

专·论·与·综·述

## 聚合物强化辐射交联研究进展

刘长海 杨慧丽 徐俊

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

**摘要** 本文综述了应用含有多个 C=C 不饱和基团的多官能团单体来强化辐射交联聚合物的研究进展, 对强化交联的反应机理、多官能团单体的强化交联行为、强化交联的影响因素及强化交联的研究表征方法进行了介绍。

**关键词** 聚合物, 强化辐射交联, 多官能团单体

### 1 引言

自从 50 年代初 Charlesby<sup>[1]</sup> 和 Dole<sup>[2]</sup> 分别将聚合物引入辐射场中研究以来, 聚合物的辐射效应引起了人们的极大兴趣。大量的文献专著<sup>[3~6]</sup> 报道了聚合物在高能辐射下发生的变化, 对各种聚合物的辐射效应给出了较详尽的讨论。聚合物在辐射下发生交联或降解反应, 交联可以改善聚合物材料的物理和化学性能, 而辐射交联反应一般为非链式反应, 交联反应的  $G$  值(每吸收 100eV 所产生的某一化学反应数)较低, 达到制品所需的交联度通常需要较高的辐照剂量。大剂量辐照在成本和工效方面是不利的, 此外还可能产生交联的副反应, 如氧化降解、破坏材料中的添加剂等, 影响材料的使用性能。研究强化交联的目的是为了使交联型聚合物降低达到所需交联度的辐照剂量, 亦即在给定辐射强度下使交联反应得到强化; 使原来裂解的聚合物改变反应历程, 发生交联反应, 而抑制其他副反应。给聚合物基体中引入

C=C 不饱和基团或混入强化交联剂, 都可以使交联反应得到强化。早期的研究表明, 加入活泼小分子<sup>[7]</sup>、加入含有 C=C 键的多官能团单体<sup>[8,9]</sup>、改变辐照气氛<sup>[10,11]</sup> (如在乙炔、四氟乙烯气氛) 等均能加速交联反应的进行。活泼小分子(如  $\text{CCl}_4$ ) 主要用增加辐照自由基产额来提高交联反应的  $G$  值。不饱和单体气氛和多官能团单体, 由于其中 C=C 双键对高能辐

射敏感, 在其存在下可使交联反应的动力学链长增加, 从而提高交联反应的  $G$  值。早期 Pinner<sup>[8]</sup>、Lyons<sup>[9]</sup>、Miller<sup>[12]</sup> 等人研究了聚氯乙烯、醋酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯在多官能团单体存在下的辐射效应, 发现原来裂解的聚合物都有一定程度的交联。O'dian<sup>[13]</sup> 等研究了聚乙烯在甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯存在下的辐射效应, 建立了无规强化交联反应理论。许多聚合物的强化辐射交联如聚异丁烯(PIB)<sup>[14]</sup>、聚酰胺(PA)类<sup>[15,16]</sup>、聚氯乙烯(PVC)<sup>[17~24]</sup>、聚醋酸乙烯酯(PVAc)<sup>[15,25]</sup>、聚偏氟乙烯(PVDF)<sup>[26,27]</sup>、聚乙烯(PE)<sup>[13,28~33]</sup>、乙丙橡胶(EPR)<sup>[34]</sup>、聚丙烯(PP)<sup>[35~39]</sup>、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)<sup>[40,41]</sup>、聚二甲基硅橡胶(PDMS)<sup>[42]</sup>、聚苯乙烯(PS)<sup>[43]</sup> 等已被做了较详细的研究, 发现多官能团单体能促使裂解型聚合物发生交联反应, 对交联型聚合物具有强化交联作用。表 1 是一些常见的应用于强化辐射交联研究的多官能团单体。



刘长海 男, 1965 年 9 月出生。1988 年毕业于浙江大学化工系后在西北核技术研究所从事高分子辐射化学的研究工作。目前在中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室攻读博士学位。

