### 紫外光交联聚乙烯技术在电线电缆制造的应用

赵以正 审核 ：瞿保钧

导读：已被业界熟知的化学交联法、高能辐照交联法、硅烷交联法这三种传统的交联电线电缆方法都是国外学者研发，又被国外公司实现工业化生产之后被引进到我国的。而且从发现其现象到研发，转化为工业化生产，时间周期都比较短，化学交联法和高能辐照交联法都在10年左右，硅烷交联法一经问世已是商品化产品。

紫外光交联聚乙烯法却走了近半个世纪的漫长之路。这个漫长之路大致粗略可以分为四个阶段：早期（1956—1987）；中期（1987—1992）；近期（1992—1999）；现代期（1999--至今）。

**一、概况**

聚乙烯早在1898年首先由 Von pechmann［1A.2A］发现。上世纪30年代初期，英国帝国化学工业公司（ICI）实现了工业化试验产品，1937年进行了中试，因二次世界大战爆发，促进了聚乙烯工业化的进程，在1942年世界上第一条工业规模的生产线在英国开工並且取得了专利［3A］。

由于聚乙烯介电强度高，介电损耗低是十分宝贵的性能，同时它兼有用于电线电缆绝缘材料需要的机械强度，耐化学腐蚀，耐低温性，耐老化，柔软性及易加工性, 而且无毒。早期用作潜水艇通讯电缆的绝缘材料，而后在雷达技术中使用，与当时所有的电绝缘材料相比，聚乙烯占有明显的优势。美国联碳公司和杜邦公司很快认识到实施大规模生产会得到丰厚回报，这二家公司就从英国帝国化学工业公司（ICI）取得专利许可证，并迅速组织生产。美国虽然在1943年才实施聚乙烯的工业化生产，但产量很快就超过英国。这是英国起初的用途拘泥于军事工业的需要，而美国很快就把用途推广到民用，当然也包括电线电缆的绝缘材料。尽管聚乙烯有种种用于电线电缆绝缘材料的优点，但在使用中也发现有二大缺点。

其一是耐温等级不高。聚乙烯在长期使用时会蠕变甚至会使制品破损，电线电缆材料只限于在工作温度70℃以下。如长期在90℃工作温度下会导致绝缘材料产生热变形。这种材料热变形在电线电缆圆周方向朝着绝缘厚度方向会造成不均匀，若再加之外力，在压力作用下，厚度变化更甚。其结果将会导致电线或电缆击穿引发事故。若出现电路短路，过载电流高，引起温度升高而使聚乙烯发生融化脱落甚至燃烧，那么就会引起火灾出现灾难性后果。

其二是会发生环境应力开裂。这是因为聚乙烯的结构由结晶部分和无定形部分组成的先天缺陷造成的。在外界环境应力影响作用下，例如敷设在地下或裸露在大气环境的空中都会引起开裂。

聚乙烯的交联是解决上述二项缺陷的最好对策。通过交联不但保留了聚乙烯原有的种种优良性能，而且还把耐温等级从原来的工作温度70℃提高到90℃，105℃，125℃，甚至可达150℃。同时也解决了在环境应力下的开裂问题。从而为聚乙烯在电线电缆作为绝缘材料应用开创了新局面。已被业界熟知的化学交联法、高能辐照交联法、硅烷交联法这三种传统的交联电线电缆方法都是国外学者研发，又被国外公司实现工业化生产之后被引进到我国的。而且从发现其现象到研发，转化为工业化生产，时间周期都比较短，化学交联法和高能辐照交联法都在10年左右，硅烷交联法一经问世已是商品化产品。

紫外光交联聚乙烯法却走了近半个世纪的漫长之路。这个漫长之路大致粗略可以分为四个阶段：早期（1956—1987）；中期（1987—1992）；近期（1992—1999）；现代期（1999--至今）。

究其原因是紫外光本身穿透能力差和聚乙烯的光引发交联反应速率低二大主要障碍。

第一阶段为早期，是1956年美国科学家G. Oster在含有光引发剂的聚乙烯材料中，经紫外光照射，发现了聚乙烯材料有交联现象。由于当时的试验条件是在小功率的高压汞灯条件下照射，光强度小，其次样品是在室温条件下进行的，所以仅能达到交联深度为0.3mm。这方面的课题研究在上世纪60年代曾有一个活跃期［5-10］，由于未有大的进展以后就处在沉默期了。

这种研究状况一直到以后的30年内未获得突破［4］。直到上世纪80年代初有人断言紫外光交联聚乙烯几乎不可能有实际应用［11］。在1990年10月8日上海市辐射交联应用研讨会培训会的资料内，国内外辐照交联界学者都认为紫外光强度太低不能使聚乙烯交联［11A］。这些都是在早期的研究状况属于第一阶段。

第二阶段为中期是80年代中后期，世界上仅有少数几个研究组仍在继续研究。其中瑞典的Rånby·B研究组和乌克兰的Kachan研究组。

1987年到1989年期间，瑞典的Rånby·B和中国中山大学的陈用烈、中国科学技术大学的瞿保钧在聚乙烯本体紫外光引发交联及其机理研究和应用研究基础方面取得了突破性的进展［12-20，12A,12B］。陈用烈和瞿保钧、施文芳都师从瑞典科学家Rånby·B教授，他是瑞典皇家工学院光化学高分子教授，是瑞典皇家科学院和瑞典皇家工程院二院院士，是世界著名的光化学高分子专家。

Rånby·B教授交给陈用烈的课题是高密度聚乙烯（HDPE）的紫外光交联研究，目的是研发紫外光交联热水管新材料，这课题于1982年开始研究，于1989年告一段落；交给瞿保钧的课题是低密度聚乙烯（LDPE）的紫外光交联研究，目的是研发紫外光交联聚乙烯绝缘电线电缆新材料，这课题于1984年开始研究，于1987年瞿保钧回国之后在中国科学技术大学继续深入该课题的应用及光交联反应机理的基础性研究和实施产业化研究。读者在阅读不同作者的文献时，你会发现陈用烈的文献有获得90%交联度的报导，瞿保钧的文献只有获得70%以上的交联度的报导时，请不要奇怪。HDPE是比LDPE在同样的光交联条件下获得的交联度更高，更何况二人研究内容，条件也未必完全一样，关于此节，本文在后面会有介绍。

第二阶段（1987年～1992年）在紫外光辐照聚乙烯本体光引发交联及其反应机理等基础理论研究的突破性的标志是公开发表了由许多中国学者如陈用烈、瞿保钧、施文芳、严庆与国际顶级高分子光化学专家Rånby·B合作的一系列论文。这一阶段是紫外光引发聚乙烯本体交联基础研究的黄金期，发表了很多含金量高的论文。

该研究团队的突出贡献之一是发现了高效强化光引发体系，使紫外光交联聚乙烯在一定条件的紫外光照射下，最短10秒左右即可使2 mm以上厚度的聚乙烯样品的凝胶含量达到70%以上［13,14,17,18］。这不仅大大提高了光引发交联速率而且将交联的均匀度提高了10倍。此处指的是由瞿保钧论文中所报道的采用紫外光交联低密度聚乙烯（LDPE）做电线电缆绝缘材料研究课题的结论。

