高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING
http://pmse.scu.edu.cn

高密度聚乙烯与茂金属线型低密度聚乙烯的伽马射线辐照交联及其亚太赫兹损耗规律

谢朋书，邓华
（四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川 成都 610065）

摘要：针对 5G/6G 亚太赫兹（Sub-THz）通信对极低损耗介质材料的需求，本文研究了高密度聚乙烯（HDPE）与茂金属线型低密度聚乙烯（mLLDPE）在伽马射线辐照下的介电响应规律。通过引入真空辐照高温退火工艺，结合电子顺磁共振与傅里叶变换红外光谱分析，证实了材料内残余自由基的有效消除且无明显氧化。介电测试结果表明，在 165 GHz 频段下，随辐照剂量由 0 kGy 增至 200 kGy，两类聚乙烯的介电损耗（D_f）呈现显著的剂量依赖性上升，其中 HDPE 片材的 D_f 由 1.42×10^{-4} 增至 2.94×10^{-4}，其 HDPE 纤维样品的传输损耗由 3.20 dB/m 升至 5.98 dB/m。mLLDPE 片材的 D_f 由 1.74×10^{-4} 增至 2.51×10^{-4}，其 mLLDPE 纤维样品的传输损耗由 3.71 dB/m 升至 5.04 dB/m，而聚乙烯的介电常数（D_k）基本稳定。凝胶含量测试与差示扫描量热仪分析结果表明，辐照在诱导交联的同时导致熔点下降，导致了晶区完善度降低并引入缺陷。研究认为，亚太赫兹频段损耗上升源于短链段内摩擦与晶格缺陷耗散，微观物理缺陷的积累是性能劣化的主要因素之一。本研究为开发超低损耗辐照交联介质提供了科学依据。

关键词：聚乙烯；伽马射线辐照；亚太赫兹；介电损耗；辐照交联

随着 5G/6G、毫米波及亚太赫兹（0.1-1 THz）通信技术的飞速发展，信号传输频率已向极高频段迈进[1-4]。高频电磁波在传输过程中极易发生严重衰减，因此对封装、基板及波导材料的介电常数（D_k）和介电损耗（D_f）提出了极严苛的要求[5, 6]。聚乙烯（PE，如 HDPE）凭借其完全非极性的碳氢对称分子骨架，展现出极佳的高频透波与低损耗特性，是极具潜力的高频介质候选材料[6, 7]。然而，聚乙烯本征的耐热性较差，限制了其在复杂热机械环境中的应用[8, 9]。工业上通常采用交联改性来提升其稳定性，其中伽马射线辐照交联因无需添加化学交联剂、反应易控且无小分子杂质残留，被视为一种清洁高效的先进加工手段[10-12]。

尽管辐照交联能显著改善聚乙烯的耐热性能，但其对亚太赫兹介电性能的影响却鲜有报导。Stamboliev 等[13] 和 Suljovrujić等[10]的研究都认为，辐照处理会引起聚合物介电性能的劣化，但多将其主导机理归咎于“辐照氧化效应”——即辐照产生的自由基在空气中与氧反应，生成了带有强极性的羰基（C=O）等含氧基团，从而在交变电场中引发强烈的偶极子弛豫损耗。然而，在实际的先进材料制备工艺中，通常会通过无氧辐照与高温退火来消除自由基并阻断氧化路径[14, 15]。在

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0134
收稿日期：2026-03-25
通讯联系人：邓华，主要从事功能高分子复合材料研究，E-mail：huadeng@scu.edu.cn

此无氧化前提下，认识辐照诱导的物理结构演变如何影响材料在亚太赫兹频段的介电响应，可以促进低损耗辐照交联介质材料的精准开发。

针对上述问题，本研究旨在排除氧化降解的干扰，探明伽马射线辐照对聚乙烯在亚太赫兹频段（165 GHz）介电损耗影响规律，并给出相应机理解释。该研究选取了高密度聚乙烯（HDPE）和茂金属线型低密度聚乙烯（mLLDPE）为研究对象，设计了 0、50、200 kGy 梯度的辐照剂量，并涵盖了片材与纤维两种形态。本研究的核心设计思路在于：引入的真空高温退火工艺（100℃, 5h）消除自由基，在排除氧化降解的前提下，通过电子顺磁共振（EPR）、傅里叶红外光谱、矢量网络分析仪及差示扫描量热法（DSC），研究辐照交联对聚乙烯亚太赫兹损耗的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