表 1 一些常用于强化辐射交联研究的多官能团单体及应用聚合物体系

| 结构类型      | C=C 官能团数目    | 单 体                   | 应用聚合物体系          |
|-----------|--------------|-----------------------|------------------|
| 烯丙基类      | 2            | 己二酸二烯丙酯               | 聚烯烃类、天然橡胶、聚偏氟乙烯等 |
|           | 2            | 癸二酸二烯丙酯               |                  |
|           | 3            | 氰尿酸三烯丙酯(TAC)          |                  |
|           | 3            | 异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)        |                  |
| (甲基)丙烯酸酯类 | 2            | 二甲基丙烯酸 1,6-己二酯        | 聚烯烃类、聚氯乙稀、天然橡胶等  |
|           | 2            | 二甲基丙烯酸聚乙二醇酯           |                  |
|           | 3            | 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)    |                  |
|           | 3            | 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA) |                  |
|           | 4            | 季戊四醇四丙烯酸酯             |                  |
| 6         | 一缩二季戊四醇六丙烯酸酯 |                       |                  |
| 混合型       | 2            | (甲基)丙烯酸烯丙酯            | 聚异丁烯等            |
| 不饱和酰胺类    | 2            | $N,N'-m$ -苯基二马来酰亚胺    | 聚酰胺类等            |
|           | 2            | $N,N$ -二甲基丙烯酰亚胺       |                  |
| 炔 类       |              | 2,4-己二炔-1,6-二(氨基甲酸丁酯) | 聚乙烯              |
| 其 他       |              | 1,2-聚丁二烯低聚物           | 聚乙烯              |

## 2 强化交联理论

### 2.1 经典的无规强化交联理论

Odian<sup>[13]</sup>研究了 PE 在有无多官能团单体存在下的辐射交联反应,根据实验结果假定了强化交联机理:

(1) 辐射迅速引发多官能团单体发生聚合反应;

(2) 聚合的多官能团单体和 PE 大分子链反应形成交联网状的 PE-多官能团单体结构。

聚合的多官能团单体由于链转移反应,是一些具有侧烯丙基结构的均聚物和接枝物,这对形成交联的网状结构具有强化作用。可能的反应历程是:

(1) 侧烯丙基和相邻链上的自由基反应形成交联键;

(2) 大多数侧烯丙基在辐射下转化为烯丙自由基,这些自由基和 PE 链上的自由基偶合形成交联键;

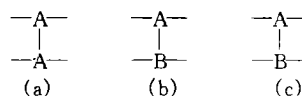
(3) 侧烯丙基夺取 PE 链上的 H 原子生成大分子自由基,提高了反应的 G 值。

### 2.2 统计的非无规强化交联理论

陈欣方、唐敖庆等<sup>[44]</sup>认为在辐敏基团或多官能团单体存在下,经典的无规交联模型已不

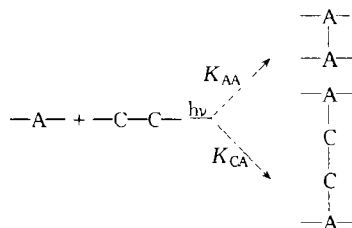
适用,引入以下模型。

(I) 在以 A 为链结构单元的分子链中含有辐敏基团 B,分子链—AABABBA—在辐射作用下,可生成如下的交联结构:



若(b)、(c)反应速度大于(a),则 B 结构对交联有强化作用。

(II) 线性高分子—A—与多官能团单体—C—C—共混:



$K_{CA}$ 为线性高分子链—A—与多官能团单体—C—C—的反应速度常数, $K_{AA}$ 为线性高分子链自身相互反应速度常数。若 $K_{CA}$ 大于 $K_{AA}$ ,则多官能团单体对交联有强化作用。第(II)种模型反应达到一定程度时趋于第(I)种模型。

## 3 聚合物强化交联行为

### 3.1 多官能团单体的强化交联作用

聚合物的辐射效应与聚合物的结构组成密切相关,表现为裂解或交联,而加入多官能团单体一般可使交联反应得到强化。O dian 等<sup>[14]</sup>通过使用丙烯酸烯丙酯成功地辐射交联了 PIB,并计算了初始凝胶时交联 G 值约为 20,而不加多官能团单体的 PIB 则在辐射条件下裂解,得不到凝胶。PVC 的交联 G 值很低,约为 0.6,Cl 的逸出 G 值高达 7~10,Pinner<sup>[8]</sup>首先研究了 PVC 的强化交联,以后许多研究都证明 PVC 在多官能团单体存在下可以获得很高的凝胶含量,交联 G 值约为 10。PP 在 高能辐射下发生氧化降解等反应,使性能劣化,采用强化交联的方法使得 PP 在辐射加工领域获得了广