上世纪80年代后期到90年代初在完成了紫外光辐照聚乙烯本体交联新材料的研究及其反应机理的推测后［28］，研究就进入了近期即第三阶段。

第三阶段为近期，从时间角度上第三阶段实际研究工作开始于1987年，与第二阶段的时间有部分重迭，因为我国学者瞿保钧1987年回国之后很快就组织了由施文芳、徐云华、梁任又等组成的研究团队，并在1988年在获得国家自然科学基金项目“低密度聚乙烯的紫外光交联及其在电缆工业中的应用”（国家自然科学基金项目批准号5880104）和中国科学院“七五”重大项目“光、电子辐射技术及材料改性”之子课题“紫外光辐照交联低密度聚乙烯绝电线电缆材料的研究”（中国科学院“七五”重大项目，编号88-68-2）资助下并结合国内的实际情况继续深入开展紫外光引发聚乙烯本体交联新材料的应用和反应机理的基础性研究以及工业化应用的前期研究，通过各种实验方法获得了立足于国内原材料的光交联聚乙烯新材料配方和最佳化条件参数，并检测和鉴定了聚乙烯光引发反应过程中的自由基中间体，科学地证实了之前理论推测的反应机理。经过近七年努力，他们采用电子自旋共振波普和核磁共振波普等各种实验和检测手段不仅证实了聚乙烯光引发交联反应过程中的大分子聚乙烯自由基中间体的不同种类，而且还揭示了光引发剂引发交联后的各种光解产物［16,29-37］。同时瞿保钧等人还对光交联聚乙烯晶体结构形态和性能通过广角X射线衍射［17B］；喇曼光谱［38］和小角激光散射进行了研究［17C］。

这些研究都证实了聚乙烯在强化光引发剂体系和一定反应条件下经紫外光照射后生成了具有三维网状的交联结构，使其晶体的形态发生了变化，同时改变了结晶度。无论怎么描述实验结果，光交联最终改变了分子原来构型，而构型的改变又改变了其性能。这些都体现在高分子材料在耐热性、机械性能、抗开裂性能、热变形性能、电性能、耐磨性能以及耐老化性能都得到改善。

简言之，第三阶段研究的突出贡献是获得了立足于国内原材料的紫外光交联聚乙烯新材料配方及光交联的最佳化条件参数和用实验检测手段科学地证明了紫外光引发聚乙烯交联反应的机理。这个阶段的研究工作主要由中中国科学技术大学瞿保钧、施文芳，徐云华等人在国内完成的。第三阶段的研究成果为聚乙烯光引发交联的工业应用打下了良好基础。他们采用连续的在线交联法来制造光交联聚乙烯绝缘电线电缆的工业化方案：紫外光交联聚乙烯电线电缆绝缘材料是在电线电缆熔融挤出状态下进入该团队自己设计制造的紫外光辐照箱中立即进行紫外光辐照，瞬间发生光化学交联反应，而反应的结果是结构的改变，从而引起性能的改善。

另外，在1991年～1999年由中国科学技术大学以瞿保钧为首、施文芳，徐云华、梁任又等研究团队又在国家自然科学基金项目 “紫外光交联聚乙烯电线电缆新技术”（国家自然科学基金快速反应项目，批准号59773030）资助下，与国内电缆行业厂家合作初次把科研成果转化为生产力，在常熟电缆厂建立了一条紫外光交联电缆试生产线，只做了光交联聚乙烯绝缘材料的可行性试验，没有出产品。并在1991年由中国科学院对紫外光交联电缆绝缘材料作了科学技术鉴定。他们的研究工作都得到了瑞典皇家工学院恩师Rånby·B教授的大力支持，他还专程从瑞典来到中国，参加由中国科学院在常熟电缆厂召开的这次紫外光交联电缆科技成果鉴定会。之后由于各种原因，例如瞿保钧于1991年11月到1993年10月再次接受恩师Rånby·B教授的邀请到瑞典皇家工学院深造攻读博士学位，该项目中断了一段时间，直到1993年底瞿回国后重新开始与铁道部焦作铁路电缆工厂合作进一步研发紫外光交联电缆新技术。

在这个阶段，笔者注意到所申请的专利发明和实用新型专利，包括一项国际专利都有瞿保钧和施文芳的名字。上网一查方知瞿保钧和施文芳他们是一对贤伉俪。二位先生在1965年高中毕业后同时考入中国科学技术大学，在同一个近代化学系，同一个班学习，以后又同分配到邯郸五七钢铁厂工作，1973年又同时调回到中国科技大学任教，在1984年-1987年和1991年-1994年二位先生又先后去了同一个国家瑞典，在同一个学校瑞典皇家工学院，师从同一位导师Rånby·B 攻读博士学位，从事不同研究课题的高分子光化学同一研究领域，学成回国后，在中国科学技术大学继续共同从事光化学高分子教学和研究，瞿保均教授发表了120篇论文，施文芳教授发表了110篇论文。二位先生教书读书不忘科研，科研教书不忘读书，最后终于使紫外光交联聚乙烯技术在电线电缆制造中得到应用。笔者发现这一情况后非常敬佩。施文芳先生于2018年2月18日仙逝，瞿先生现也已退休，但他们留下大量的关于光化学的文献是一笔宝贵资料财富。希望这些文献能为有志于深入研究紫外光交联高聚物方面的科技工作者提供有益的参考。他们可谓把毕生精力贡献给我国光化学高分子事业。本文也收集了瞿保钧先生的有关紫外光的论文43篇和二项专著作目录作为第二部分文中附录与读者共享。在这些论文中经常可看到Rånby·B的名字，可见科学研究是无国界的。

第四阶段为近代期，是把科研成果转化成生产力和在全国电缆行业推广的阶段。紫外光交联聚乙烯在电线电缆制造中的应用是中国学者瞿保钧、施文芳等人在完成了一系列的紫外光辐照交联聚乙烯新材料的基础理论研究之后，确定了适合工业化生产的最佳化的材料配方体系，自己设计制造了紫外光辐照交联电缆工业设备和相应的工艺流程，申请了紫外光交联电线电缆发明专利和实用新型专利共6项，其中一项为国际PCT专利。这些专利均在1992.5～2006年前后获得授权。他们与国内电缆行业的厂家合作，首先,在铁道部焦作铁路电缆工厂建成了世界上第一条具有我国自主知识产权和国际领先水平的紫外光辐照交联聚乙烯绝缘电缆生产线，并生产出符合标准的光交联聚乙烯绝缘电力电缆和控制电缆新产品。（笔者注：1kV及以下电力电缆和控制电缆均为本色产品。）

1999年9月紫外光交联聚乙烯电线电缆新技术和新产品通过了中国科学院和铁道部的科学技术成果联合鉴定。由电缆行业专家和高分子材料科学的中科院院士和教授组成的鉴定委员会给出的鉴定意见是：“紫外光辐照交联聚乙烯绝缘电缆生产新技术为交联电缆生产开拓了一条新途径，处于国际领先水平”。

国家自然科学基金委员会在1999年12月第三期简报以“紫外光交联法及其在聚乙烯绝缘电缆工业应用的突破”为题上报中共中央、国务院、全国人大、全国政协及各部委局及有关部门。