mLLDPE：密度 0.912 g/cm^3，熔体指数 2.0 g/10 min，重均分子量 209480，分散性指数 2.5；HDPE：密度 0.958 g/cm^3，熔体指数 4.0 g/10 min，重均分子量 205479，分散性指数 5.5；二甲苯：分析纯，纯度为 99.9%，生产厂家为成都市科隆化学品有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 HDPE 和 mLLDPE 片材和纤维制备：聚合物纤维是通过单螺杆挤出机在 175 度挤出成型的，HDPE 挤出速度 300 rpm，牵引速度 480 rpm，mLLDPE 挤出速度 120 rpm，牵引速度 270 rpm。拉伸处理的样品则是先利用同一台挤出机挤出初始纤维，用热牵引机调节不同滚轮之间的速度差，对其进行热拉伸处理，拉伸甬道温度设置为 60℃。对于片材，HDPE 和 mLLDPE 粒料用模压机于 190 度热压成型。在固态拉伸中，常采用 Hencky 应变（真应变）来描述拉伸样品形变，其定义如式（1）

$$\varepsilon_H = ln\frac{L}{L_0} = 2ln\frac{b_0}{b} \tag{1}$$

式中，L_0 和 L 分别为样品拉伸前后的长度，b_0 和 b 分别为拉伸前后的宽度。在假定拉伸过程中体积保持不变的前提下，该公式适用于泊松比为 0.5 的聚合物。

1.2.2 伽马射线辐照处理：如 Fig.1(a)所示，先将纤维和片材在惰性气体氛围中保存一周后，将其隔绝空气伽马（γ）射线辐照处理，辐照剂量分别为 50 kGy，200 kGy。辐照处理完毕后，将样品放入烘箱进行热退火 100℃处理 5 小时。Fig.1(b) 展示了聚乙烯辐照交联的机理示意图：在高能伽马射线诱导下，分子链通过断裂或脱氢反应产生大分子自由基活性中心，随后通过自由基复合构建起稳定的三维网络交联结构。

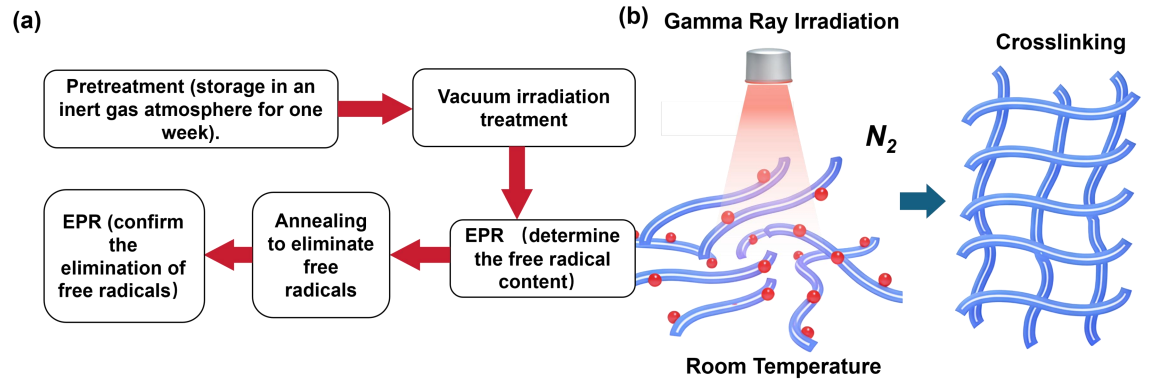


Fig. 1 (a) Flow chart of gamma ray irradiation crosslinking; (b) schematic diagram of irradiation crosslinking mechanism

1.3 测试与表征

1.3.1 电子顺磁共振分析：电子顺磁共振（EPR）测试在德国 Bruker EMX Plus 波谱仪上于室温下进行，测试样品提前放入惰性气体中保存。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析:聚合物样品用溴化钾压片后,采用红外光谱仪（Nicolet is50 型,美国尼高利公司）进行分析。

1.3.3 凝胶含量测试：取辐照后的样品约 200 mg，用 100 目不锈钢滤网包裹，置于装有二甲苯溶剂的烧瓶中，于 140 ℃下加热回流 24h，将样品取出后用无水乙醇洗涤多次再置于真空烘箱中 70 ℃下干燥 1h 后称重，如此循环多次直至干燥后的样品质量差别可忽略不计。为减小误差，每组样品均进行 3 次平行测试，最终结果取其平均值。凝胶含量（G）按照式(2)进行计算：

$$G = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100\% \tag{2}$$

式中：G 为样品的凝胶含量，单位为百分比（%）；m_3为实验前称取的样品质量，单位为克（g）；m_1为干燥以后的样品加滤网的质量，单位为克（g）；m_2为滤网的质量，单位为克（g）。

1.3.4 介电特性测试：使用矢量网络分析仪（VNA，3672C 型，中电科思仪）对聚合物片材和纤维的亚太赫兹介电特性进行评估。由于不同形态样品测试方法不同，故片材采用介电损耗（D_f，即损耗角正切 ）表征；纤维采用传输损耗（单位：dB/m）表征。

1.3.5 差示扫描量热法分析:聚合物的结晶度，熔点利用 DSC 8000 型差示扫描量热仪（美国 PerkinElmer）测定。升温速率为 10 ℃/min，N_2 气氛，气体流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 电子顺磁共振检测自由基变化

