第 52 卷 第 2 期：846-858 高电压技术 Vol.52, No.2: 846-858
2026 年 2 月 28 日 High Voltage Engineering February 28, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20241824

聚乙烯微观结构对电缆绝缘材料交联特性的影响机理

李亚格，李维康，杨　威，刘　龙，李　毅，张　荣
（北京怀柔实验室，北京 101407）

摘　要：为了探明聚乙烯微观结构对绝缘料交联行为和网络结构的影响，采用凝胶渗透色谱与在线检测器联用、红外光谱及硫化测试等技术系统分析了 4 种聚乙烯绝缘材料的过氧化物化学交联行为，并计算了树脂的重均支化点数、长支链含量及长支链长度。结果发现，聚乙烯结构中末端乙烯基在交联过程中消耗量是亚乙烯基的 2 倍以上，能够提供额外化学交联位点，有效提升交联速率；高分子量长链段虽有助于构建交联网络，但交联点间平均分子量过高会削弱网络结构的致密性，限制了热机械性能的协同提升；长支链对交联网络结构的影响呈双向性：一方面，较长支链及其较高含量可增加交联反应位点，从而提升交联度；另一方面，聚合物线团尺寸的限制及长支链的自缠结效应会削弱交联网络的结构稳定性。因此，在交联聚乙烯合成过程中，适当调控链结构与键结构参数，可实现耐焦烧性能与热机械性能的协同优化，研究结果可为高压电缆绝缘料的开发提供理论指导。
关键词：低密度聚乙烯；交联网络；双键；分子量及其分布；长支链

Influence and Mechanism of Polyethylene Microstructure on the Crosslinking Characteristics of Cable Insulation Materials

LI Yage, LI Weikang, YANG Wei, LIU Long, LI Yi, ZHANG Rong
(Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101407, China)

Abstract: In order to explore the influence of polyethylene microstructure on the crosslinking behavior and network structure of insulation materials, the peroxide chemical crosslinking behavior of four polyethylene insulation materials was systematically analyzed by gel permeation chromatography combined with online detector, infrared spectroscopy, and vulcanization tests. In addition, the number of weight average branching points, along with the content and length of long chain branches in the resin, was theoretically calculated. The results indicate that the consumption of terminal vinyl groups during crosslinking is more than twice that of ethylene groups, which can provide additional chemical crosslinking points and improve crosslinking efficiency. High molecular weight long chain segments contribute to the construction of crosslinked networks, but excessively high average molecular weight between crosslinking points weakens the density of the network structure, limiting the synergistic improvement of thermomechanical properties. The effect of long chain branches on the crosslinked network structure is bidirectional,on the one hand, longer branches and their higher content can increase the number of cross-linking reaction sites, thereby enhancing the degree of crosslinking; On the other hand, the limitation of polymer coil size and the self entanglement effect of long branches can weaken the structural stability of cross-linked networks. Therefore, in the synthesis process of crosslinked polyethylene, appropriate regulation of chain structure and bond structure parameters can effectively reduce the content of crosslinking agents, and achieve synergistic optimization of the scorch resistance and thermal mechanical properties, which can provide theoretical guidance for the development of insulation materials for high voltage cables.
Key words: low-density polyethylene; crosslinked network; double bond; molecular weight and its distribution; long chain branch

0　引言

低密度聚乙烯(low-density polyethylene，LDPE)具有良好的柔韧性、电气绝缘性、易加工性和化学稳定性，在电线电缆领域具有广泛应用价值[1-3]，然而 LDPE 熔点较低(约 110 ℃)，高温下的热机械性能及电气性能有待提升。交联是改善聚乙烯耐温性能的有效途径之一，可使 LDPE 耐热温度从 70 ℃提高到 100 ℃以上。高压电缆用交联聚乙烯绝缘料

基金资助项目：智能电网重大专项(2030)资助(2024ZD0800102)；怀柔实验室项目(ZD2022003A).
Project supported by Smart Grid-National Science and Technology Major Project (2024ZD0800102), Program of Beijing Huairou Laboratory (ZD2022003A).

(cross-linked polyethylene，XLPE)通常采用化学交联法[4-7]，过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide，DCP)是常用的交联剂。通常情况下，DCP 受热分解产生活性游离自由基，夺取聚乙烯链上的氢原子形成大分子自由基，大分子自由基相互结合形成交联聚乙烯网络结构[8-10]。然而，化学交联法制备的聚乙烯绝缘料挑战在于如何在电缆绝缘层挤出过程中降低过早交联风险，提高绝缘料的耐焦烧性能[11-16]。在交联聚乙烯体系中，整个交联过程涉及的化学反应较为复杂[17-20]，多种组分协同对聚乙烯交联行为及交联网络结构产生影响[21-23]，其中 LDPE 占绝缘组分的 95%以上，其加工流变特性、电气性能、热机械性能等都将直接影响绝缘材料甚至电缆性能。

针对基体树脂结构与性能间的关联关系[24-28]，已有一些文献研究基础[29-33]。相对分子质量与分布、杂质含量、支化度、双键含量等是影响聚乙烯流变加工性能的重要因素[34-37]。Smedberg 等通过研究不同乙烯基含量共聚物与 DCP 的交联反应过程，发现高乙烯基含量共聚物在较短时间内能快速交联[38]。而研究发现端乙烯基不饱和双键含量高的 XLPE 挤出稳定性相对较差[25]。目前公认较科学的理论是：乙烯基的聚合反应与自由基的偶联反应在交联过程中同时发生[39]。M. G. Andersson 等通过将 LDPE 与 HDPE 共混[27]，实现了聚乙烯抗蠕变性能的提升，其中共混树脂的相对分子质量被认为是抵抗热蠕变的关键因素。Hidetaka Tobita 等研究了聚乙烯支化结构与粘弹特性间的关系[40-41]，发现长支链含量增加会削弱分子链间的物理缠结，使 LDPE 零切黏度降低。然而这些研究大多集中在 LDPE 结构对电气性能、流变性能、宏观机械性能的影响，少有研究 LDPE 分子结构对 XLPE 交联行为及交联网络的共同影响。

事实上，聚乙烯交联过程中应考虑各种类型双键等官能团的变化，包括末端乙烯基、末端亚乙烯基、反式乙烯基等，聚乙烯交联反应机理随着“链转移性”官能团的消耗而改变，且交联网络结构稳定性也与官能团相关。交联网络是化学交联与物理缠绕共同作用的结果，分子量及其分布、支链含量极大地影响了交联网络的形成。一方面，聚乙烯相对分子质量越大，末端乙烯基含量越高，其交联效率就越高。另一方面。聚乙烯相对分子质量越大，长链支化度越高，其交联网络结构稳定性可能越低。由此可见，LDPE 的交联性能受多层级结构的影响而 XLPE 的网络结构稳定性通常是多种因素叠加作用的结果。因此有必要深入探究 LDPE 分子结构差异对 XLPE 交联行为及交联网络结构的影响，明晰 LDPE 多层级结构与 XLPE 交联性能间的关联关系，为高压交直流电缆用基料的性能优化提供理论参考。

本文选用 4 种 LDPE 作为研究对象，通过过氧化物化学交联并结合后吸收工艺技术，制备 XLPE 样品，以研究聚乙烯微观结构对绝缘料交联行为和网络结构的影响。采用凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography，GPC)与在线检测器联用技术、红外光谱(FTIR)等表征聚乙烯树脂的微观结构；通过无转子硫化测试、差示扫描量热法(differential scanning calorimetry，DSC)测试等评价聚乙烯绝缘料的交联行为；采用凝胶含量、热延伸试验等手段分析聚乙烯绝缘料的网络结构。掌握聚乙烯微观结构对绝缘料的交联特性和交联网络结构的影响规律关联，为高压交直流电缆绝缘材料用低密度聚乙烯基料结构参数优化设计提供技术参考。