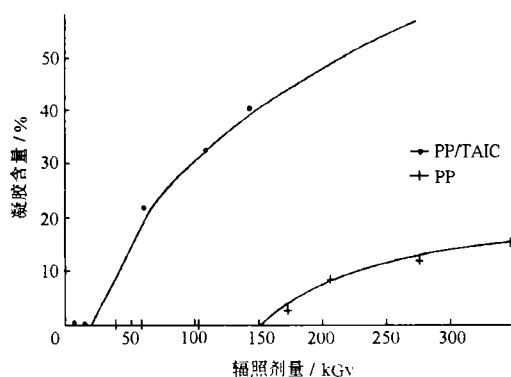


图 1 PP/TAIC 的凝胶含量与辐照剂量关系曲线<sup>[46]</sup>泛的应用<sup>[45]</sup>。图 1 是 PP 在有无多官能团单体情况下的凝胶含量-辐照剂量曲线。很显然,加入 3phr(phr 是指每百份树脂所加入添加剂的质量分数) TAIC 的 PP 初始凝胶时辐照剂量降低很多,并且随着辐照剂量增加凝胶生成量迅速增大,在 150kGy 即可获得可观的交联度。聚乙烯在辐射下容易交联,初始凝胶时辐照剂量较低,要达到较高的凝胶含量仍需要较高的辐照剂量,在相当一部分聚乙烯辐射交联配方中都引入了多官能团单体以降低辐照剂量<sup>[47,48]</sup>。

张利华等<sup>[16]</sup>研究了聚酰胺 1010 的强化交联,发现含有 10% 双马来酰亚胺二苯甲烷(MI)的聚酰胺 1010,在 100kGy 时的凝胶含量为 44%(空气中)和 75%(真空中),而没有添加多

官能团单体的聚酰胺 1010 在初始凝胶时的辐照剂量为 256kGy,在同样的辐照剂量下添加 10% MI 的聚酰胺 1010 的凝胶含量已高达 80%。

大量的研究表明,尽管聚合物的辐射效应因结构组成不同而异,都可以通过添加适当的多官能团单体对其进行强化交联,这样可以将许多以前置于辐射交联禁区的聚合物引入辐射加工中来。

### 3.2 聚合物组成结构对强化交联的影响

聚合物的强化交联按辐照剂量可分为 3 个区域,一般在低辐照剂量区域大部分反应是多官能团单体参与的交联反应,受聚合物组成结构影响较小,凝胶生成规律相似;在中等辐照剂量区域,多官能团单体大部分被消耗,残余的多官能团单体仍在起一定的作用,体系的辐射效应是含有多官能团单体的聚合物辐射效应和聚合物-多官能团单体以及多官能团单体-多官能团单体网状结构的辐射效应的加和,表现在凝胶含量-辐照剂量曲线在此段区域上形状的差异。在高辐照剂量区域,多官能团单体全部被消耗,体系的辐射效应完全受体系组成结构的影响,和未加多官能团单体的体系辐射效应一致。

多官能团单体对聚合物的强化交联作用与聚合物在辐射场中产生的活性点数目有关。交联的强化是由于通过多官能团单体把聚合物上的活性点连接在一起增加交联网状的形成。不同的聚合物由于其链结构、聚集态结构的不同,其自由基的产额与活性也不相同,活性太大或太小都不适宜。因此,不同聚合物对强化交联的影响是不同的。

### 3.3 多官能团单体与官能度对强化交联效率的影响

Salmon 等<sup>[17]</sup>研究强化交联时发现 TMPTMA 的辐射敏感性是三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)的 40 倍,并比较了一系列含有一个、二个、三个等 C=C 不饱和基团的官能团效应。含有一个 C=C 不饱和基