为验证所设计的辐照流程是否无自由基残余，对 HDPE 的辐照样品进行了 EPR 表征其自由基信号在退火前后的变化。Fig.2(a) 呈现了不同剂量伽马射线辐照后 HDPE 样品的原始 EPR 谱图，而 Fig.2(b) 则对应展示了经高温退火处理后自由基信号的猝灭情况。

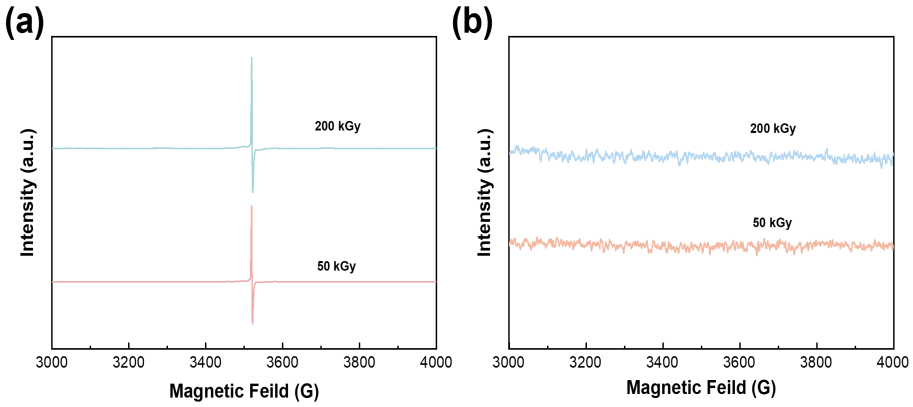


Fig. 2　EPR spectra of irradiated HDPE (a) before and (b) after annealing

结果显示，50 kGy 和 200 kGy 辐照后的样品均检测到明显的 EPR 信号，证实辐照过程中产生了大量自由基。这些自由基主要来源于高分子链的断链和氢原子脱除，是辐照交联和链断裂反应的直接产物。然而，经 100°C、5 小时真空退火处理后，所有样品的 EPR 信号强度均恢复至接近未辐照样品的本底水平，表明辐照产生的自由基在退火过程中被有效消除。值得注意的是，即使在 200 kGy 高剂量辐照的样品中，退火后也未检测到长期稳定的自由基残留。

2.2 红外表征

为了解辐照过程是否会对聚乙烯产生氧化，本研究对辐照前后样品的化学结构进行了分析，测试得到了不同剂量（0, 50, 200 kGy）辐照处理后 mLLDPE 片材(Fig.3(a))和 HDPE 片材的红外吸收光谱(Fig.3(b))。

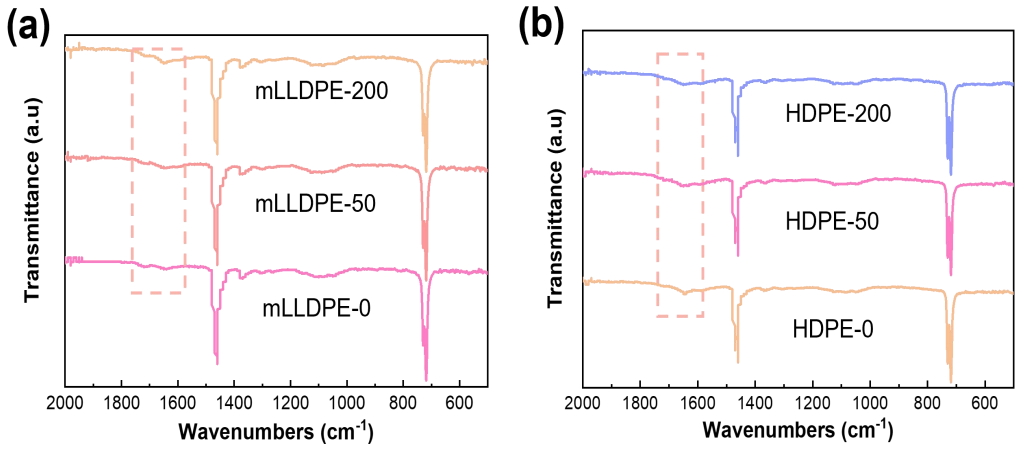


Fig. 3　(a) FT-IR spectra of mLLDPE sheets at various irradiation doses (numbers denote dose in kGy, e.g., mLLDPE- 200 = 200 kGy); (b) FT-IR spectra of HDPE sheets at various irradiation doses (numbers denote dose in kGy, e.g., HDPE- 200 = 200 kGy)

从 Fig.3(a)和(b)可以清晰地看到，无论是 HDPE 还是 mLLDPE 样品，在 1700-1750 cm^{-1} 范围内的羰基（C=O）特征吸收峰区域均未出现明显的吸收峰。这一波数区域对应于羰基的伸缩振动，是表征聚合物氧化程度的敏感指标[16, 17]。与未辐照样品相比，50 kGy 和 200 kGy 辐照样品的红外光谱在该区域内无明显变化，表明辐照过程中未发生显著的氧化反应。