2000年8月，建成的光交联电缆生产线在焦作铁路电缆工厂投入批量生产。

以后是紫外光交联电缆新技术在国内电缆行业进一步推广应用，除了焦作铁路电缆工厂自己制造紫外光交联设备和制作光交联电缆料供给本厂生产光交联电缆产品外，2005年中国科学技术大学瞿保钧研究团队和黑龙江沃尔德电缆有限公司董事长贾洪修合作，通过技术转让方式许可该公司以工业规模生产紫外光交联电缆料，并面向全国用户销售；与此同时，和合肥华新（神马）电工有限公司合作转让紫外光交联电缆设备制造技术，提供全国用户使用。

2007年中国科技大学与黑龙江沃尔德电缆有限公司合作，采用“2+1”工艺建成了10kV紫外光辐照交联聚乙烯电缆生产线，内外屏蔽料采用进口硅烷自交联屏蔽料，生产了10kV电力电缆ZFYJLV22-8.7/10 3X35。国家电线电缆质量监督检验中心检验结论“样品达到IEC60502-2-1997标准要求”。

在2007年6月聘请清华大学、国家电线电缆质量监督检验中心、上海电缆研究所和武汉高电压研究所等国内权威专家进行了鉴定。专家意见：“10kV紫外光辐照交联聚乙烯绝缘电力电缆生产技术是一项我国自主开发，具有自主知识产权的创新成果，为交联电缆生产技术开拓了一个新途径，处于国际领先水平”。该项成果充分证实了紫外光交联电缆新材料可满足10kV电力电缆的绝缘性能要求。

以瞿保钧教授为首的紫外光交联电线电缆新技术研究团队研发了以中压汞灯和微波激发无极灯为光源的第一代和第二代紫外光交联电缆设备，分别在焦作铁路电缆工厂和黑龙江沃尔德电缆有限公司建立了世界上第一条和第二条光交联电缆生产线并成功地制造出符合电缆行业标准的10kV及以下的电力电缆和控制电缆新产品。但是在推广应用过程中，由于以无极灯为光源的光交联设备造价昂贵，用户难于接受，因此转而发展以中压汞灯为光源的光交联电缆设备为主体的推广思路。然而，国产中压汞灯存在着发热量大，使用寿命短，维护灯管和反光罩保洁频繁等问题，一旦对灯管及反光罩系统维护保洁没有跟上，会对光交联生产线的正常运行造成极大影响，甚至也发生过被迫停产整修光交联设备。

之后，2009年中国科学技术大学与黑龙江沃尔德电缆有限公司在紫外光交联设备上进一步合作，联手哈尔滨理工大学赵洪教授团队和哈普电气技术有限责任公司制造紫外光交联电缆设备。赵洪教授团队对以中压汞灯为光源的紫外光辐照设备作了大量完善和不断改进工作，所制造改进的中压汞灯光源设备提供给黑龙江沃尔德电缆有限公司由他们连同紫外光交联电缆材料向全国推广了数以百计的紫外光交联聚乙烯电线电缆生产线。自此赵洪教授团队和哈普电气公司十年磨一剑。他们从2009年起开始对中压汞灯设备进行了不断的技术升级改造和创新，满足了市场当时的需求。中国电器工业协会电线电缆分会在十三五中国电线电缆行业发展指导意见（2016年9月公布）一书中指出：紫外光交联料成为行业技术发展曯目的亮点之一。黑龙江润特科技有限公司的紫外光交联料XLPE电缆料，在十二五期间，推出了90℃，125℃，135℃耐热系列产品，累计总销售量达3.6万吨，用户逾三百家，成为国内电缆料行业技术发展曯目的亮点之一。

2017年起，哈尔滨理工大学赵洪教授团队在哈普电气技术有限责任公司开发采用LED光源，这种光源不单光照强度高，光照效率高，这种光源也不会产生很大热量，而且使用寿命长达数以万计小时计。这种LED新光源的光交联设备上市后，就获得用户普遍好评和高度认可。回顾光源发展之路也是一段艰难之旅。 2018年哈普电气技术有限责任公司已批量生产，从而更进一步开拓了市场。

黑龙江沃尔德电缆有限公司贾洪修董事长和黑龙江润特科技有限公司（从黑龙江沃尔德电缆有限公司独立出来专营紫外光交联电缆料等业务）鲍文波总经理在推广紫外光交联电缆新技术的产业化应用过程中进行了大量的艰辛工作，对紫外光交联新技术的推广应用起到了极大的推动作用并做出了关键性的贡献。

据估计到2019年底400余台套紫外光交联聚乙烯电线电缆生产线在投入运行。

据了解一台Φ90㎜挤出机紫外光交联聚乙烯电线电缆生产线可生产小截面2.5-10m/m2电线，也可以生产35-300m/m2低压电力电缆。Φ120挤出机紫外光交联聚乙烯电线电缆生产线可以生产50-400m/m2低压电力电缆。全国每年约耗用6-8万吨左右紫外光交联聚乙烯电缆料。

据哈尔滨理工大学赵洪教授和润特科技有限公司鲍文波总经理估计2020年光交联电缆耗材用量可能在8-10万吨左右。

中国电器工业协会电线电缆分会，是我国起草制定五年发展计划权威机构。在十三五中国电线电缆行业发展指导意见一书中，根据他们的调查和预测，在2013年以前，我国用于电线电缆制造的紫外光交联电缆料达不到统计量，表内空白。2014年统计得到数据为1.46万吨/年供应量。在十三五预估中，2020年预估量为2.5万吨。但发展势头可能远远超出预测。

目前由于在中低压电缆和电线产品生产时，紫外光交联法投资小，可利用原有生产设备，操作维护方便，挤出机连续工作时间长，可节省拆螺杆清理时间，因而耗料少，成品合格率高，可减轻操作人员较频繁拆螺杆的劳动强度，因而对于不具备硅烷交联法、高能辐照交联法生产交联电线电缆的厂家来说可能更受欢迎。像任何新生事物一样紫外光交联法也有它的局限性，它也有一个进一步发展完善和提高的过程。

紫外光交联法不适合使用于生产带内外屏蔽的中高压电力电缆及架空电缆，因为炭黑会吸收紫外光能转化为热能，从而无法产生光交联。对于颜色分辨有要求的线缆品种，必须谨慎。在选择颜料时务必注意颜料对紫外光交联的影响以及颜料的光稳定性（光牢度）等问题。即使用色母料也要找专业母料厂，用量要尽量少，以避免干扰紫外光照交联过程。

采用“2+1”工艺建成10kV紫外光辐照交联聚乙烯电缆生产线，内外屏蔽料采用进口硅烷自交联屏蔽料生产了10kV电力电缆一事，这是作为一种材料工艺性能和物理性能探索性生产。实际推广应用有难度。尤其在当前普遍用三层共挤工艺生产中高压电力电缆的情况下，无论从挤出产品界面的光洁和生产效率，电缆最终性能上，2+1工艺都无法和三层共挤工艺生产的化学交联法相比。但通过试验可证明材料能满足10kV电力电缆绝缘性能的需要。