1　试验部分

1.1　试验材料及试样制备

选取 4 种市面上可售 LDPE 产品，分别标注为 LDPE-A、LDPE-B、LDPE-C 与 LDPE-D。所选择的聚合物具有不同的熔融指数(MFR)与密度，详细参数见表 1。

采用过氧化物交联法及后吸收工艺制备 XLPE 样品，具体如下：首先将 LDPE 粒料与抗氧剂按比例混合后送入双螺杆挤出机中，调整喂料速度与螺杆转速对物料进行充分熔融混炼，挤出的物料经水冷却后切粒干燥得到半成品绝缘粒料。然后将半成品绝缘粒料与交联剂按比例在密封摇罐中于 70 ℃条件下混合 2 h，使液态 DCP 通过扩散作用被半成品绝缘粒料完全吸附。最后将混合物置于 70 ℃烘箱中保温 18 h，确保交联剂的深入渗透与充分吸收，制得 4 种绝缘料产品，分别标注为 XLPE-A、XLPE-B、XLPE-C 与 XLPE-D。

1.2　聚乙烯结构参数表征

采用 PL220 型高温凝胶渗透色谱仪，与示差折光检测器、粘度检测器及光散射检测器联用表征聚合物的分子量、分子量分布及长链支化分布。色谱柱由 3 根 10 μm PLgel Olexis (300 mm×7.5 mm)型柱子串联构成，标样为一组窄分布的聚苯乙烯。LDPE 样品(2 mg/mL)在 1,2,4-三氯苯(TCB)溶液中充分溶

解后过滤用于测试，并在流动相中添加 0.012 5 %的抗氧剂 BHT 以避免聚乙烯的降解氧化。测试温度为 150℃，单次进样量为 100 μL，体积流量为 1.0 mL/min。

采用 Bruker AVANCE Ⅲ HD 600 MHz 型核磁共振谱仪对试样进行核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)与碳谱(^{13}C-NMR)测试，表征聚合物的双键、短支链含量等结构。溶剂为氘代邻二氯苯，测试温度为 125 ℃，扫描次数为 2 000 次，取样时间为 6 s。

采用 Nicolet™ iS5 红外光谱仪分析 LDPE 与 XLPE 样品中化学键种类及含量，波数 400~4 000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。通过内标峰面积比或峰高比表征化学键含量，以 2 020 cm^{-1} 处合频峰为内标，888、908 和 964 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于亚乙烯基(CH_2═C(CH_3)—R)、末端乙烯基(RHC═CH_2)与反式乙烯基(RHC═CHR′)，1720 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羰基(C═O)。

1.3 聚乙烯交联特性研究

采用 GOTECH M-3000AU 型无转子硫化仪研究 XLPE 的交联行为，测试温度为 160 ℃，物料受下模腔剪切震荡作用逐渐熔融与塑化，当材料塑化完全后，交联剂受热分解产生自由基，促进交联网络的形成。

采用Q2000型差示扫描量热仪跟踪交联过程中各组分的反应，升降温速率为 10 ℃/min。空气氛围中，XLPE 粒料在 40 ℃下恒温 5 min，消除热历史后升温至 250 ℃，测定待交联样品在等速升温交联过程中表现出的热效应。

1.4 交联网络结构分析

采用二甲苯抽提法测试交联试样的凝胶含量，参考 GB/T 18474—2001。XLPE 样品(W_2)放置在不锈钢丝网袋(质量为 W_1)中，150 ℃下用二甲苯索氏抽提 24 h 后真空干燥，称量干燥后的试样与网袋质量(质量为 W_3)。计算不锈钢丝网袋中不溶性交联部分的质量(m_1=W_3–W_1)，得到 XLPE 样品的凝胶含量(m_1/W_2×100%)。

将上述实验后的不溶性交联部分(m_1)置于新铜网(m_2)中，置于沸腾二甲苯中回流至少 2 h 以达到平衡溶胀状态；然后将溶胀平衡的凝胶及铜网放入密封烧杯(m_3)中称重(m_4)。同样地，将质量为 m_2 的铜网置于沸腾二甲苯中回流至少 2 h，放入密封烧杯(m_5)中称重(m_6)。用吸收溶剂总质量(m_4–m_3–m_2–m_1)减去铜网带出的溶剂质量(m_6–m_5–m_2)，求得凝胶对二甲苯的吸收量(m_8)。根据 Flory-Rhener 方程[42]计算交联点间溶胶-凝胶的平均分子量($M_{c,sol\text{-}gel}$)，如下所示[43]：

$$V_r=\frac{1}{\left(m_8\rho_p/m_1\rho_s\right)+1} \tag{1}$$

$$M^*_{c,sol\text{-}gel}=\frac{\rho_p V_0\left(V_r^{1/3}-0.5V_r\right)}{-\ln\left(1-V_r\right)-V_r-\chi V_r^2} \tag{2}$$

$$M^{-1}_{c,sol\text{-}gel}=\left(M^*_c\right)^{-1}+2/M_n \tag{3}$$

式中：V_r 为溶胀凝胶中的聚合物体积分数；ρ_p 为聚合物密度；ρ_s 为溶剂密度，取 0.761 g/cm^3；χ 为 Huggins 参数，取 0.31；V_0 为二甲苯摩尔体积；M_c* 为校正前交联点间的分子量，在已知数均分子量时可通过式(3)进行校正得到 M_c。

采用恒温鼓风烘箱对 XLPE 进行热延伸测试，参考 GB/T·2951.21—2008 进行实验，测试温度为 200 ℃。哑铃状试样标线间距为 L_0，试样下端加载负重为 5 N/cm^2，15 min 后测量标记线间距离(L_1)并计算伸长率。根据橡胶弹性统计力学理论，通过热延伸试验也可以计算出交联点间的平均分子量($M_{c,hot\text{-}set}$)，如下式所示[44]。

$$M^*_{c,hot\text{-}set}=\frac{1}{\left(2/M_n\right)+\dfrac{\sigma}{\rho_{200℃}RT\left(\lambda-1/\lambda^2\right)}} \tag{4}$$

$$M_{c,hot\text{-}set}=\frac{1}{\left(2/M_n\right)+\dfrac{1.42\sigma}{\rho_{200℃}RT\left(\lambda-1/\lambda^2\right)}} \tag{5}$$

式中：σ 为拉伸应力(0.05 MPa)；$\rho_{200℃}$为聚合物在 200 ℃下的密度；λ=L_1/L_0；M_n 为聚合物的数均分子量；R 为气体常数；T 为绝对温度；$M^*_{c,hot\text{-}set}$ 为校正前交联点间的分子量，针对回弹力弹性能量贡献进行校正后得到 $M_{c,hot\text{-}set}$。

1.5 交联网络稳定性分析

采用热重分析仪(thermal gravimetric analyzer, TGA)对试样的热氧稳定性进行了表征。将 5~10 mg 样品置于氧化铝坩埚中，在氧气氛围中以 10 ℃/min 的升温速率将温度从 25 ℃提高至 700 ℃。

采用Q2000型差示扫描量热仪测定试样的熔融与结晶参数。将 5~10 mg 样品置于氧化铝坩埚中，温度扫描范围为 40~180 ℃，升温速率为 10 ℃/min，分别记录样品的升温与降温曲线。

采用差式扫描量热仪测定 XLPE 的氧化诱导期

(oxidation induction time, OIT)，在 50 mL/min 氮气气氛中以 20 ℃/min 的速率升温至 200 ℃，恒温 5 min 后切换至氧气气氛，在 200 ℃恒温条件下，观测热效应。

1.6　聚乙烯电气性能分析

采用高压成套试验装置(高压直流发生器的额定电压为 200 kV)对试样进行直流击穿测试。选用黄铜材质的球-球电极，电极直径为 10 mm。采用连续升压的方式，每种试样至少测量 12 个数据点，试片厚度为(0.2±0.02) mm，试验温度为 23、70、90 ℃。整个电极系统浸没在硅油中以防止试样沿面闪络，击穿强度统计数据采用威布尔分布进行分析。