2.3 凝胶含量变化

如 Fig.4 为 mLLDPE 和 HDPE 的凝胶含量随辐照剂量的变化曲线。可以看到，随着辐照剂量的增加，mLLDPE 和 HDPE 的凝胶含量均呈现上升趋势。其中低剂量（50 kGy）辐照的凝胶含量略有差异，但整体呈现较低含量水平。当含量提高到 200 kGy 后，拉伸后的 HDPE 和未拉伸的 HDPE 凝胶含量达到约 70%，而拉伸后的 mLLDPE 和未拉伸的 mLLDPE 凝胶含量达到更高的 80%左右，印证了γ射线辐照处理后的成功交联。

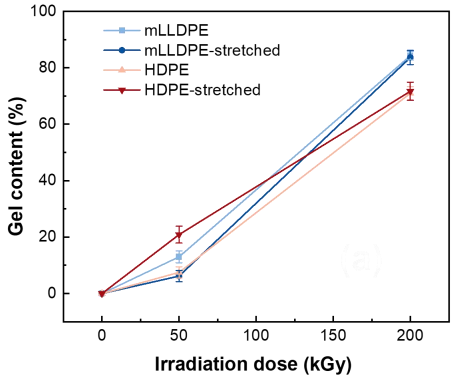


Fig. 4　Gel content of mLLDPE and HDPE at different irradiation doses

2.4 辐照诱导的太赫兹频段的聚乙烯介电性能劣化

为探究γ射线辐照交联对聚乙烯介电性能的影响规律，本研究首先对不同剂量（0, 50, 200 kGy）辐照处理后的 HDPE 和 mLLDPE 片材及纤维样品进行了系统的介电性能表征，结果汇总于 Fig.5，Tab.1（片材）和 Tab.2（纤维）。

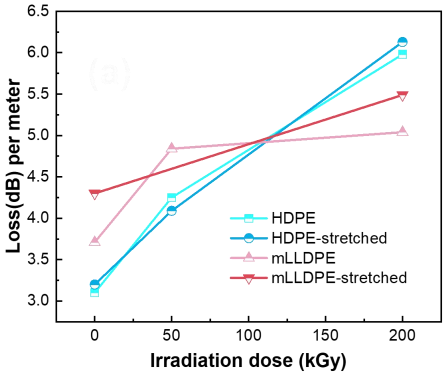


Fig. 5　Transmission loss of HDPE and mLLDPE as a function of irradiation dose at 165 GHz

Tab. 1　D_k and D_f of irradiation crosslinked sheets at different doses

Samples	D_k	D_f /10^{-4}
mLLDPE-200 kGy	2.30	2.51
mLLDPE-50 kGy	2.30	2.07
mLLDPE-0 kGy	2.33	1.74
HDPE-200 kGy	2.33	2.94

HDPE-50 kGy	2.35	1.95
HDPE-0 kGy	2.39	1.42

D_k: dielectric constant (relative permittivity); D_f: dielectric loss tangent (dissipation factor)

Tab. 2 Processing parameters and transmission loss of irradiated fibers

No.	Samples	Irradiation dose /kGy	Roller speed ratio	Hencky strain	Annealing roller temperature/℃	Annealing temperature and time	Transmission loss at 165 GHz/(dB·m^{-1})
#1	HDPE	0	--	--	--	100℃，5h	3.20
#2	HDPE	50	--	--	--	100℃，5h	4.25
#3	HDPE	200	--	--	--	100℃，5h	5.98
#4	HDPE-stretched	0	0.5/0.8	0.5	70	100℃，5h	3.20
#5	HDPE-stretched	50	0.5/0.8	0.5	70	100℃，5h	4.09
#6	HDPE-stretched	200	0.5/0.8	0.5	70	100℃，5h	6.13
#7	mLLDPE	0	--	--	--	100℃，5h	3.71
#8	mLLDPE	50	--	--	--	100℃，5h	4.84
#9	mLLDPE	200	--	--	--	100℃，5h	5.04
#10	mLLDPE-stretched	0	0.5/3	1.5	85	100℃，5h	4.30
#11	mLLDPE-stretched	50	0.5/3	1.5	85	100℃，5h	--
#12	mLLDPE-stretched	200	0.5/3	1.5	85	100℃，5h	5.49

以 HDPE 片材为例，其 D_k 值从 0 kGy 时的 2.39 降至 50 kGy 的 2.35，并在 200 kGy 时进一步降至 2.33。mLLDPE 片材的 D_k 也呈现类似趋势（2.33 - 2.30 - 2.30）。这一观察具有重要的机理指示意义：如果辐照导致严重的氧化降解，引入极性羰基（C=O）等基团，通常会导致材料介电常数显著上升。总之，FTIR 光谱与介电常数变化规律的相互印证，有力排除了氧化降解作为介电损耗上升主导因素的可能性。此外辐照后样品经高温退火处理，EPR 信号强度恢复至本底水平，未检测到长期稳定的自由基信号。这表明辐照产生的自由基在退火过程中被有效消除，未在材料内部形成稳定的氧化活性中心，从而避免了后续的氧化反应。