紫外光辐照交联聚乙烯电线电缆生产线和紫外光交联聚乙烯电缆料的开发和生产是我国自主开发，具有我国自主知识产权的创新成果，处于国际领先水平，也是我国在线缆行业把科技成果转化为生产力的范例。这是被普遍认可的事实。 但在实施产业化的道路上紫外光交联走得也非常艰辛，应该承认自采用LED光源后，该生产流水线得到了换代提升，但紫外光交联技术目前还处于进一步发展完善的过程中，工业应用也在起步中，应用领域仍需要开拓，应用基础研究仍需进一步加强，特别在研制更有效的光引发剂和交联剂以及在工艺设备方面还有许多工作要做，紫外光辐照交联聚乙烯电线电缆生产技术有其光照的局限性。总之，进一步研发配方，完善光源效率，改善生产线设备还有一段的旅途和提升的空间。

**二．紫外光引发聚乙烯本体交联材料研究上的重大突破**

1956年美国学者G. Oster发表的研究表明，对于存在光引发剂的聚乙烯基料，经紫外光辐照聚乙烯就会产生交联反应，这是一个了不起的开创性发现。其后在上世纪60年代出现了一段研究活跃期［5-10］，这段时期研究方向主要集中在对光引发剂类型的选取，光交联的条件和引发交联机理方面的研究。虽然其后的30年中也有一些有关光交联聚乙烯的实验研究，但也没有出现突破性的报道。 因此，早期对光交联聚乙烯的研究历经30年之久收效甚微。其突出问题就是紫外光能量低不能直接照射聚乙烯引发聚乙烯产生自由基，同时聚乙烯的光引发交联反应速率低。但发现通过光引发剂如二苯甲酮之类上的羰基或对紫外光敏感的基团可产生单重激发态，该激发态可跃迁为三重激发态，可具有从聚乙烯分子链上夺取氢原子的能力，使聚乙烯分子产生自由基从而引发自由基接枝或交联反应。

直到1987年开始紫外光交联聚乙烯这项技术才获得突破性进展［12C］。（实际研究在此前几年已展开，此处指Rånby·B教授在一次纪念赫尔曼F.马克90岁诞辰国际研讨会上发表的题为高聚物科学在未来十年有机聚合物的光引发反应。）这个突破是瑞典科学家Rånby·B带领与中国学者陈用烈、瞿保钧、施文芳等人参加的研究课题使用了高效的强化光引发剂体系和优化的紫外光辐照条件下获得的［12-20］。这才使被紫外光照射的聚乙烯样品厚度从0.3mm提高到3 mm，达到以前的光照厚度的10倍，并通过在最初10 s 左右的紫外光辐照下，即可使2mm以上的聚乙烯厚样品的凝胶含量达到70% 以上［13,14,17,18］, 不仅大大提高了光引发交联速率, 而且将交联的均匀度提高近10倍。

Rånby·B教授研究团队主要通过三个方面研究：

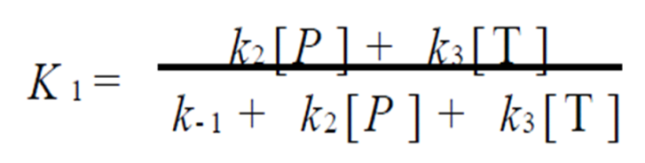
其一是选用大功率的菲利浦中压汞灯代替原来低功率高压汞灯，（笔者注：不少论文误说是高压汞灯，而实际上应该称中压汞灯）不仅提高了光强度，而且使其发射波长范围与使用的光引发剂的吸收波长相匹配。据报导光引发剂二苯甲酮类在近紫外区中某一特定波长的量子效率是其它波长的辐照效率的103倍。光引发量子效率是指使用这个波长的紫外光辐照可使光引发剂吸收光能被激发跃迁到三重激发态的量子效率。简言之，使用量子效率高的波长去辐照聚乙烯基材中的光引发剂,这样才能最大限度使光引发剂产生三重激发态；进而，最终有能力去夺取大分子聚乙烯链上的氢原子，使其成为大分子自由基，从而引发聚乙烯交联的目的。

其二是采用在聚乙烯熔融状态下进行紫外光辐照交联的方法，一方面使紫外光容易透过厚样品，另一方面由于温度的提高强化了分子运动和体系中自由基碰撞的几率，从而加快交联反应的速率和提高了交联的均匀性。

其三是采用多官能团的交联剂与光引发剂相配合应用，使交联过程瞬间完成。多官能团的加入不仅提高了交联速度也提高了交联深度。陈用烈［14A］对18种不同类型的光引发剂引发聚乙烯光交联的效率进行了比较，发现夺氢型光引发剂比裂解型光引发剂效率更高，而二苯甲酮类夺氢型光引发剂的引发效率最高。与此同时乌克兰学者A▪A Kachan等人在寻找最佳光引发体系、优化光交联反应条件以提高材料的物理性能热稳定性以及推测光交联机理方面也做了很多研究［42］。如前所述，Rånby·B研究团队采用三方面研究达到了紫外光交联聚乙烯可在瞬间10秒照射，使样品达到穿透2 mm 以上厚度样品，并且凝胶含量达到70% 以上相对均匀交联度等结果。同时，瞿保钧等人采用电子自旋共振波普和核磁共振波谱方法首次检测和鉴定了在聚乙烯光引发交联过程中产生的大分子自由基中间体种类和光引发剂的不同光解产物的存在以及交联点结构类型等，从而用实验证据科学地解释了紫外光引发交联的反应机理。

在强化交联光引发体系中, 至少增加一个新的组分即多官能团交联剂。交联剂的加入大大地加速了光引发交联过程, 尤其是在交联反应的初期. 与未加交联剂的体系相比, 加入0.5%交联剂三聚氰酸三烯丙酯的体系经5s光照后, 凝胶含量从不足10%急剧上升至65%以上[13,14A, 17A]. 交联剂均含有两个或多个不饱和结构,多为烯丙基醚类或酯类化合物, 如三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、三聚异氰酸三烯丙酯(TAIC)、三烯丙基三羟基丙烷醚(TMPTAE)、三烯丙基季戊四醇/四烯丙基季戊四醇醚混合物(PETAE)等.交联剂主要通过形成烯丙基自由基参与交联反应[26]。 在强化交联体系中, 交联剂的作用主要表现在以下几个方面:

**（1） 提高光引发剂的量子效率。**根据聚乙烯光交联动力学方程, 光引发剂的量子效率K1[15]可用下式表示:



式中T代表交联剂, k-1为光引发剂失活速率常数, k2为聚合物与引发剂的反应速率常数, k3 为交联剂的反应速率常数. 由于交联剂中的烯丙基氢比聚合物链上的氢原子更活泼, 更易被激发态的光引发剂夺取, k3＞＞k2, k-1所以K1≈ 1。这说明多官能团交联剂的参与抑制了激发态光引发剂的去活化反应,使更多的激发态光引发剂用于引发反应。上述公式对一般企业从事技术工作者可能比较难理解，笔者也然。然而读者可再仔细看此公式，可发现分子项与分母项仅相差K-1失活速率常数这一部分。这样根据该式可理解K-1失活速率常数越大，量子效率就越小，反之就越大。