团的单体没有强化交联作用,随着 C=C 官能团数目的增加,凝胶生成效率也增加。图 2 为几种多官能团单体强化交联 PVC 的凝胶剂量

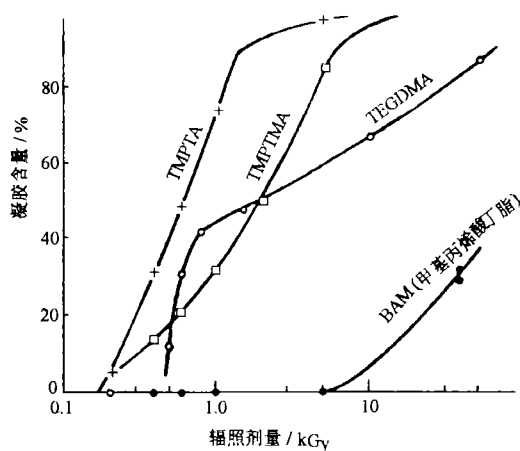


图 2 各种单体对 PVC 的强化交联行为<sup>[17]</sup>

曲线,不同的 C=C 官能团数目显示了不同的反应活性和强化交联效率。Sawasaki 等<sup>[35]</sup>研究了几种不同的官能团数目和官能团单体对 PP 辐射交联的影响,含有烯丙基结构的多官能团单体可以获得较高的凝胶,但需要较高的辐射剂量(50~100kGy),而(甲基)丙烯酸酯类的多官能团单体达到饱和交联时的辐射剂量不超过 5~10kGy,含有 3 个或更多不饱和基团的多官能团单体更适用于 PP 的交联。

不同的多官能团单体与聚合物的相容性有很大的差别,多官能团单体的强化交联效率不仅依赖于自身的辐射反应性,而且也为其在聚合物中的溶解性所影响。如果某一种多官能团单体与聚合物不能很好地相容,在聚合物基体中多官能团单体趋于聚集、析出,势必会影响强化交联效率。Makuuchi 等<sup>[49]</sup>在研究天然橡胶(NR)的辐射硫化时,计算了一系列单体的亲水亲油平衡值(HLB),疏水型单体在 NR 中溶解较好,因而在辐射硫化 NR 时使用疏水型单体更有效。一般选用的原则是结构近似,溶解度参数近似。如聚酰胺选用含有酰胺键的多官能团单体作为强化交联剂,以改善多官能团单体与聚合物的相容性。不同结构的单体活性不

同,丙烯酸基、烯丙基、丙烯酰胺基等各种结构的单体类型其辐射反应性是不一致的,大分子链自由基对其进行引发的难易程度也不一,因而造成不同单体对同一聚合物强化交联效率反应效率的差异。有些单体对某些聚合物没有强化交联作用或强化交联作用不明显。Lyons<sup>[9]</sup>发现 TAC 不能使 PIB 辐射交联,Miller 等<sup>[12]</sup>用双马来酰亚胺也没有改变 PIB 的降解趋势;TAIC 对 EVA 强化交联不明显,而 TMPTMA 则可使 EVA 在较低的辐射剂量范围内获得很高的交联度。要建立一个有效的强化交联体系,单体的活性必须与辐射产生的聚合物自由基活性相匹配。

### 3.4 添加剂对强化交联的影响

Hollain<sup>[19]</sup>研究了 PVC 在增塑剂己二酸二异辛酯(DIOA)和偏苯三酸酯(LTM)存在下用 TMPTMA 进行强化交联反应,发现偏苯三酸酯抑制了交联的形成,推断可能是苯环吸收和屏蔽了部分辐射能,使得反应 G 值下降。一般,增塑剂的加入增加了聚合物分子链的活动性,使自由基容易扩散、迁移,强化了多官能团单体的均聚、接枝和交联反应,而增塑剂嵌入聚合物链段和多官能团单体之间,又降低了交联反应的几率。通常认为增塑剂的加入使链活性增大,链自由基偶合几率和进攻多官能团单体的几率增大,链自由基的偶合形成交联使自由基湮灭,进攻双键消除了残余双键,具有清除自由基和残余双键的作用。图 3 是增塑剂的加入对凝胶生成的影响。

抗氧化剂大部分属于自由基捕捉剂,它的存在降低了自由基产额,妨碍了多官能团单体的引发、聚合、接枝、交联。黄光琳等<sup>[33]</sup>用质谱的一些数据探讨了抗氧化剂对交联的影响。