综合上述证据可以得出结论：在本研究的辐照剂量范围和实验条件下，氧化降解并非导致聚乙烯介电损耗上升的主要原因。这一排除性结论将研究焦点引向材料的物理结构演变——特别是辐照诱导的晶区结构变化。

从 Tab.1 所示的片材数据可以看出，两种材料的介电损耗均表现出明显的剂量依赖性。对于 mLLDPE，随着辐照剂量从 0 kGy 增加至 50 kGy 和 200 kGy，其 165 GHz 的介电损耗（Df）从 1.74×10^{-4} 依次上升至 2.07×10^{-4} 和 2.51×10^{-4}。HDPE 样品呈现相同趋势，Df 从 1.42×10^{-4}（0 kGy）升至 1.95×10^{-4}（50 kGy）并进一步攀升至 2.94×10^{-4}（200 kGy）。值得注意的是，高剂量（200 kGy）

下的损耗增幅显著大于低剂量（50 kGy），表明辐照对介电性能的劣化效应在较高剂量下被进一步放大。

纤维样品的测试结果（Tab.2）虽因样品形态和测试条件的影响出现部分数据波动（如强谐振点、信号抖动等），但其损耗随辐照剂量变化的整体趋势与片材高度一致。以未拉伸 HDPE 样品（#1-#3）为例，50 kGy 辐照后损耗为 4.25 dB/m（165 GHz），200 kGy 时进一步升至 5.98 dB/m。拉伸 HDPE 样品(#4-#6)也呈现相同规律，损耗从 0 kGy 的 3.20 dB/m 上升至 200 kGy 的 6.13 dB/m。mLLDPE 纤维样品（#7-#9）同样表现出剂量依赖的损耗上升（3.71 dB/m - 4.84 dB/m - 5.04 dB/m）。这一趋势的跨样品一致性有力地说明，辐照诱导的介电损耗上升是聚乙烯材料的本征响应，而非偶然现象。

与损耗的显著变化形成对比的是，介电常数（D_k）在辐照后基本保持不变，甚至出现小幅下降。

2.5 热性能分析

在排除氧化降解的主导作用后，本研究进一步聚焦于辐照诱导的物理结构演变，特别是晶区结构的变化。采用差示扫描量热法（DSC）对辐照前后 HDPE 和 mLLDPE 样品的熔融行为和结晶度进行了系统分析，结果如 Fig.6 和 Tab.3 所示。

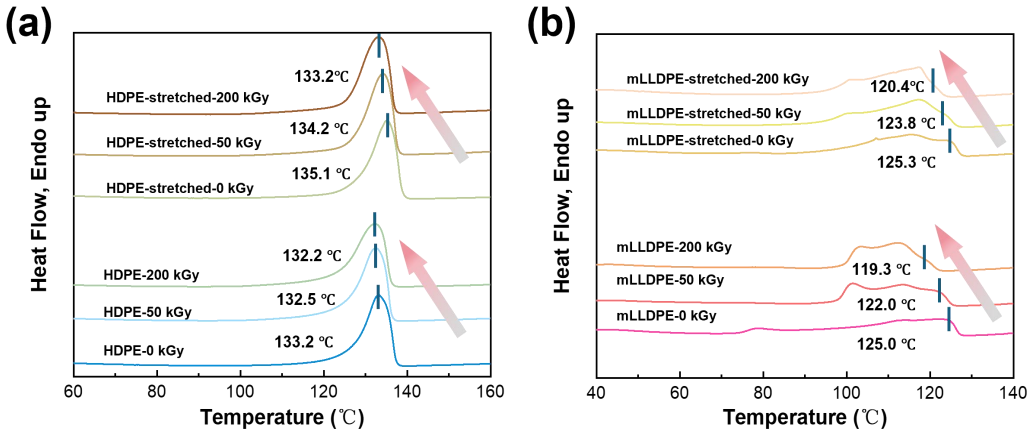


Fig. 6　DSC curves of (a) stretched/unstretched HDPE and (b) stretched/unstretched mLLDPE at different irradiation doses

Tab. 3　Melting point and crystallinity of samples at different irradiation doses

No.	Samples	Irradiation dose/kGy	T_m/℃	T_{end}/℃	X_c(DSC)/%
1	HDPE	0	133.2	138.9	54.1
2	HDPE	50	132.5	137.5	59.5
3	HDPE	200	132.2	137.2	56.5
4	HDPE-stretched	0	135.1	140.1	58.2
5	HDPE-stretched	50	134.2	139.1	59.3
6	HDPE-stretched	200	133.2	138.2	60.1
7	mLLDPE	0	125.0	128.0	23.5