量子效率据百度网上查询，量子效率是描述光电转换能力的一个重要参数。它是在某一特定波长下，单位时间产生的平均电子数与入射光子数之比。笔者简单理解这就是光反应速度参数。按光引发剂受光照引发激发态进而跃迁到三重激发态的变化的反应机理，显然希望这个三重激发态保持活性，这样才能加快光反应。如果失去活性大，这个失活速率参数必然变大。反应速率也自然变小。所以上述描述强调了引入多官能团交联剂，它参与抑制了激发态光引发剂的去活化反应，使更多的激发态光引发剂用于引发大分子聚乙烯的交联反应。

**（2） 加快交联反应的速率[13,17A] 。**当不存在交联剂时, 交联仅能通过两个大分子自由基直接复合形成。由于大分子链活动性差, 两个大分子自由基碰撞的几率很低，而交联剂分子具有多个官能团, 可以作为桥梁实现两个大分子自由基的连接。小分子的活动性好得多, 与大分子自由基碰撞的几率较前者大得多, 这大大加速了交联的形成。Howath[27]以辛烷为模型化合物研究了TAC强化的PE过氧化物交联,发现辛烷连接到TAC的烯丙基碳上, 这一结果支持了上述观点。

**（3） 改善交联的均匀性[14A] 。**光引发产生的交联剂烯丙基自由基相对稳定, 并不立即消失, 可继续与其它交联剂发生反应, 将自由基引入样品的深层, 增加了深层聚乙烯交联的几率, 这在很大程度上解决了紫外光穿透性差的缺点, 改善了交联的均匀性。多官能团交联剂如TAC和TAIC最为有效[15A]。这类多官能团交联剂在常温下为淡黄色透明的粘稠状液体，低温凝固。它是由三官能团单体三烯丙基氰脲酸酯(TAC)与癸二胺等脂肪族二元胺在甲苯溶剂中反应而制得的。反应制得的多官能团交联剂的分子结构中带有长链烷基，且其分子量要比常用的交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)提高一倍以上，因此其挥发性能得到了有效的改善。由于高电压等级紫外光交联聚乙烯绝缘电缆的生产设备需要长时间运行，且辐照的时间也略有增加，若是交联剂 容易挥发，则设备长期运行时交联剂挥发后会附着在紫外光灯管表面或反光罩上，从而影响交联聚乙烯的交联程度。该交联剂的分子结构中还带有四个不饱和的双键，因此它还能有效地提高聚乙烯的光交联反应速率。

多官能团交联剂的主要合成过程如下所示：



无论TAC和TAIC都含有活泼的烯丙基氢，这些活泼的烯丙基氢容易被光引发剂夺取形成烯丙自由基，大大加速了光交联反应的速率。在这些交联剂中,主要因为TMPTA和PETAE形成的烯丙基自由基比TAC 更容易发生分子内氢转移[26],形成受空间位阻影响更稳定的烯丙基自由基。同时TAC 的三氮杂环结构具有更好的稳定性和更深层的穿透性[13～15, 17]。这类TAC和TAIC都含有活泼的烯丙基氢在辐照交联PE,PVC电缆料内早有成功应用经验。

从凝胶含量对光照时间的动力学曲线可看出[13,14A,15A,17A]: (1) 在最初的10s内, 反应速率很快, 凝胶含量迅速达到70%;(2)在20～60s内,反应速率逐步降低, 凝胶含量达到平台; (3) 进一步延长光照时间, 凝胶含量几乎不再改变。

聚乙烯光引发交联的动力学研究表明[14A], 当光强比较弱时, 反应的速率与光强的平方成正比; 而当光强提高后,反应速率转变为与光强成正比。

在相同的条件下, 3 种不同聚乙烯的初始反应速率是不同的, 其顺序为HDPE>LLDPE> LDPE。这主要是由于自由基在支化聚乙烯中比在线性聚乙烯中衰减快得多, 支链结构也大大限制了聚合物链的蛇形运动性[17A]。这就回答了为什么前面提到的陈用烈的文献报导获得90%交联度，而瞿保钧的文献只有获得70%以上的交联度的原因。

Rånby·B研究团队除上述三方面研究工作外，他们还做了以下研究工作。

**1、配方的优化**

Rånby·B教授分配给陈用烈的课题是用HDPE通过紫外光做交联热水管材料；分配给瞿保钧的课题是用LDPE通过紫外光辐照做交联电线电缆绝缘材料。这样在研发工作计划中不可避免地要对配方体系中的组分进行优选和对体系的优化的研究。其中陈用烈[14A]对18种不同类型的光引发剂引发聚乙烯光交联的效率进行了比较, 发现夺氢型光引发剂比裂解型光引发剂引发效率更高, 而二苯甲酮类的引发效率最高。Zamotaev[22]的研究结果也表明二苯甲酮、蒽醌、氧杂蒽酮等的夺氢型光引发剂是聚乙烯光交联反应的最有效的光引发剂。然而, 上述的光引发剂在单独使用时, 引发交联速率均较低，如将夺氢型和裂解型光引发剂以适当的比例组成复合型的光引发体系,则两者能起协同作用，可较大地提高初始光引发交联速率。但如果单用一种光引发剂仍然不能满足工业生产要求的话, 就必须采用强化交联的光引发体系。与此同时，乌克兰的A.A.Kachen等在聚乙烯的光交联方面也开展了许多工作[46]，主要寻找最佳的光引发体系，优化光交联反应条件。

瞿保钧研究了[13,17] 在相同的条件下, 3 种不同聚乙烯的初始反应速率是不同的, 其顺序为HDPE> LLDPE> LDPE。 这主要是由于自由基在支化聚乙烯中比在线性聚乙烯中衰减快得多, 支链结构也大大限制了聚合物链的蛇形运动性[17A]。瞿保钧、施文芳和 Rånby·B教授在1989年就发表了LDPE紫外光交联和在电线电缆中的应用的论文。他们已完成了配方的早期优化。

**2、紫外光辐照条件的最佳化**

早期使用的低功率高压汞灯虽可发出紫外光波段范围内的光譜且带有部分红外线波段，但其功率和强度都太小。之后Rånby·B团队选用的是菲利浦大功率中压汞灯，这种汞灯能产生更为有效于引发光引发剂成为激发态进而跃迁到三重激发态。这种光源在几经变迁过程中，（其中也包括使用一段价格昂贵的无极灯）中压汞灯以后一直在工业化生产线上使用，中压汞灯发热量大，灯管寿命只有几百小时。2009年经哈尔滨理工大学赵洪教授带领的哈普公司团队不断改进和完善下，在用户加强对灯管的管理，勤檫灯管，定期更换灯管条件下，得到用户一定程度上的认可。与此同时，哈尔滨理工大学赵洪教授带领的哈普公司团队在2017年开始研发LED灯，这是LED光源应用于光交联电缆上的重要创新。2018年批量生产作为新光源。这也是光源的重大升级换代，达到紫外光辐照条件的最佳化。