一些无机添加物也会对多官能团单体的反应性产生影响,如对多官能团单体具有某种催化或强化反应作用。

### 3.5 共混体系的强化辐射交联

聚合物共混体系有着十分重要的应用,聚合物共混体系的辐射效应不仅与各共混组分的

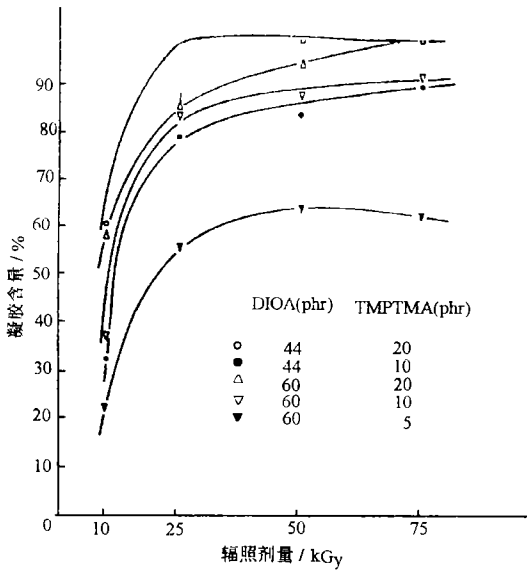


图3 己二酸二异辛酯(DIOA)对PVC凝胶含量的影响<sup>[19]</sup>

化学结构密切相关,而且还受体系的组成及体系的相容性影响,许多共混体系经过辐照后性能提高不多,甚至由于高能辐射引起的氧化降解使得性能下降。将增强交联的方法引入共混体系,即给共混体系也添加多官能团单体,使共混体系达到辐射改性的目的。刘长海<sup>[46]</sup>选用LDPE/EVA、PP/EVA共混体系,以TAIC和TMPTMA作强化交联剂,研究了共混体系组分对凝胶生成的影响及影响凝胶分配的因素,应用溶解度参数研究了多官能团单体在共混体系中的分布,对PE/EVA、PP/EVA共混体系进行增强交联,效果显著,共混体系凝胶分配受共混体系相容性、相态结构、多官能团单体的辐射效应及在共混体系中分布状况所影响。PP与EVA共混后对强化交联反应有正的协同作用,如图4。PP与EVA共混后改善了TAIC在PP中的分布。

#### 4 强化交联的表征及研究技术

##### 4.1 溶胶分数-剂量关系及凝胶化剂量和单体浓度的关系

聚合物的强化交联不同于单一聚合物的辐射交联,它不仅涉及到聚合物的辐照行为,还极

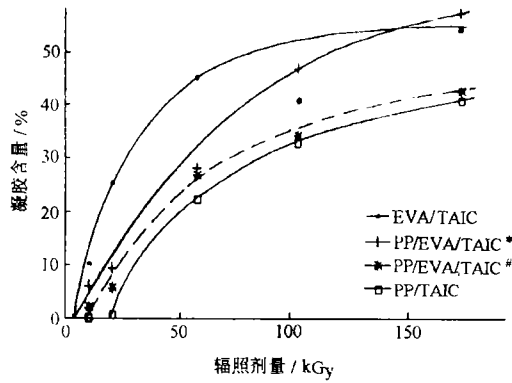


图4 PP/EVA/TAIC(TAIC 2phr)共混体系凝胶含量对线性加和关系的偏离<sup>[48]</sup>  
\* 实测值;# 按线性加和的计算值

大地为加入的多官能团单体所影响。陈欣方等<sup>[44]</sup>根据非无规交联模型推得具有统计的溶胶分数与交联结构参数的表达式:

$$S = \sum \omega_i (1 - q_A + q_A \Phi)^{ix_A} \times (1 - q_B + q_B \Phi)^{ix_B}$$

$$\Phi = \sum \omega_i (1 - q_A + q_B \Phi)^{(i-1)x_A} \times (1 - q_B + q_B \Phi)^{(i-1)x_B}$$

$$q = x_A q_B + x_B q_B$$

式中 S——聚合物溶胶分数;

$x_A, x_B$ ——分别代表聚合物中 A、B 结构单元的组成分数;

$\omega_i$ —— $i$  聚合物质量分数;

$\Phi$ ——任一交联单体通过交联桥连的链段属于溶胶分数部分的概率;

$q_A, q_B$ ——分别为 A、B 交联单体的数量分数;

$q$ ——交联单体总数。

Charlesby<sup>[3]</sup>在研究不饱和聚酯辐射固化时,引入阻滞因子  $i$  来处理无规链反应,设交联反应动力学链长为  $1/i$ ,推得近似关系:

$$S = \exp(-r/r_g)$$

$$= \exp(-0.96 \times 10^{-6} \text{Mrad} \times G/i)$$

式中  $r, r_g$ ——分别为体系的辐照剂量和初始凝胶剂量;