8	mLLDPE	50	122.0	125.9	22.9
9	mLLDPE	200	119.3	122.3	22.0
10	mLLDPE-stretched	0	125.3	128.1	23.5
11	mLLDPE-stretched	50	123.8	127.3	27.4
12	mLLDPE-stretched	200	120.4	124.4	26.7

从 Fig.6(a)和(b)可以清晰地观察到，辐照处理后 HDPE 和 mLLDPE 的熔融峰均向低温方向移动。而由 Tab.3 和 Fig.6(a)可知，未拉伸 HDPE 样品（#1-#3）的熔点（T_m）从 0 kGy 时的 133.2°C 降至 200 kGy 时的 132.2°C。mLLDPE 样品(Fig.6(b))虽因支链结构导致熔融峰较宽且多峰[18, 19]，但也呈现类似的低温移动趋势（T_{end} 减小）。Bhateja 等[20] 在研究 γ 射线辐照聚乙烯时亦观察到类似现象，并将其归结于辐照诱导的晶格缺陷、交联与断链导致的微晶尺寸减小，以及低分子量降解产物的生成。因此，辐照后熔点的下降是晶区完善度降低、晶格缺陷增加的直接证据，表明辐照过程对聚乙烯的晶区结构产生了显著影响。

值得注意的是，HDPE 和 mLLDPE 对辐照的结晶度响应呈现出明显的分化行为。对于 HDPE，结晶度表现出明显的“先增后减”趋势（Tab.3）。以未拉伸样品为例，结晶度从 0 kGy 的 54.1%升至 50 kGy 的 59.5%，但在 200 kGy 时回落至 56.5%，但仍然高于未辐照样品。这一非单调变化反映了辐照过程中两种机制：(1) 低剂量（50 kGy）下的结晶度上升可归因于短链分子辅助结晶。辐照导致部分分子链发生断裂，产生链长较短的分子片段。这些短链段具有更高的迁移能力，在后续的退火处理（100°C, 5h）过程中能够更有效地排列进入晶格，促进结晶完善。早期研究指出，辐照产生的分子链片段在晶格内具有一定的迁移能力，且结晶形态结构越不完整、界面越多，越有利于分子间交联的发生[21]，这支持了断链片段可参与结晶重排的观点。(2) 高剂量（200 kGy）下的结晶度下降则表明，随着辐照剂量的增加，交联网络的密度显著提高，同时过度断链开始破坏晶区原有的规整结构。交联点限制了分子链的运动和重排能力，而晶区内累积的辐照缺陷（如链内交联、断链、自由基引发的结构畸变）直接破坏了晶格的有序性，导致结晶度下降[22]。对于拉伸后的 HDPE 其初始结晶度上升（从 54.1%到 58.2%），晶区完善度提高（熔点从 133.2°C 升至 135.1°C）。但随着辐照剂量增加，熔点仍然呈现下降趋势（熔点从 135.1°C 至 133.2°C），说明辐照仍然使得晶区产生缺陷，完善度下降。而结晶度逐渐上升但变化幅度不大，可能是由于初始结晶度较高且拉伸后链段高度取向，晶区受辐照影响相比于未拉伸样品更小。

对于 mLLDPE，结晶度对辐照的响应则相对钝化（Tab.3）。未拉伸 mLLDPE 样品的结晶度在 23.5%（0 kGy）、22.9%（50 kGy）和 22.0%（200 kGy）之间波动，变化幅度远小于 HDPE。这一现象可归因于 mLLDPE 的分子结构特征：其主链上分布着大量短支链，本征结晶能力较弱，初始结晶度较低（~23%）。在这种结构中，可结晶的链段长度有限，结晶过程本身已接近“饱和”状态。因此，辐照引入的断链或交联对总结晶度的影响并不显著。然而，值得注意的是，尽管 mLLDPE 的结晶度绝对值变化不大，但其熔融峰仍出现明显的低温移动（T_{end} 减小），这表明局部晶区仍然受到了辐照影响。但由于可结晶组分有限，这种损伤并未显著改变整体的结晶度数值。而熔融峰的分化，则同样跟辐照后产生的短分子链促进退火中的重结晶相关。而拉伸后 mLLDPE 熔融峰的分化主要是由于拉伸诱导重结晶导致(mLLDPE-0 kGy 和 mLLDPE-stretched-0 kGy)，虽

然拉伸前后结晶度无明显变化，但可以看到其熔融峰往高温移动的趋势(Fig.6(b))，说明拉伸后形成更多厚片晶。而辐照后 mLLDP-stretched 结晶度的上升可能也与晶体结构的变化有关。