**3、温度对聚乙烯交联的影响**

辐照温度对于不同聚乙烯的光交联影响不同[17A]。 对于HDPE, 在熔化温度附近(t= 135 ℃)凝胶含量存在一个突变, 而LDPE 则在融化温度(t= 115 ℃)附近呈现逐渐变化趋势。辐照时的气氛对聚乙烯光交联也十分重要。与在氮气中辐照的样品相比, 在空气中辐照的样品的凝胶含量下降了10%左右[13,17A] ,表明样品中吸附的氧具有阻聚作用。但Zamotaev[22]等报道了,使用氧杂蒽酮和SO2CL2 作为光引发剂时,氧气对聚乙烯的光交联没有明显的阻聚作用。材料在熔融状态下，紫外光很易透过被照材料，光化学反应剎那间即可完成。这一点在工业化电线电缆挤出-紫外光辐照连续生产线上已充分体现。在直径90mm的挤出机上生产2.5mm2小线、线速为150m/min，在1.5m长的光照箱内停留0.6秒可完成交联，有的线缆厂线速更快。

**4、晶体结构形态**

交联使聚乙烯形成了三维网状结构, 对聚乙烯的结晶度、晶体结构形态等凝集态结构产生了重要影响. 瞿保钧等[17b]用热分析(DSC)研究了光交联聚乙烯(XLPE)的相分离现象, 发现熔点温度以下交联的聚乙烯出现了双重熔融峰, 随着交联度的提高, 新峰逐渐变宽变强并移向低温方向, 原峰强度减弱. 这种相分离现象的观察对交联主要发生在无定形区域的理论提供了重要的实验证据。这一段它表明聚乙烯分子是结晶区和无定形区构成，交联反应发生在无定形区。在汞灯照射下，材料会受热（试验时要对样品加热），软化，晶体周围也会发生交联形成交联网络。因为交联只发生在无定形区，所以当晶体受热融化条件下，其周围也发生交联。当温度再上升晶体也会解晶形成无定形而发生交联，等到样品回复到常温，材料不能像原来那样形成规整的结晶，产生结晶缺陷。用DSC研究相分离，主要指研究结晶相和无定形相的分离现象。在聚乙烯熔点温度以下，这是指结晶体开始融化的温度。由于交联反应发生在无定形区，也会发生在晶体开始融化的周围，形成交联网络。虽然网络交联点不到万分之一，但在常温重新结晶，这时晶体已不能像原来那样规整的结晶。这部分晶体已有缺陷，随着汞灯照射延长，聚乙烯交联度会不断增长，上述现象也就不断增强，反映在熔点上，新的熔融峰就变宽变强，并移向低温。这意味晶体缺陷增多，而无定形区的交联度增多增强的结果使聚乙烯材料结构改变，从而影响到其性能的改变。

广角X 射线衍射(WAXD) 研究[17B]认为交联点影响了聚乙烯的晶格规整度和晶粒尺寸, 结晶度随凝胶含量增加而降低, 但严庆[15B]则认为光交联点之间的链节长度足以形成结晶, 使一些交联点被包裹到晶相中成为晶格缺陷, 光交联影响的是聚乙烯的结晶规整度而不是结晶度本身。

喇曼光谱研究[38]发现光交联后的结晶温度对聚乙烯晶态结构的影响远大于交联本身, 光交联明显降低了高密度聚乙烯的结晶度, 但对低密度聚乙烯的结晶度影响较小。

小角激光光散射的研究[17C]表明光交联聚乙烯的超分子结构在很大程度上取决于交联度和交联温度, 随交联度的增加, 聚乙烯的球晶结构逐渐劣化, 并产生了棒状和无规取向的片晶. 这与聚乙烯分子量增加造成球晶结构劣化的效果一样。 由此提出交联对聚乙烯超分子结构的影响等同于聚乙烯分子量增加造成的影响的新观点[17C]。

**5、光交联聚乙烯的物理化学性能**

聚乙烯光交联过程中, 高强度紫外光辐照对聚乙烯材料表面造成了一定程度的光氧化降解, 随着光照时间的增加, 其氧化程度也增加。 陈用烈[14C]研究了不同抗氧化剂对光交联聚乙烯的稳定化作用,发现光交联过程使抗氧化剂的效率大大降低。严庆[15C]发现添加少量的光稳定剂即可减少聚乙烯的降解, 增强聚乙烯的稳定性。瞿保钧[39]研究了酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂对光交联聚乙烯长期热氧老化性能的作用, 发现两者具有良好的协同作用, 能有效地提高光交联聚乙烯的抗氧老化性能.因为抗氧化剂是还原剂，对自由基有捕获作用，不利交联反应。但在材料完成交联反应后又可保护材料抗氧老化性能。上述研究都是寻找一种加入量少而又最有效的抗氧剂的品种或配伍。其目的还是避免加入物干扰紫外光交联。

对光交联XLPE 各项性能指标测试表明[20]: 光交联聚乙烯具有十分优良的电气性能, 如体积电阻率、击穿电压和介电性能, 以及优秀的力学性能和热氧老化性能等, 完全适用于10kV 及以下交联聚乙烯电缆用绝缘材料。一般文献都以1987年或1988年陈用烈，瞿保钧和Rånby·B教授发表论文为分界点。据瞿保钧教授讲Rånby·B教授早在上世纪80年代初期（1982-1984年）就开始紫外光交联聚合物的研究。Rånby在1985年在美国的一次专业国际会上发表了他的团队在LDPE、HDPE和EPDM的紫外光交联的最新科研成果，并引起轰动[12C] 。1984年到1994年底十年间也许是紫外光交联高聚物基础理论和应用基础研究黄金的十年,这十年出了大量研究成果。

**6、紫外光引发聚乙烯交联机理【推测】（含光引发剂，交联剂）**

传统小分子光引发体系推测的聚乙烯光引发交联机理如下图所示：



首先，光引发剂吸收特定的紫外光能量后跃迁至单重激发态，再经内部窜越转化为较稳定的三重激发态；然后，夺取聚乙烯（P）链上的氢原子，产生大分子自由基 P·；同时，交联剂（T）与三重激发态的光引发剂分子或与大分子自由基反应生成烯丙基自由基 T·；最后，大分子自由基或烯丙基自由基与交联剂发生自由基链增长反应，进而发生一系列自由基链终止反应，生成聚合物间的交联点。

**三．中国学者对紫外光引发交联反应机理的基础理论研究的再突破**

长期以来, 由于缺少检测和鉴定聚乙烯光引发交联产生的大分子自由基中间体的合适研究手段,故紫外光引发交联反应的本质尚不清楚. 许多学者根据光引发剂二苯甲酮(BP) 光引发有机小分子的光化学反应机制, 推测聚乙烯光引发交联的机理如下[28]：



自1992年瞿保钧、施文芳、徐云华等学者对聚乙烯光引发交联机理进行了较系统的深入研究，他们不仅检测和鉴定了大分子自由基中间体和光引发剂的光解产物，而且揭示了光交联点的微结构及其形成机制。

**1、大分子自由基中间体的检测和鉴定**

电子自旋共振(ESR) 技术是研究反应中自由基中间体的最有效手段, 但由于聚乙烯光引发交联产生的活泼大分子自由基中间体的反应性强, 寿命很短, 尤其在熔融态条件下的自由基迅速衰减到检测灵敏度以下, 很难用电子自旋共振(ESR) 技术进行直接检测和鉴定。在低温如液氮温度下可检测到大分子自由基的存在, 但其固态ESR 的谱线分辨率很差，不能提供有关自由基结构的有用信息。 

