1-6): 107-108
- 64 CHEN W, XING K, LI S. Radiat Phys Chem, 1983, 22(3-5): 593-601
- 65 HUANG G L, WANG J. Radiat Phys Chem, 1993, 42(1-6): 61-63
- 66 FENG Y D, HUANG G L, GAN C L *et al.* Radiat Phys Chem, 1993, 42(1-6): 77-78
- 67 贺鹏, 赵安赤. 塑料, 2001, 30(1): 39-43
HE P, ZHAO A C, Plast, 2001, 30(1): 39-43

68 李振中, 李东红, 温变英. 塑料, 2001, **30**(1): 44-48

LI Z Z, LI D H, WEN B Y. Plast, 2001, **30**(1): 44-48

RECENT PROGRESSES IN STUDIES ON RADIATION CROSSLINKED HEAT SHRINKABLE MATERIALS

WANG Rui LI Shuzhong

¹(*Dalian high polymer material allied Co.Ltd, Dalian 116023*)

²(*Dalian Kefu S and T Development Co.Ltd. Research and Development Center, Dalian 116023*)

ABSTRACT The article revealed fundamental rules of elementary polymers which can be used to produce radiation crosslinked heat shrinkable materials, such as LDPE, EVA, EEA, EPDM, and polymer blends like LDPE/EVA, LDPE/EPDM, and EVA/PDMVS, etc. Radiation crosslinking of blends of heterogeneous system with additives is discussed. Changes in basic structures and main properties of the polymeric materials after crosslinking, and recent progresses in studies on the radiation crosslinked polymers, are discussed, too Applications of radiation crosslinked heat shrinkable material, along with the future development, are summarized.

KEYWORDS Polymer, Radiation crosslinking, Heat shrinkable material, Aggregative state structure, Physical property

CLC O632, O644