综合上述分析可以得出结论：γ射线辐照交联处理对聚乙烯的晶区结构产生了明确的影响。熔点的系统下降提供了晶区缺陷增加的直接证据，而 HDPE 结晶度的“先增后减”与 mLLDPE 结晶度“基本不变但熔融峰变化”的分化行为，则揭示了“短链辅助结晶”与“晶区破坏”两种机制。

2.6 介电损耗以及传输损耗上升的机理

介电损耗在辐照后呈现显著上升。这一现象可从以下角度进行解释：辐照过程中的分子链断裂不仅影响晶区结构，还产生大量低分子量聚合物片段。这些短链产物具有以下特征：（a）分子链短，活动性强[23]；（b）端基浓度高，可能携带基团或自由基转化产物[24]。在交变电场作用下，这些低分子量片段随电场方向的变化而剧烈运动，与周围分子链发生内摩擦，将电能转化为热能，从而贡献介电损耗[25]。同时辐照过程对晶区结构的破坏可能也是导致损耗上升的原因之一，按照前人研究，聚乙烯的γ松弛部分发生在晶区缺陷中[26]，且辐照后γ松弛行为的变化与微晶表面的缺陷存在一定关联[27]。由于辐照在晶格内部引入的缺陷（链折叠末端扰动、晶格位错、链内交联点）破坏了晶格的周期性结构。原本在晶格中被牢牢固定的链段获得了有限的运动能力，在交变电场作用下，这些受限运动的链段随电场方向摆动，产生内摩擦，将电能转化为热能。

3 结论

本研究通过真空辐照高温退火工艺排除了氧化降解的干扰，探究了伽马射线辐照对聚乙烯亚太赫兹介电损耗的影响规律。研究发现，随着辐照剂量从 0 kGy 增加至 200 kGy，HDPE 和 mLLDPE 的亚太赫兹的介电损耗（D_f）以及传输损耗均呈现显著的剂量依赖性上升，而介电常数（D_k）基本保持稳定。分析原因有二：一方面，辐照导致分子链断裂产生的低分子量片段具有较强的热运动能力，在极高频交变电场下通过剧烈的内摩擦将电能转化为热能；另一方面，辐照在晶格内部引入缺陷，原本被束缚在规整晶格中的链段因缺陷的存在而获得了受限的摆动空间，从而引入额外的能量耗散路径。本文的研究意义在于对聚乙烯高频损耗仅来源于氧化的传统认知进行补充，其物理结构的微观缺陷积累足以成为亚太赫兹频段性能劣化的主导因素。这一结论为通信领域开发超低损耗介质材料提供了重要启示：在利用辐照加工提升材料热稳定性的同时，必须通过精准调控辐照剂量（低辐照剂量，如 50 kGy）或优化结晶调控手段（高温热退火处理）来抑制微观物理缺陷，从而实现高频透波性能与热稳定性的深度协同。

参考文献：

[1] Xu G, Skorobogatiy M. Wired THz communications[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2022, 43: 728-778.

[2] Cai X, Cheng X, Tufvesson F. Toward 6G with terahertz communications: understanding the propagation channels[J]. IEEE Communications Magazine, 2024, 62: 32-38.

[3] Shehata M, Wang Y, He J, *et al.* Optical and terahertz wireless technologies: the race to 6G communications[J]. IEEE Wireless Communications, 2023, 30: 10-18.

[4] Wu Y, Chen M, Dai Z. Review on the terahertz transmission devices and their applications: from metal waveguides to terahertz fibers[J]. Optics & Laser Technology, 2025, 183: 112339.

[5] Zahidul Islam M D, Fu Y, Deb H, *et al.* Polymer-based low dielectric constant and loss materials for high-speed

communication network: dielectric constants and challenges[J]. European Polymer Journal, 2023, 200: 112543.

[6] Xiao H, Huang J, Wang M, *et al.* Unraveling molecular loss processes for dielectric polymers in the terahertz frequency range: Impact of polarity and chain rigidity[J]. Polymer, 2024, 297: 126855.

[7] Dintilhac N, Lewandowski S, Planes M, *et al.* Tuning dielectric response of polyethylene by low gamma dose: molecular mobility study improvement by dipolar probes implementation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 621: 122606.

[8] Zhang T, Shi G, Zhang N, *et al.* Analysis and aging evaluation method of frequency domain dielectric spectroscopy for high-voltage XLPE submarine cables[J]. Electrical Engineering, 2024, 106: 3403-3413.

[9] Xu N, Zhong L, Sui R, *et al.* Correlation between terahertz dielectric properties of XLPE and its composition structure during electrothermal aging[J]. Macromolecules, 2022, 55: 8186-8194.

[10] Suljovrujić E, Kostoski D, Kačarević-Popović Z, *et al.* Effect of gamma irradiation on the dielectric relaxation of uniaxially oriented low density polyethylene[J]. Polymer International, 1999, 48: 1193-1196.

[11] Shim H, Lee B, Lim D, *et al.* A comparative study of gamma-ray irradiation-induced oxidation: polyethylene, poly (vinylidene fluoride), and polytetrafluoroethylene[J]. Polymers, 2022, 14: 4570.