采用高压直流电源、恒温干燥箱(屏蔽箱)以及三电极测试系统测量试样的体积电阻率。准稳态电流采用 Keithley 6517A 型电流计测量并配合数据记录软件。试样厚度为(0.2±0.02) mm，试验温度为 70、90 ℃，试验场强为 20 kV/mm。

2　结果

2.1　聚乙烯链结构

4 种 LDPE 树脂的相对分子量及分布结果如表 1 所示，其中，LDPE-B 树脂的数均分子量、重均分子量(M_w)与 Z 均分子量(M_z)均低于其他树脂。与 LDPE-C 与 LDPE-D 相比，LDPE-A 树脂的 M_w 与 M_n 较小，但 M_z 明显偏高，表明树脂中高分子量部分的分子量偏大，而低分子量部分的分子量偏小。因此，LDPE-A 树脂的多分散系数(polydispersity index，PDI)相对较大，相对分子质量分布较宽。

由表 1 数据可知，LDPE-B 与 LDPE-C 树脂的熔融指数明显低于 LDPE-A 与 LDPE-D，通常表明树脂分子量高，反之亦然。但长链分支也会影响熔体粘度。本质上，MFR 值是高聚物线团尺寸大小的宏观表征量，而聚合物的长支链(long chain branch，LCB)对线团尺寸大小及聚合物的黏度有不可忽视的影响。聚合物的长链支化度越高，线团尺寸越小。相应地 LCB 对尺寸的巨大影响将导致 MFR 值增加。

聚乙烯树脂中同时存在长支链与短支链。长支链的存在可以增加聚乙烯树脂的熔体强度，从而改善加工性能。短支链则主要影响聚乙烯树脂的结晶度与密度，短支链含量越高，聚乙烯树脂密度越低，结晶性能越差。^{13}C-NMR 测试支化度结果见表 2(支链数指的是每 1 000 个碳原子中支链的数量)，4 种 LDPE 树脂的短支链总支化度相差很小，但是 LDPE 中除孤立型支化链外，还含有复合型乙基-乙基及丁基-乙基支链等，简称为 P、Q、R、S、T、U 等结构单元[45]。结果表明，4 种 LDPE 树脂的复合短链支化结构存在明显差异，LDPE-C 树脂的短支链结构单元含量最低，LDPE-A 树脂的短支链结构单元含量最高。然而，^{13}C-NMR 仅能对甲基、乙基、丙基等小于 6 个碳原子的短支链结构进行表征，因此采用 ^{1}H-NMR 和 FTIR 分别对 LDPE 的总支化度与相对支化度进行表征，LDPE-A 树脂的总支化度最高而 LDPE-C 树脂的总支化度最低。

表 1　LDPE 分子量分布

Table 1　Molecular structural parameters of LDPE

样品	MFR/ (g·(10 min)$^{-1}$)	M_z/ (g·mol^{-1})	M_w/ (g·mol^{-1})	M_n/ (g·mol^{-1})	PDI
LDPE-A	1.94	748 628	186 423	20 493.9	9.10
LDPE-B	1.27	505 873	151 217	17 414.9	8.68
LDPE-C	1.56	721 456	195 083	22 227.6	8.78
LDPE-D	1.96	689 784	180 834	21 832.5	8.28

表 2　LDPE 支化度

Table 2　Branching degree results of LDPE

支链种类	支链数			
	LDPE-A	LDPE-B	LDPE-C	LDPE-D
C1	2.905	3.614	3.522	3.080
C2	1.192	1.318	0.952	1.189
C4	3.974	3.848	3.782	4.118
C5	3.14	3.084	3.332	2.906
P	1.014	1.275	1.026	1.396
Q	1.563	1.613	1.084	1.613
R	0.229	0.626	1.05	1.222
S	0.489	0.332	0	0
T	0.351	0.275	0	0
U	1.527	0.839	0.177	0
复合短链支化度	5.173	4.96	3.337	4.231
短链总支化度	11.211	11.864	11.588	11.293
^{1}H-NMR 总支化度	26.93	26.16	23.92	26.26
FTIR 相对支化度	2.0409	1.9923	1.8161	1.9255

2.2　聚乙烯键结构

聚乙烯树脂主要由碳-碳单键构成，但不同聚合工艺与催化剂可能会引入不同类型的化学键，这些官能团的存在改变了聚合物的极性、表面张力等性质，从而影响聚乙烯树脂的交联行为。采用红外光谱法分析 LDPE 树脂化学键种类及含量的差异，结果见表 3，其中化学键含量指的是每 1 000 个碳原子中化学键的数量。4 种聚乙烯树脂的末端乙烯基含量差异很小，但羰基含量表现出较大差异性。LDPE-C 树脂的羰基含量较高。进一步，聚乙烯树

脂末端双键含量的差异主要体现在末端亚乙烯基。LDPE-A 与 LDPE-D 树脂末端亚乙烯基含量相近，均高于 LDPE-B 与 LDPE-C，其中 LDPE-C 树脂末端亚乙烯基含量最低，进而导致其末端双键含量最低，LDPE-A 与 LDPE-D 树脂中末端双键含量较高。

2.3 聚乙烯热氧稳定性

聚乙烯树脂热氧稳定性对交联聚乙烯绝缘料的交联特性及交联网络具有重要影响。聚乙烯树脂的热分解或氧化降解使分子链上的反应活性点减少，直接影响了其交联反应效率与交联度，且形成的交联网络可能会存在缺陷或不均匀性，从而影响了 XLPE 的网络结构稳定性。从图 1 可知，LDPE-D 树脂热氧稳定性最差，其余 3 种树脂热氧稳定性接近。从一阶微分曲线中对比可知，LDPE-B 树脂的热分解温度略高于 LDPE-A 与 LDPE-C。

聚乙烯树脂的热氧稳定性通常与其结晶性能相关，高结晶度意味着分子链排列更紧密有序，能够更有效地抵抗热氧攻击。表 4 总结了 4 种聚乙烯树脂的熔融温度、结晶温度、结晶度等参数。LDPE 的结晶性能很大程度上取决于其链结构。聚乙烯树脂中短支链含量的增加将破坏分子链的规整性，降低链段的结晶能力，导致树脂结晶性能较差。交联反应则会抑制聚乙烯树脂中球晶和片晶的生长，使聚合物的结晶度与熔融温度下降，并导致无定形区域面积不断增大。

另一方面，聚乙烯树脂分子量分布越窄、相对分子质量越大时，聚合物中的低分子量组分与超大分子量组分含量较低，聚合物结晶结构更加规整。综上可知，LDPE-C 树脂的相对分子质量高且分子量分布窄，复合短支链含量低，因此结晶结构相对更为完整。但这不能完全解释 LDPE-D 树脂热氧稳定性明显较差，原因在于忽略了自由基在热氧攻击下的链式反应。当聚乙烯树脂结晶结构相近时，聚乙烯化学键结构显著影响树脂热氧稳定性，这也是 LDPE-D 与 LDPE-C 树脂热氧稳定性差的主要原因。

3 讨论

3.1 聚乙烯分子结构对交联特性的影响

3.1.1 聚乙烯交联行为分析

通过监控绝缘料高温下的流变行为及热效应变化分析不同分子结构聚乙烯树脂的交联过程。图 2(a)为 XLPE 试样在交联过程中扭矩随时间的变化曲线，反映了剪切震荡作用下 XLPE 熔体的流变行为。从图中看出，4 种 XLPE 树脂交联行为曲线具有相似趋势：物料加入后扭矩瞬间达到峰值，随着料温逐渐升高，物料塑化完全达到扭矩最低值；随后交联反应逐步进行，随着聚乙烯树脂分子结构由一维向三维网络的转变，体系扭矩逐渐增大，直至交联完全，最终达到平衡扭矩值。结果表明，在相同过氧化物与抗氧剂水平下，XLPE-A 树脂的平衡扭矩与交联速率显著高于其他 3 种绝缘料，而焦烧时间显著低于其他 3 种绝缘料。