**2、二苯甲酮光解产物的检测和鉴定**

在聚乙烯光交联中, 最初始的反应是三重激发态的BP 在PE 链上的夺氢反应, 从而使光解形成苯频哪醇自由基(K·). 因此对BP 光解产物的研究对阐明聚乙烯光交联机理有重要意义。基于BP 在二级醇中的光解研究, 文献[28]推测在聚乙烯光交联过程中可能形成了苯频哪醇。

他们[30]从PE/BP 体系光交联样品的荧光光谱研究中证实了光解产物苯频哪醇的存在. 采用ESR腔内就地光解聚乙烯模型化合物n-C12H26/BP体系, 观察到半频哪醇自由基的存在[31]。从n-C12H26/BP，n-C24H50/BP，1-C6H12/BP等模型化合物体系分离出的BP光解产物, 经红外、质谱、核磁共振等检测和鉴定, 确认其主要成分为苯频哪醇(I)[32,33]。但对以上模型化合物体系分离出来的光解产物所进行的1H和13C NMR波谱分析发现体系中还存在少量苯频哪醇的醌式异构体, 如1-(苯基羟基) 甲叉基-4-(二苯基羟基) 甲基-2, 5环己二烯(Ⅱ) 和α烷基二苯基甲醇(Ⅲ)[31]。



**3、光交联点微结构**

**（1） H 型和Y 型交联点**　通过聚乙烯光交联点微结构的研究可进一步阐明光交联的反应机理, 高分辨溶液13C NMR 方法则是研究交联点微结构最直接的有力武器。用其可以表征体系中各种不同化学环境下的碳原子, 谱线的化学位移可以直接给出交联点所在碳原子的结构信息,分析特定谱线的强度可得到不同类型交联点的定量数据[34]。然而,长期以来交联聚乙烯(XLPE) 体系的高分辨溶液13C NMR波谱一直未能获得成功的相关信息, 其原因在于XLPE样品一旦获得足够交联度就不能被溶剂所溶解,从而很难获得可提供结构信息的高分辨溶液13C NMR谱。瞿保钧等[34～37]采用控制光交联的反应程度, 使聚乙烯的交联度保持在凝胶点以下的方法获得了交联低密度聚乙烯体系的溶液高分辨13C NMR 谱。该研究结果表明, 体系中存在着H 型和Y 型两种交联结构, H 型和Y 型次甲基碳的化学位移分别为41.53 和37.86。其定量研究表明H 型与Y 型交联点的产率属同一量级。在真空或氮气氛和140 ℃下, 经辐照5～10 s 的样品中, H 型交联点的数目是万分之5.7～16.9个结构单元, 而Y 型交联点的数目是万分之7.6～21.6 个结构单元。这一段请读者必须仔细看，关键一句是XLPE样品一旦获得足够交联度就不能被溶剂所溶解（我们常用的测交联度方法可得到的凝胶含量）,从而很难获得可提供结构信息的高分辨溶液13C NMR谱。研究者就是在聚乙烯形成交联大分子后，而还没有足够量的凝胶产生之前，也就是可在溶剂中溶解时获得体系的高分辨溶液13C NMR谱，从而找到H 型和Y 型交联点的答案。

**（2）交联点的形成机制**　在LDPE/BP 体系的自旋捕捉ESR 研究中并未发现大分子端基自由基的存在, 依此推测LDPE 光引发交联中通过前述的叔碳、仲碳和烯丙碳大分子自由基相互复合方式形成的H 型交联点应占主导地位。但13C NMR 定量研究H 型与Y 型交联点的产率近乎相等量级的结果表明:在聚乙烯光引发交联反应中, 一定还存在着不同于通过两个光引发大分子自由基的相互复合产生H 型交联点的另外一种机制, 就此产生了长链支化Y 型交联点。

通过对LDPE 及模型化合物的高分辨率13C NMR 的系统研究, 原先推测的二苯甲酮光引发聚乙烯的交联机理从实验上得到进一步的修正与证实[34～37]。 当BP 吸收紫外光子跃迁至单重激发态, 再经内部快速弛豫（是物理学用语指的是在某一个渐变物理过程中从某一个状态逐渐地恢复到平衡态的过程）为三重激发态后, 从LDPE 链上夺氢形成叔碳、仲碳和烯丙碳上的各种自由基(P·) , 而自身则形成半频哪醇自由基(K·)：



当这些烷基自由基相互复合时, 形成了各类H型交联点。与此同时,这些烷基自由基通过与聚乙烯末端双键的加成反应形成了Y 型交联点。

上述研究成果之所以称为对紫外光引发交联反应机理的基础理论研究的再突破，是因为他们用实验检验方法检测和鉴定出大分子自由基和二苯甲酮的光解产物。他们的研究带有开创性，用实验证据科学地证明了紫外光引发交联反应机理的基础理论的正确性。他们不仅发现大分子自由基的种类；他们还观察到BP光解产物，同时还发现了少量其它产物；他们通过对光交联微结构的研究，进一步阐明光交联的机理。通过对LDPE 及模型化合物的高分辨率13C NMR 的系统研究, 原先推测的二苯甲酮光引发聚乙烯的交联机理从实验上得到进一步的修正与证实[34～37]。

**参考文献**

1. DoleM. ; Eds. Seymour R. B. , Cheng T. , H istory of Polyolefins[M ], Boston: D. Residel Publishing Company, 1986: 71—86

1A. Peacock A J. Handbook of Polyethene Structure, Properties and Application. Marcel DekkerIne. New York, Basel. Copyright 2000 p21-42

2. Precop io F. M. , Gilbert A. R. . U. S. Pat. , 3 079 370[P ], 1963

2A. Von Pechmann H. Berichte. 1898, 31: 2643

3. Scott H. G. . Brit. Pat. , 1 286 460[P ], 1972

3A. Fawett E W et al. B P 471, 590

4. O ster G. . J. Polym. Sci. [J ], a. 1956, 22: 185; b. 1959, 34: 671—683

5. W ilski H. . A ngew. Chem. [J ], 1959, 71: 612—618

6. Chien P. K. , Chiang P. C. , Hou E. C. . Sci. Sinica[J ], 1962, 11: 1 513—1 526

7. Charlesby A. , Grace C. S. , Pilkington F. B. . Proc. R. Soc. London[J ], 1962, A 268: 205—221

8. Kachan A. A. , Chernyavskii G. V. , Shrubovich V. A. . Dopov. A kad. N auk. U kr. RSR [J ], 1966, 10: 1 312—1 314

9. A ndrushchenko D. A. , Kachan A. A. , Chernyavskii G. V. et al. . V ysokomol. Soedin. , Ser. B[J ], 1969, 11 (8) : 600—602

10. Sugisaki T. , Hanai S. , N am iki Y. . Japanese Patent: Tokyo Koho JP 6 916 788 (690 724) [P ], 1984

11. Franzkoch B. , Beiss, K. . Forschungsber Bundesm inist Forsch Technol. , Technol. [R ], BM FT2FB2T 812058, 1981:

261—364

11A. ［马瑞德讲稿］1990年10月8日 上海市辐照交联应用技术研讨会培训教材。 上海科技大学马瑞德教授主编

12. Rånby B. , Chen Y. L. , Q u B. J. et al. . Polymers for A dvanced Technology [M ] (L ew in, M. , Ed) , N ew York: VCH Publ. ,1988: 162—181

12A. Chen Yonglie, Rånby B. Photocrosslinking of polyethylene I. Photoinitiators, crosslinking agent,and reaction kinetics[J]. Journal of Polymer SciencePart A Polymer Chemistry, 1989, 27(12): 4051-4075.