$G$ ——交联反应的  $G$  值。

张利华<sup>[50]</sup>在研究无规 1,2-聚丁二烯辐射交联时,将 Charlesby 的上述关系予以修正,提出了非无规链式反应溶胶分数与辐照剂量或交联指数关系的经验表达式:

$$\log S = -AR^{1/2} + B \text{ 或 } \log S = -A'\gamma^{1/2} + B$$

式中  $R$ ——辐照剂量;

$\gamma$ ——交联指数;

$A$ 、 $B$ 、 $A'$ ——待测常数。

Crook 和 Lyons<sup>[51]</sup>根据不饱和结构参数与交联反应动力学方程,推得强化交联凝胶剂量与单体初始浓度的关系:

$$R_A - R_0 = (D[A_0]^2 - C[A_0]) / (F + G[A_0])$$

式中  $R_A$ ——增强交联的初始凝胶剂量;

$R_0$ ——原聚合物的初始凝胶剂量;

$[A_0]$ ——初始单体浓度;

$C$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $G$ ——是与聚合物有关的常数。

以上诸关系只适用于低辐照剂量区域,在高辐射剂量区域应用没有意义。由于多官能团单体的存在使辐射产生的反应复杂化,迄今还没有给出令人满意的关系式。

#### 4.2 强化交联研究的方法和技术

由于多官能团单体含有  $C=C$  不饱和键,应用红外光谱技术研究多官能团单体的双键随辐照剂量的反应转化,通过对  $C=C$  某些波段的特征峰吸收随辐照剂量的变化,可以研究多官能团单体的转化反应动力学及多官能团单体的转化对辐照剂量依赖性,作者做了一些此类工作,并有文献报道。

Odian、Ivanov、Salmon 等对强化交联基本过程都作过阐述,然而并没有直接证据支持他们所假定的反应机理,考虑到 ESR 研究自由基反应在定性和定量上的方便,可以研究在复杂强化交联体系中自由基生成的种类、浓度、在一定辐照剂量下自由基总数目,进一步探讨强化交联反应的机理和历程。文献[46]研究了多官能团单体对辐射自由基产额的影响。

透射电子显微镜(TEM)在研究强化交联反应方面也是一项有效的技术。文献[46]应用

了 TEM 研究了多官能团单体在聚合物基体中的分布,包括在单一聚合物体系和在共混的聚合物体系的分布。

随着表征方法的日益完善和表征手段的提高,强化交联研究将会得到进一步发展。

## 5 强化辐射交联研究展望

目前研究的强化交联大多数局限于单一组分的聚合物体系,而对实际广为应用的共混体系强化交联研究报道很少,共混的组成、相结构状况对多官能团单体的分布、有效强化交联反应都有很大的影响。对共混体系的研究,无论在理论探索和实践应用上都有很重要的意义。此外,利用多官能团单体作为聚合物不相容共混体系相间粘接剂,利用辐射的方法引发多官能团单体与两相反应,将两相通过化学键连接在一起,增强不相容聚合物相间界面粘接,制备聚合物合金,是一项很有前途的研究课题。

目前使用的多官能团单体大都是早期开发出用于橡胶的助交联剂,溶、沸点低,加工过程中挥发大,易迁移渗出,加工环境差,工艺条件恶化。因此,高性能的多官能团单体的研究开发也是强化交联研究中的一项很有意义的工作。

## 6 参考文献

- 1 Charlesby A. Proc Roy Soc, (London) 1952, A 215: 187~214
- 2 Dole M. Rep Symp IV Chem Phys Radiat Dosimet, 134, Army Chem Center, Maryland, 1949
- 3 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymer. Oxford: Pergon Press, 1960
- 4 Dole M Edit. The Radiation Chemistry of Macromolecules. Academic Press, 1972
- 5 Swallow A J. Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergon Press, 1960
- 6 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymer Systems. Willey, 1962, 433
- 7 Minoura Y, Asao M. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 401~407
- 8 Pinner S H. Nature, 1959, 183: 1108~1109
- 9 Lyons B J. Nature, 1960, 185: 604~606