图 2(b)是 XLPE 试样的 DSC 热分析曲线，从图

表 3 LDPE 键结构

Table 3 Chemical bond analysis of LDPE

类型	化学键数量			
	LDPE-A	LDPE-B	LDPE-C	LDPE-D
末端双键	0.512 5	0.492 1	0.449 9	0.543 8
末端乙烯基	0.018 4	0.019 3	0.018 4	0.018 5
末端亚乙烯基	0.018 4	0.016 5	0.013 4	0.018 8
反式乙烯基	0.036 7	0.031 7	0.029 8	0.043 5
羰基	0.124 6	0.111 3	0.193 4	0.109 4

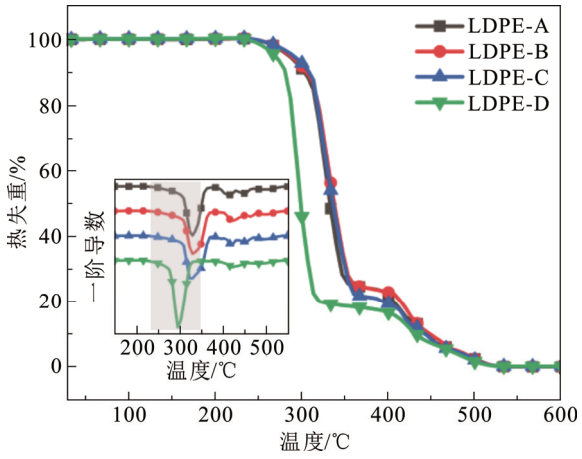


图 1 LDPE 热氧稳定性分析

Fig.1 Thermal oxidative stability of LDPE

表 4 LDPE 树脂熔融与结晶行为

Table 4 Melting and crystallization parameters of LDPE

种类		熔融温度/℃	熔融焓/(J·g^{-1})	结晶温度/℃	结晶焓/(J·g^{-1})	结晶度/%
LDPE	A	107.9	75.10	92.2	73.78	26.1
	B	107.6	77.71	91.9	77.69	27.1
	C	108.4	83.63	92.5	82.40	29.1
	D	108.3	78.30	91.2	80.58	28.1
XLPE	A	106.4	74.67	92.5	74.30	26.0
	B	106.4	74.27	92.5	73.95	25.9
	C	107.4	78.09	92.9	77.14	27.2
	D	108.0	74.06	91.5	75.90	26.4

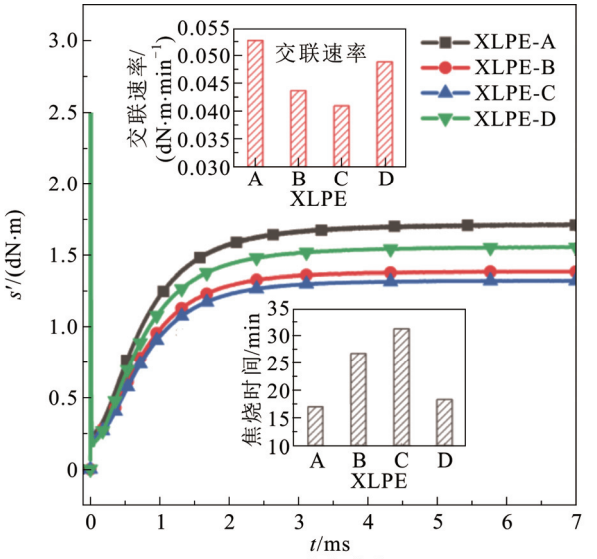
中可观察到 2 个峰，分别是试样的熔融吸热峰与交联反应的放热峰。从 DSC 交联热流曲线中可观察到，4 种 XLPE 试样交联反应速度最大值时的温度约 180 ℃，其中 XLPE-A 树脂交联峰值温度偏低，交联反应热焓(放热量)最高，这与聚乙烯树脂键结构差异性相关。

3.1.2　键结构对交联行为的影响

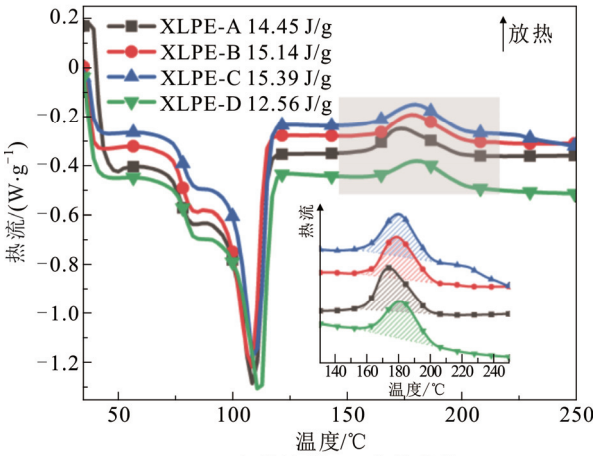
在交联剂含量一致条件下，乙烯基浓度的增加显著增强了材料交联反应的敏感性及交联反应速率，因此掌握基体树脂中官能团的变化特性对于研究聚乙烯交联特性及合理调控交联剂用量具有较好的参考价值。LDPE 分子链上双键，尤其是末端双键的含量，被认为是影响交联过程的关键因素。

为了明确键结构对聚乙烯交联过程的影响，首先分析了 LDPE 树脂交联前后官能团种类及含量的变化，图 3 是 4 种 LDPE 树脂交联前后的红外光谱图，RHC═CH_2 与 CH_2═C(CH_3)—R 充当反应物的角色，在交联过程中不断被消耗，而 RHC=CHR′ 与 C═O 在交联过程中充当生成物，交联完成后两种基团含量有不同程度的增加。

在交联过程中，RHC═CH_2 与 CH_2═C(CH_3)—R 基团表现出不同的反应活性。从图 3(a)中可知参与交联反应的 RHC═CH_2 基团远多于 CH_2═C(CH_3)—R