12B. Chen Yonglie, Rånby B. Photocrosslinking of polyethylene II. Properties of PhotocrosslinkedPolyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1989, 27(12): 4077-4086.

12C. Rånby B Photoinitiated Reaactions of Organic Polymers, in polymer Science in the Next Decade,Internationonal Symposium Honoring Herman F, Mark on his 90th Birthday ,M,may 1985,O, Vogl and ,E, H,Immergut ,Eds, Wiley ,,New York, 1987,

pp 121--133

13. Q u B. J. , ShiW. F. , Rånby B. . J. Photopolym. Sci. Technol. [J ], 1989, 2: 269—276

14. Chen Y. L. , Rånby B. . J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J ], a. 1989, 27: 4 051—4 075; b. 1989, 27: 4 077—4 086;c. 1990, 28: 1 847—1 859

15. Yan Q. , XuW. Y. , Rånby B. . Polym. Eng. Sci. [J ], a. 1991, 31: 1 561—1 566 ; b. 1991, 31: 1 567—1 571; c. 1992, 32:

831—8 35; d. 1992, 32: 1 433—1 439

16. Q u B. J. , Xu Y. H. , ShiW. F. et al. . M acromolecules[J ], a. 1992, 25: 5 215—5 219; b. 1992, 25: 5 220—5 224

17. Q u B. J. , Rånby B. . J.App l. Polym. Sci. [J ], a. 1993, 48: 701—709; b. 1993, 48: 711—719; c. 1993, 49: 1 799—1 807

18. QU Bao-Jun (瞿保钧) , , Rånby B. .PolymericM aterials Science and Engineering (高分子材料科学与工程) [J ], 1990, 6: 37—43

19. QU Bao-Jun (瞿保钧) , L IAN G Ren-You (梁任又) , SH IWen-Fang (施文芳)et al. . Chinese Patent (中国专利) , 91 208

128. 9[P ],1991

20. Q u B. J. , ShiW. F. , L iang R. Y. et al. . Polym. Eng. Sci. [J ], 1995, 35 (12) : 1 005—1 010

21. Zamoteav P. V. , L itsov N. J. , Kachan A. A. . Polym. Photochem. [J ], 1986, 7: 139—152

22. Zamotaev P. V. , Chodak I. . A ngew. M akromol. Chem. [J ], 1993, 210: 119—128

23. Zamotaev P. V. , Chodak I. , M ityukhin O. et al. . J. App l. Polym. Sci. [J ], 1995, 56 (8) : 935—936

24. Zamotaev P. V. , Shibirin E. , Nogellora Z. et al. . Polym. Degrad. Stab. [J ], 1995, 47 (1) : 93—107

25. Fouassier J. P. ; Ed. A llen, N. S. . Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology[M ], London: Elsevier, 1989

26. H ilborn J. . D issertation for Ph. D. degree[D ], The Royal Institute of Technology in Sweden, 1987

27. Howath R. . Elektroizolacna Kablova Tech. [J ], 1986, 39: 14—18; C. A. , 1987, 106: 68188e

28. Rabek J. F. . M echanism s of Photophysical Process and Photochem ical Reactions in Polymer, Theory and App lications[M ], Chi-chester: JohnW iley & Sons, 1987: 273

29. QU Bao-Jun (瞿保钧) , XU Yun-Hua (徐云华) , SHI Wen-Fang (施文芳) et al. . Chinese J. M agn. Reson. (波谱学杂志) [ J ],

a，1990, 7 (4) : 359—365; b. 1993, 10 (1) : 1—7

30. XUYun-Hua (徐云华), QU Bao-Jun (瞿保钧) , SHI Wen-Fang (施文芳) et al. . Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报) [ J ],1996, 9 (2) : 119—124

31. Q u B. J. , Xu Y. H. , Rånby B.. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. , 2000, 38: in p ress

32. Xu Y. H. , Q u B. J. ,Rånby B.. J. Photopolym. Sci. Technol. [J ], 1996, 9 (1) : 165—172

33. XUYun-Hua (徐云华), QU Bao-Jun (瞿保钧) , LU Fei(鲁　非) et al. . Chinese J. M agn. Reson (波谱学杂志) [J ], 1996, 13 (1) :19—24

34. Q u B. J. , Q u X. , Xu Y. H. et al. . M acromolecules[J ], 1997, 30: 1 408—1 413

35. QU Bao-Jun (瞿保钧) , XU Yun-Hua (徐云华) ,QU Xin (瞿　欣). Chem ical Journal of Chinese U niversities(高等学校化学学报)[J ], 1997, 18 (2) : 317—322

36. QU Bao-Jun (瞿保钧) , QU Xin (瞿　欣), XU Yun-Hua (徐云华). Chinese ScienceBulletin (科学通报) [J ], 1995, 40 (20) : 1 862—1 865

37. QU Bao-Jun (瞿保钧) , XU Yun-Hua (徐云华) ,QU Xin (瞿　欣). Chinese J. M agn. Reson. (波谱学杂志) [J ], 1995, 12 (6) :581—589

38. XUYun-Hua (徐云华), QU Bao-Jun (瞿保钧) , SHI Wen-Fang (施文芳) et al. . Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报) [ J ],1997, 10 (2) : 140—144

39. XUYun-Hua (徐云华), SHI Wen-Fang (施文芳) , QU Bao-Jun (瞿保钧) et al. . Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报) [ J ],1998, 11 (2) : 161—165

40. QU Bao-Jun (瞿保钧) , L IAN G Ren-You (梁任又) , XU Yun-Hua (徐云华) et al. . Chinese Patent (中国专利) , App lication N umber 98 250 180. 3[P ], 1998

41. QU Bao-Jun (瞿保钧) , XU Yun-Hua (徐云华) , L IAN G Ren-You (梁任又) et al. . Chinese Patent (中国专利) , App lication N umber 98 123 197. 7[P ], 1998

42. 王正州，瞿保钧，范伟澄，徐云华。聚乙烯技术研究进展高分子材料 科学与工程 2001年第17卷第1期

43. 中国电线电缆行业十三五发展指导意见 中国电器工业协会电线电缆分会 2016年9月

44. 辐射交联PVC电缆料配方的研究。赵以正。 第三届国际电介质材料性能和应用会议文集1991年7月

45. 也谈中压XLPE电力电缆绝缘料的水树老化 赵以正等 电工文摘 2013年第6期

46. 聚乙烯的交联技术研究进展 瞿保钧 高分子材料科学与工程 VOL 17 NO.1 JAN 2001