- 10 Mitsui H. Polym J, 1972, 3: 108~110
- 11 四川省化学研究所辐化组. 辐射化学, 1975年会议资料汇编. 1975
- 12 Miller A A. J Appl Polym Sci, 1961, 5: 388~396
- 13 Odian G, Bernstein B S. J Polym Sci, Part A, 1964, 2: 2835~2848
- 14 Odian G, Bernstein B S. J Polym Sci, Polym Lett, 1964, 2: 819~821
- 15 Bernstein B S, Odian G. J Polym Sci, Part A, 1965, 3: 3405~3412
- 16 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
- 17 Salmon W A, Loan L D. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 671~682
- 18 Davis D D, Slicher W P. Macromolecules, 1973, 6: 728~733
- 19 Hollain G. Radiat Phys Chem, 1980, 15: 695~711
- 20 Bair H E, Matsuo M, Salmon W A, et al. Macromolecules, 1972, 5: 114~119
- 21 Palma G, Garenza M, Pollini C. Radiat Phys Chem, 1980, 16: 333~338
- 22 Bowmer T N, Davis D D, Kwei T K, et al. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3669~3688
- 23 Bowmer T N, Hellman M Y, Vroom W I. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 2083~2092
- 24 Bowmer T N, Vroom W I. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 3527~3548
- 25 张利华, 冯莺, 李淑华等. 应用化学, 1991, 8(6): 65~69
- 26 Bohm G G A, Tveekrem J O. Rubber Chem Technol, 1982, 55: 575~668
- 27 Ivanov V S, Migunova I I, Mikhailov A I. Radiat Phys Chem, 1991, 37: 119~123
- 28 Miller S M, Spindler M W, Vale R L. J Polym Sci, Part A, 1963, 1: 2537~2549
- 29 Dole M, Stolki T J, Williams T F. J Polym Sci, 1960, 48: 61~68
- 30 Campbell D, Charlesby A. Eur Polym J, 1973, 9: 301~308
- 31 Patel G N. Radiat Phys Chem, 1979, 14: 729~735
- 32 Handles V. Radiat Phys Chem, 1979, 14: 721~728
- 33 黄光琳, 陈泽芳, 李云飞等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, 7(4): 1~7
- 34 Spenadel L. Radiat Phys Chem, 1979, 14: 683~697
- 35 Sawasaki T, Nojiri A. Radiat Phys Chem, 1988, 31: 877~886
- 36 Geymer D O, Wagner C D. ACS Polym Prepr, 1968, 9(1): 235~242
- 37 Nojiri A, Sawasaki T. Radiat Phys Chem, 1985, 26: 339~346
- 38 Sasaki Y, Imai M, Tanaka J, et al. J Polym Sci, Part A, 1988, 26: 2465~2473
- 39 Benderly A A, Bernstein B S. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 505~517
- 40 Burns R N N. Radiat Phys Chem, 1979, 14: 797~808
- 41 Waldron R W, Mcrae H F, Madison J D. Radiat Phys Chem, 1985, 25: 843~848
- 42 陈欣方, 唐小辉, 张自成等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(3): 8~13
- 43 Lopez D, Burillo G. ACS Symp Ser, 1991, 475: 262~270
- 44 陈欣方, 唐敬庆, 张以群等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(3): 1~7
- 45 Hamada Y, Watanabe K. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 86 73711. 1986
- 46 刘长海. [学位论文] 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1994
- 47 Ueno K, Uda I, Tada S. Radiat Phys Chem, 1991, 37: 89~91
- 48 Ivchenko G S. Int Polym Sci Technol, 1981, 8(7): 78~80
- 49 Makuuchi K, Hagiwara M. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 965~970
- 50 张利华, 封录田, 李淑华等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8: 9~14
- 51 Crook M A, Lyons B J. Trans Faraday Soc, 1959, 59: 2334~2354

## Advance in Enhanced Radiation - induced Crosslinking of Polymers

Liu Changhai, Yang Huili, Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Summary** The enhancement radiation - induced crosslinking of polymer with addition polyfunctional monomers is reviewed in this paper. The mechanism of enhancing crosslinking, the behavior of polyfunctional monomers on enhancing crosslinking and the methods of study and characterization enhanced crosslinking is introduced.

**Key words** Polymer, Polyfunctional monomers, Enhancing radiation - induced crosslinking