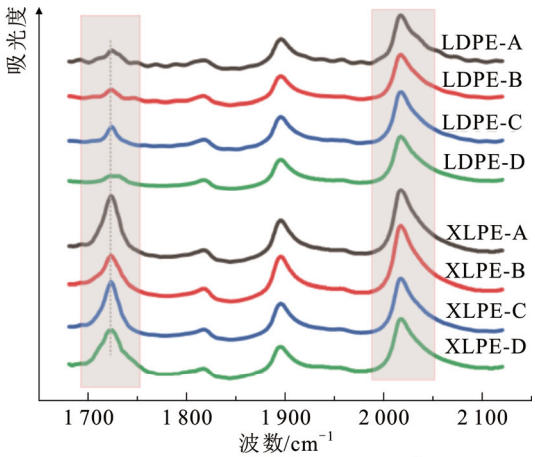
(a) 硫化曲线



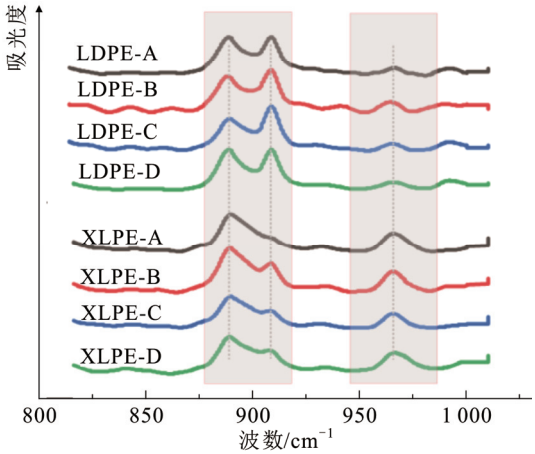
(b) 交联过程DSC热流曲线

图 2　XLPE 试样的交联行为分析

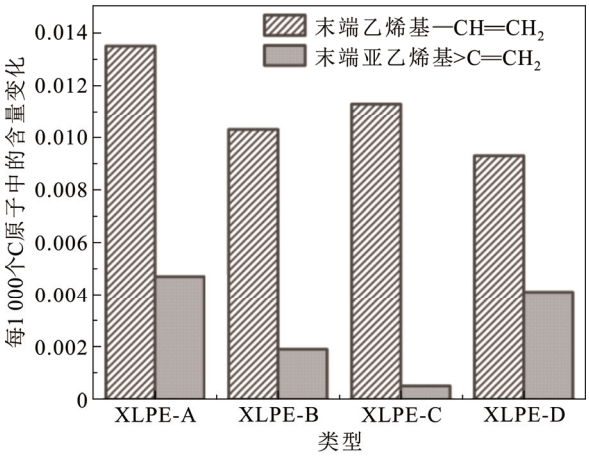
Fig.2　Crosslinking behaviour of XLPE



(a) 羰基含量变化1 720 cm^{-1}



(b) 双键含量变化888、908、964 cm^{-1}



(c) 参与交联反应的双键

图 3　交联前后树脂的红外光谱

Fig.3　Infrared spectra of resin before/after crosslinking

基团，表明末端乙烯基中双键在自由基引发过程中更容易打开并参与交联。因此，提高聚乙烯树脂中末端乙烯基的比例，可以有效提高交联效率，但CH_2═C(CH_3)—R 同样有不可忽视的作用。LDPE-A 树脂中参与交联反应的末端乙烯基基团含量(每 1 000 个碳原子中的含量为 0.013 5)与亚乙烯基基团含量(每 1 000 个碳原子中的含量为 0.004 7)最高，因此体系交联反应更快，焦烧时间短且热焓值高。

另一方面，当乙烯基参与聚合反应时，一个单独自由基可以产生多个化学交联位点，并保留自由基活性，间接导致缠结等物理交联点在更大程度上得以利用。反映在硫化曲线中，XLPE-A 试样的平衡扭矩更高。

在过氧化物夺氢产生烷基大自由基进而发生交联的基础之上，反应性乙烯基提供了额外的化学交联位点，使即烷基大自由基交联的贡献可以相应减少。在达到相同交联程度的情况下，有效降低了交联剂的使用量，进而削弱了绝缘料批量化生产过程中的焦烧风险。

3.2 聚乙烯分子结构对交联网络的影响

3.2.1 聚乙烯交联网络分析

聚乙烯的交联网络结构错综复杂，由高密度、不均匀分布的化学交联点与缠结、捕获等物理交联点构成，形成了三维网状迷宫式路径，显著提高了材料的热稳定性与机械强度。但交联网络的复杂性使分子链运动受限制，影响材料的加工性能与最终的性能调控。

表 5 列出了 XLPE 试样的交联网络结构参数。凝胶含量测试对样品晶格的破坏程度最高，侧重于强化学交联的三维网络；热延伸测试评估材料高温短时受力状态下的延展性，包含了部分高强度临时缠结及物理交联的贡献；扭矩测试则通过密闭模腔内微小线性往复移动产生应变。因此，3 种手段测得 XLPE 网络结构的规律不同，揭示了交联聚乙烯网络结构中交联密度的异质性，如图 4 所示。

XLPE-A 交联体系中物理交联(如临时性缠结)占据显著比例，这些非永久性结构对扭矩贡献更突出，因此绝缘料平衡扭矩最高但凝胶分析却揭示其化学交联含量最低，热延伸性能略差。相对于 XLPE-C，XLPE-B 交联体系热延伸性能最差，原因在于 XLPE-C 交联体系中化学交联点及有效物理交联占比更高，共同促进了热延伸性能的提升。在相同过氧化物及抗氧剂含量下，聚乙烯树脂链结构的差异导致不同分子结构聚乙烯树脂在交联过程中形成了不同类型的交联点。

表 5 XLPE 交联网络结构参数

Table 5 Crosslinked network characteristics of XLPE

样品	平衡扭矩/(dN·m)	热延伸/%	凝胶质量分数/%
XLPE-A	1.72	150	54.75
XLPE-B	1.38	180	57.80
XLPE-C	1.30	90	60.78
XLPE-D	1.53	95	62.96

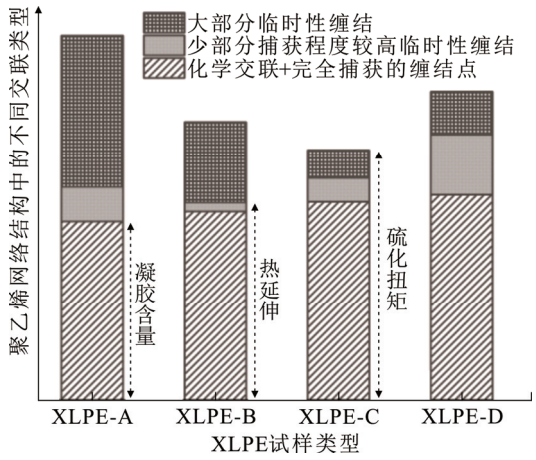


图 4 XLPE 交联网络结构

Fig.4 Structural characteristics of XLPE crosslinked network

1）化学交联点数量：XLPE-D＞XLPE-C＞XLPE-B＞XLPE-A。

2）捕获程度较高的临时性缠结等物理交联数量：XLPE-D＞XLPE-A＞XLPE-C＞XLPE-B。

3）弱临时性缠结数量：XLPE-A＞XLPE-B＞XLPE-D＞XLPE-C。

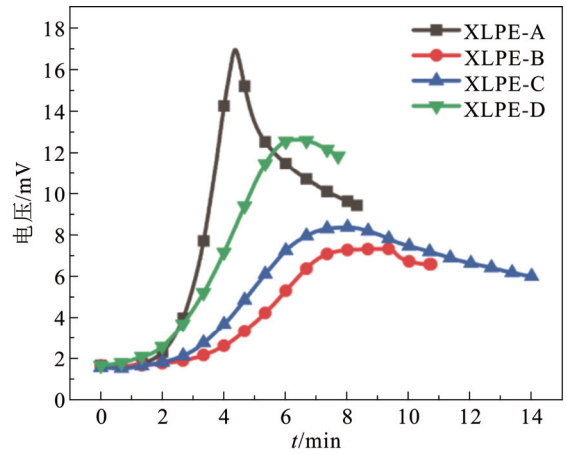
此外，采用 OIT 及 TGA 分析了 XLPE 试样的热氧稳定性，如图 5 所示。图 5(a)为 4 种 XLPE 试样的氧化反应放热曲线，从图中可知，XLPE-A 与 XLPE-D 树脂的氧化诱导期较短，而 XLPE-B 与 XLPE-C 树脂则具有相对较长的氧化诱导期，表明体系在高温下能有效地阻止自由基的形成及链式反应，具有更强的抵御热氧老化能力及更长的预期热氧老化寿命。图 5(b)显示了 4 种 XLPE 试样的热失重曲线。在相同测试条件下，XLPE 起始分解温度相对较高，失重曲线第一阶段主要来自于材料内部杂质或小分子基团在高温下的挥发作用；随着温度的进一步升高，基体内发生显著氧化分解，样品质量迅速下降；在更高温度下，XLPE 分解趋于完全，失重速率逐渐减缓并最终停止。试验发现，XLPE-D