[12] Sha F, Cheng G, Xuan Z, *et al.* Free-radical evolution and decay in cross-linked polytetrafluoroethylene irradiated by gamma-rays[J]. Nuclear Science and Techniques, 2022, 33: 62.

[13] Stamboliev G, Milicevic D, Micic M, *et al.* Polyethylene crosslinked in different media: structural changes versus dielectric behaviour[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72: 371-385.

[14] Nakamura K, Ogata S, Ikada Y. Assessment of heat and storage conditions on γ-ray and electron beam irradiated UHMWPE by electron spin resonance[J]. Biomaterials, 1998, 19: 2341-2346.

[15] Yadegari A, Gohs U, Khonakdar H A, *et al.* Influence of post-irradiation conditions on crosslinking and oxidation of microporous polyethylene membrane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, 193: 109997.

[16] Wang H, Li L, Guan J, *et al.* Investigation on molecular structures of electron-beam-irradiated low-density polyethylene by rheology measurements[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 4298-4310.

[17] Aniśko-Michalak J, Sokolohorskyj A, Szafraniak-Wiza I, *et al.* Unveiling the effects of thermal aging on the oxidative stability of biobased low-density polyethylenes[J]. ACS Omega, 2025, 10: 25432-25450.

[18] Mandelkern L, Stack G M, Mathieu P J M. The melting temperature of polymers: theoretical and experimental[M]//Johnson J F, Gill P S. Analytical calorimetry: volume 5. Boston, MA: Springer, 1984: 223-237.

[19] Long X, Jiang X, Zhang Y, *et al.* Effect of chain microstructure on mechanical properties of metallocene LLDPE resins by using TREF×HT-GPC and TREF×SSA methods[J]. Polymer Testing, 2024, 137: 108508.

[20] Bhateja S K. Changes in the crystalline content of irradiated linear polyethylenes upon ageing[J]. Polymer, 1982, 23: 654-655.

[21] Keller A, Ungar G. Radiation effects and crystallinity in polyethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1983, 22: 155-181.

[22] Luo Y, Wang G, Lu Y, *et al.* Location of radiation-induced crosslinks and damage in melt-crystallized polyethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1985, 25: 359-365.

[23] Charlesby A. Chapter 1-introduction[M]//Charlesby A. Atomic radiation and polymers. New York: Pergamon Press, 1960: 1-15.

[24] Clough R L. High-energy radiation and polymers: a review of commercial processes and emerging applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001, 185: 8-33.

[25] Min D, Yan C, Huang Y, *et al.* Dielectric and carrier transport properties of silicone rubber degraded by gamma irradiation[J]. Polymers, 2017, 9: 533.

[26] Edin S. Some aspects of structural electrophysics of irradiated polyethylenes[J]. Polymer, 2005, 46: 6353-6359.

[27] Kostoski D, Dojčilović J, Novaković L, *et al.* Effects of charge trapping in gamma irradiated and accelerated aged low-density polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2229-2232.

Gamma-Ray Irradiation Crosslinking and Loss at Sub-Terahertz Characteristics of High-Density Polyethylene and Metallocene Linear Low-Density Polyethylene

Pengshu Xie, Hua Deng

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: To meet the demand for ultra-low loss dielectric materials in 5G/6G sub-terahertz (Sub-THz) communications, the dielectric response of high-density polyethylene (HDPE) and metallocene linear low-density polyethylene (mLLDPE) under gamma-ray irradiation was investigated. Interference from oxidation degradation was excluded by a vacuum high-temperature annealing process, and the effective elimination of residual free radicals was confirmed through electron paramagnetic resonance (EPR) and FT-IR analysis. Dielectric tests show that the dielectric loss (D_f) and transmission loss of both polyethylenes exhibit a significant dose-dependent increase at 165 GHz as the irradiation dose increases from 0 kGy to 200 kGy. Specifically, the D_f of HDPE sheets increases from 1.42 $\times 10^{-4}$ to 2.94×10^{-4}, and the transmission loss of HDPE fiber samples rises from 3.20 dB/m to 5.98 dB/m. For mLLDPE, the D_f increases from 1.74×10^{-4} to 2.51×10^{-4}, while the dielectric constant (D_k) remains basically stable. Analysis of gel content and DSC reveals that irradiation induces crosslinking while decreasing the melting point, leading to reduced crystal perfection and the introduction of defects. It is concluded that the degradation of sub-terahertz loss is attributed to the internal friction of short chain segments and energy dissipation of lattice defects. This work demonstrates that the accumulation of microscopic physical defects is a primary factor in performance degradation, providing a scientific basis for the development of ultra-low loss radiation-crosslinked dielectrics.

Keywords: polyethylene; gamma-ray irradiation; sub-terahertz; dielectric loss; radiation crosslinking