交联网络结构中化学交联点及捕获程度较高的临时性缠结较多但树脂热氧稳定性较差，这与 XLPE 试样的键结构相关。

3.2.2　链结构对交联网络的影响

1）相对分子量及其分布

聚乙烯的相对分子质量是调控交联网络结构的关键因素。通常情况下，低 M_n 与 M_w 值意味着样品中含有更多短聚合物链，在给定过氧化物浓度下，短链在统计学意义上比长链更难以并入交联网络。相反，相对分子质量越大，分子链段越长，在交联网络形成阶段具有更高的交联概率，交联程度通常更高，并且聚合物结构中自然存在的物理交联点更多，使缠结与捕获在更大程度上得到利用，增强了网络结构的稳定性。表 6 为聚乙烯树脂的凝胶色谱切片分析结果，由表可知，LDPE-B 中短链结构占据较高比例，而 M_w＞200 000 的超大分子量分子链结构相对较少。因此，在给定过氧化物浓度下，XLPE-B 交联网络的交联程度偏低。



(a) 氧化诱导期曲线

(b) 热失重曲线

图 5　XLPE 交联网络热氧稳定性

Fig.5　thermal-oxidative stability of XLPE crosslinked network

为进一步研究相对分子质量对聚乙烯交联网络的影响，采用溶胀法与热延伸法分别计算了 4 种 XLPE 试样网络结构的交联点间平均分子摩尔质量，结果如图 6 所示。数据表明，热延伸法测得的网络结构通常比溶胀法更松散，即 $M_{c,hot\text{-}set}$＞$M_{c,sol\text{-}gel}$。此差异归因于 2 种测试方法的原理不同，热延伸试验涵盖了交联与非交联区域，而溶胀法则侧重于交联部分，非交联部分对测量的贡献会使实际网络结构看似更为松散。通常情况下，聚乙烯树脂中短分子链段越多，M_n 越小，交联完成后的网络结构中平均交联点间距越低，聚合物的交联网络结构越紧密，剪切模量越高，热延伸伸长率越低。

然而，LDPE-A、LDPE-C 与 LDPE-D 树脂数均分子量接近，因此交联点间平均分子量也基本相近，但热延伸性能存在明显差异。另一方面，LDPE-B 富含短链结构，呈现更为紧密的交联网络(低 M_c)，但 XLPE-B 树脂的热延伸伸长率却最高。这是由于忽略了分子内交联对热延伸性能及交联网络结构的负面影响。在聚乙烯树脂分子量及分布差异不大时聚合物的支化度(尤其是长链支化度)是调控交联网络结构复杂性的主要因素。

表 6　LDPE 树脂凝胶色谱切片数据统计

Table 6　Gel chromatographic slice data of LDPE resin

样品	占比/%		
	M_w＜50 000	50 000＜M_w＜200 000	M_w＞200 000
LDPE-A	36.80	34.85	28.35
LDPE-B	40.15	35.81	24.03
LDPE-C	35.29	35.54	29.17
LDPE-D	36.44	36.34	27.22

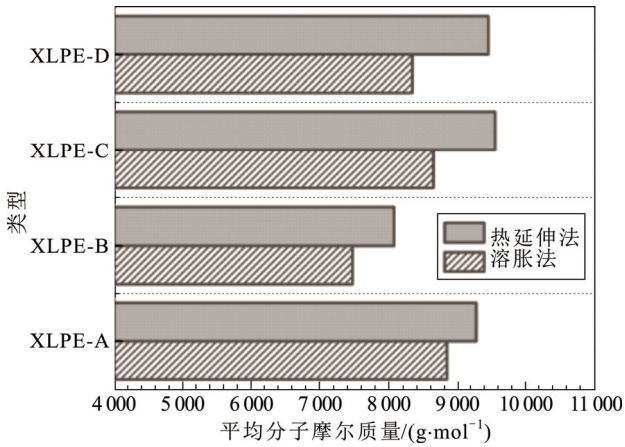


图 6　XLPE 试样的交联点间平均分子量统计

Fig.6　Statistics of average molecular weight between crosslinking points of XLPE samples

2）支化度

根据链结构表征结果可知，4 种 LDPE 树脂的支化结构存在明显差异，但是未明确长链支化结构。为进一步阐明支化结构对交联网络的影响，本文采用示差折光、粘度及光散射三检测器联用，通过检测分子尺寸或特征黏度的变化，将其作为分子量增加的函数来评估聚合物的支化度，结果见表 7。

对于化学性质相近的聚合物，由于支化点的存在，支链分子相较于直链类似物通常具有更小的回转半径与更低的特征黏度。支化因子 g 定义为支化聚合物与相同分子量线性聚合物的均方半径之比，支化因子越低，通常意味着平均每个分子链上的长支链数量越高。但理论上该表达式隐含了 θ 条件，在实践中无法使用。本研究通过计算支化聚合物的特征黏度 $\mu_{\mathrm{IV,br}}$ 与相同分子量线性聚合物的特征黏度 $\mu_{\mathrm{IV,lin}}$ 之比(g')，避免溶胀性能的干扰，式(6)中分母由 Mark-Houwink 公式计算，其中 K=0.000 392，α=0.725。对于良溶剂中的无规支化聚乙烯，B 通常介于 0.8~1.0 之间，在这项工作中，仅研究分子量的平均值，故选择使用 B=0.9。同时，根据 Zimm 和 Stockmeyer 提出的理论计算每个分子的重均支化点数(n_{w})与 LCB 含量[32]，见式(7)、(8)。由表中数据可知，LDPE-A 与 LDPE-C 树脂长支链含量较高，而 LDPE-B 树脂的长支链含量较低。

$$g'=\frac{\mu_{\mathrm{IV,br}}}{\mu_{\mathrm{IV,lin}}}=\frac{\mu_{\mathrm{IV,br}}}{KM_{\mathrm{w}}{}^{\alpha}}=g^{B} \tag{6}$$

$$g=\frac{6}{n_{\mathrm{w}}^{1/2}}\left(\frac{1}{2}\frac{\left(2+n_{\mathrm{w}}\right)^{1/2}}{n_{\mathrm{w}}^{1/2}}\ln\left(\frac{\left(2+n_{\mathrm{w}}\right)^{1/2}+n_{\mathrm{w}}^{1/2}}{\left(2+n_{\mathrm{w}}\right)^{1/2}-n_{\mathrm{w}}^{1/2}}\right)-1\right) \tag{7}$$

$$N_{\mathrm{LCB}}=\frac{n_{\mathrm{w}}\times 14\,000}{M_{\mathrm{w}}} \tag{8}$$

式中：N_{LCB} 定义为每 1 000 个碳原子中长支链的数量。

为进一步探讨长支链含量对聚乙烯交联网络的影响，通过流体动力学分析与归一化处理，定量计算了支化聚合物长支链长度等信息，结果见表 8。其中 $\mu_{\mathrm{IV,w}}M_{\mathrm{w}}$ 是流体动力学体积量度，线团体积 $V\propto(gM_{\mathrm{w}})^{3/2}$，针对 LDPE-B 样品进行归一化处理后将线团体积标记为 V*，并通过 n_{w}/V*计算了每个体积的长链分支的数量(N_{LCB}/V)。相较于 LDPE-A 树脂，LDPE-C 树脂长支链含量略低因而具有更大的线团体积。在相同情况下，大线团更容易与其他线团发生相互作用，促进分子间相互缠结，同时减少了分子内交联的作用，进而导致 XLPE-C 树脂的热延伸伸长率较 XLPE-A 更低。

表 7 LDPE 树脂的长支链含量计算

Table 7 Calculation of long chain branch content of LDPE

样品	特征黏度 $\mu_{\mathrm{IV,w}}$	支化因子 g	重均支化点数 n_{w}	N_{LCB}
LDPE-A	1.17	0.41	10.09	0.76
LDPE-B	1.16	0.48	7.16	0.66
LDPE-C	1.20	0.41	10.22	0.73
LDPE-D	1.21	0.44	8.95	0.69

表 8 LDPE 树脂的线团尺寸与 LCB 长度统计

Table 8 Statistics of coil size and LCB length for LDPE

样品	V*	$\mu_{\mathrm{IV,w}}M_{\mathrm{w}}$	N_{LCB}/V	重均分子支链质量($M_{\mathrm{w,br}}$)
LDPE-A	1.082	1.25	9.33	8801.26
LDPE-B	1	1	7.16	9871.61
LDPE-C	1.15	1.34	8.92	9095.30
LDPE-D	1.13	1.24	7.95	9572.23

进一步地，本文通过计算聚合物的重均分子支链质量($M_{\mathrm{w,\,br}}=M_{\mathrm{w}}/(2n_{\mathrm{w}}+1)$)来表征长支链的长度。长链分支的长度对链段的缠结效果也有很大影响，与支链分子量对零切粘度的影响规律相似。长支链长度越长，越容易发生缠结，而短链则更倾向解缠结。LDPE-B 树脂长支链含量最低，理论上拥有最大的线团体积，但是 LDPE-B 具有较高的分子支链质量，即较长的长支链长度，反而促进了分子内交联的发生，削弱分子链间缠结效果，使得 XLPE-B 树脂的热延伸伸长率明显高于其他 3 种交联聚乙烯树脂。

综上所述，树脂中适当的长支链水平可以扩大分子缠结范围，增加交联反应位点，有效提高分子间交联水平。但过高的长支链含量使得分子线团体积缩小，反而不利于分子间交联，降低了交联网络结构的稳定性。同时长支链的长度也对缠结与交联有重要影响，过长的长支链长度使得分子内支链的自缠结加重，削弱了分子间支链的缠结与交联的可能性，进而对交联聚乙烯网络结构稳定性产生负面影响。长支链对交联网络结构的影响是把双刃剑，如何调控长支链含量与长支链长度以实现分子内交联与分子间交联的平衡关系是影响材料热延伸性能的关键因素。

3.2.3 键结构对交联网络的影响

由交联网络分析结果知，键结构对交联网络的影响主要体现在 XLPE 热氧稳定性上。图 7 显示了试样中活性官能团的种类及含量，随着交联反应的进行，各试样中反式乙烯基与羰基含量增加，表明交联聚乙烯绝缘料中存在着数量相当的极性基团。

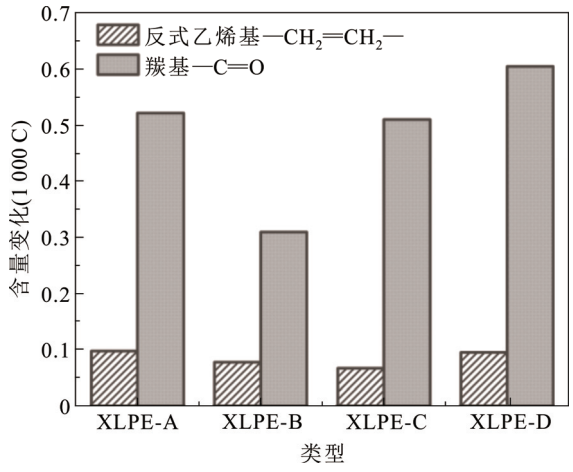


图 7　XLPE 活性键含量

Fig.7　Active functional groups of XLPE

极性基团具有较高的反应活性，容易与氧气等发生反应，在热的作用下，极性基团可能引发一系列氧化反应生成自由基，进而引发链式反应，进一步破坏分子链，从而降低树脂的热氧稳定性。从图中可知，XLPE-A 与 XLPE-D 树脂的反式乙烯基与羰基含量明显偏高，因此 XLPE-B 树脂热稳定性较优，而 XLPE-D 树脂热稳定性较差。

3.3　聚乙烯交联网络与直流电气性能

3.3.1　直流击穿

绝缘材料的直流击穿强度是衡量绝缘性能的重要指标。对 4 种 XLPE 树脂试样进行了击穿电场强度测试，结果如图 8 所示。随着测试温度的升高，试样的击穿电场强度逐渐下降，其中 XLPE-A 树脂击穿电场强度最高。交联过程中，聚乙烯分子链之间形成规整三维网状结构，有效限制了分子链运动，减少了在直流电场下因分子链热运动产生的载流子迁移，从而提高材料的直流击穿强度。因此，XLPE-A 树脂凭借高交联密度提升了其在直流电场中的绝缘性能。

此外，高温条件下 XLPE-B 树脂击穿强度的显著降低也与聚乙烯交联网络结构中的相对分子质量、支化度等密切相关。LDPE-B 树脂相对分子质量低，分子链较短且缠结与支化较少，高温下分子链更容易发生相对位移和取向，导致载流子更容易迁移和积累能量，进而使直流击穿强度显著降低。

3.3.2　体积电阻率

绝缘材料的体积电阻率是衡量绝缘性能的关键指标。图 9 展示了交联聚乙烯树脂在不同温度下的体积电阻率情况。随着测试温度的升高，载流子

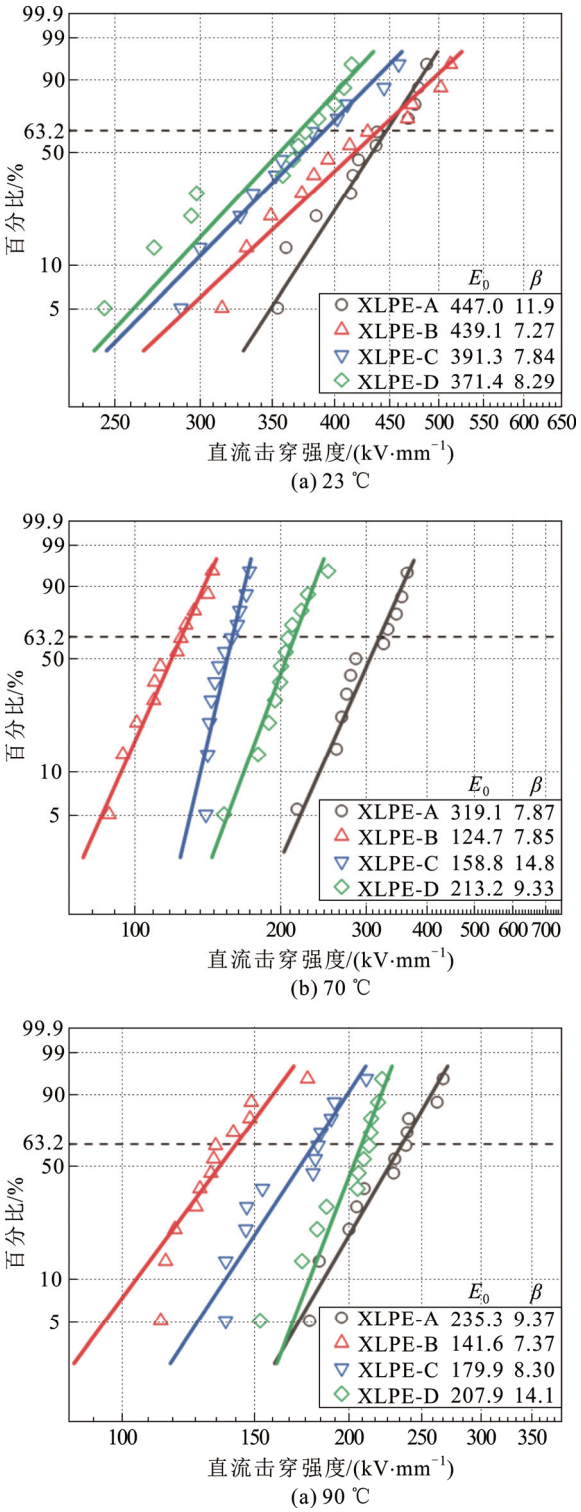


图 8　XLPE 不同温度直流击穿场强的威布尔分布图

Fig.8　Weibull distribution of DC breakdown strength of XLPE at different temperatures

的迁移速度加快，各试样的体积电阻率均降低。树脂体积电阻率 XLPE-A＞XLPE-D＞XLPE-C＞XLPE-B，这与直流击穿强度规律一致。原因在于：体积电阻率高通常意味着材料对载流子迁移的阻碍

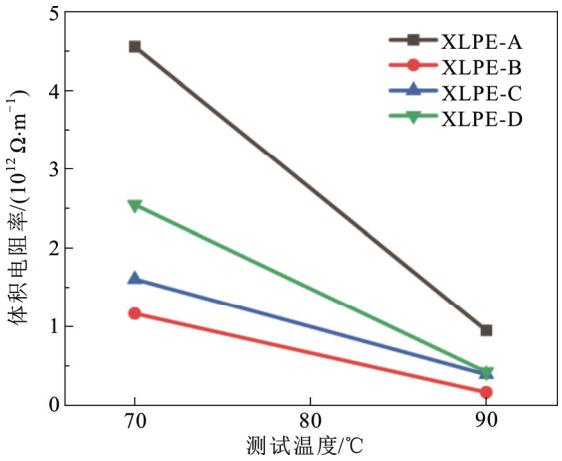


图 9 XLPE 高温体积电阻率

Fig.9 High-temperature volume resistivity of XLPE

能力强，在直流电场作用下材料内部电场强度分布更加均匀，同时削弱了空间电荷效应，减少了局部电场畸变，从而使得材料能够承受更高的直流电场强度而不被击穿。

4 结论

1）LDPE 键结构中末端双键含量越高，交联反应速率越高，焦烧时间缩短，平衡扭矩增大。然而，过高的双键含量，特别是反式乙烯基与羰基，会导致材料热氧稳定性降低。

2）LDPE 链结构中相对分子质量及分布与长链支化度是影响交联网络结构的关键因素。较高相对分子质量可延长分子链段，提升交联程度，但其网络结构中交联点间距偏大，交联网络松散，影响聚乙烯绝缘料的热延伸性能；树脂中适当的长支链含量可有效提高分子链发生交联或缠结的概率，但会缩小聚合物的线团尺寸，过小的线团尺寸反而不利于分子间交联。此外，由于空间位阻的影响，长支链的分支长度越长，分子内缠结与交联越严重，进一步降低交联网络结构稳定性。

3）通过综合调控基体树脂微观结构参数可以有效降低交联剂等助剂含量，减少交联副产物，缩短电缆脱气时间，降本增效；合理的相对分子质量及其分布与支化结构可以平衡聚乙烯分子内与分子间交联比例，形成均匀稳定的交联网络结构，有效提升交联聚乙烯的电气性能，以满足高压电缆高击穿强度的要求，同时实现了交联聚乙烯耐焦烧性能与热机械性能的协同优化，改善加工工艺窗口，提高材料热稳定性与产品质量，为高压交直流电缆绝缘材料用低密度聚乙烯基料结构参数优化设计提供技术参考，也为高性能电缆绝缘材料设计提供依据。

参考文献 References

[1] 李盛涛，王诗航，李建英. 高压直流电缆料的研发进展与路径分析[J]. 高电压技术，2018，44(5)：1399-1411.
LI Shengtao, WANG Shihang, LI Jianying. Research progress and path analysis of insulating materials used in HVDC cable[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(5): 1399-1411.

[2] 周远翔，赵健康，刘 睿，等. 高压/超高压电力电缆关键技术分析及展望[J]. 高电压技术，2014，40(9)：2593-2612.
ZHOU Yuanxiang, ZHAO Jiankang, LIU Rui, et al. Key technical analysis and prospect of high voltage and extra-high voltage power cable[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(9): 2593-2612.

[3] 李盛涛，王诗航，杨柳青，等. 高压电缆交联聚乙烯绝缘的关键性能与基础问题[J]. 中国电机工程学报，2022，42(11)：4247-4254.
LI Shengtao, WANG Shihang, YANG Liuqing, et al. Important properties and fundamental issues of the crosslinked polyethylene insulating materials used in high-voltage cable[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(11): 4247-4254.

[4] 欧阳本红，赵 鹏，黄凯文，等. 热塑性聚丙烯电缆料研究进展评述[J]. 高电压技术，2023，49(3)：907-919.
OUYANG Benhong, ZHAO Peng, HUANG Kaiwen, et al. Review on progress of thermoplastic polypropylene cable materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 907-919.

[5] 郑乃祥，薛 平，冯 靖. 过氧化物交联聚乙烯挤出成型研究进展[J]. 工程塑料应用，2021，49(4)：141-146.
ZHENG Naixiang, XUE Ping, FENG Jing. Research progress of peroxide cross-linked polyethylene by extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 141-146.

[6] 徐庆文，周 凯，伍亚萍，等. 脱气时间对 XLPE 电树引发和生长特性的影响[J]. 高电压技术，2023，49(4)：1685-1692.
XU Qingwen, ZHOU Kai, WU Yaping, et al. Effect of degassing time on initiation and growth characteristics of electrical tree in XLPE[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(4): 1685-1692.

[7] LI J C, SHANG K, WANG S H, et al. Temperature-dependent synergistic antioxidants for high-efficiency modulation of anti-scorch performance and crosslinking degree in peroxide-initiated low-density polyethylene[J]. Materials Letters, 2024, 362: 136211.

[8] 林国海，张洪亮，郑 喆，等. 交联聚乙烯直流电树枝降压阶段的局部放电特性[J]. 高电压技术，2024，50(1)：348-358.
LIN Guohai, ZHANG Hongliang, ZHENG Zhe, et al. Partial discharge characteristics of DC electrical tree in XLPE during voltage drop[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(1): 348-358.

[9] LI J C, SI Z C, SHANG K, et al. Kinetic and chemorheological evaluation on the crosslinking process of peroxide-initiated low-density polyethylene[J]. Polymer, 2023, 266: 125627.

[10] LI J C, SI Z C, WANG S H, et al. Effect of hindered phenolic antioxidants on crosslinking characteristics of low-density polyethylene initiated by peroxide[J]. Energy Reports, 2023, 9(Supplement 8): 159-166.

[11] HYSLOP D K, PARENT J S. Functional nitroxyls for use in delayed-onset polyolefin cross-linking[J]. Macromolecules, 2012, 45(20): 8147-8154.

[12] MOLLOY B M, HYSLOP D K, PARENT J S. Comparative analysis of delayed-onset peroxide crosslinking formulations[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(11): 2645-2653.

[13] 侯世英，梁家鸣，杨　帆，等. 交联程度对 XLPE 性能影响的分子模拟[J]. 高电压技术，2023，49(7)：3062-3071.
HOU Shiying, LIANG Jiaming, YANG Fan, et al. Molecular simulation on the effect of crosslinking degree on the properties of XLPE[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(7): 3062-3071.

[14] 李加才，尚　恺，司志成，等. 高压电缆绝缘低密度聚乙烯交联过程中级数和自催化反应的逆向调控[J]. 电工技术学报，2024，39(1)：13-22.
LI Jiacai, SHANG Kai, SI Zhicheng, et al. Reverse regulation of order and autocatalysis reactions during the cross-linking process of low-density polyethylene used in high-voltage cable insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(1): 13-22.

[15] SI Z C, LI J C, WANG S H, et al. Effect of antioxidants on pre-crosslinking and DC breakdown characteristics of XLPE cable insulation[C]//Proceedings of IEEE 4th International Conference on Dielectrics. Palermo, Italy: IEEE, 2022: 697-700.

[16] ZHANG X H, YANG H M, SONG Y H, et al. Influence of binary combined systems of antioxidants on the stabilization of peroxide-cured low-density polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(6): 1885-1894.

[17] 刘　浩，王诗航，张媛媛，等. 受阻酚抗氧剂对交联聚乙烯绝缘料交联流变特性的影响[J]. 绝缘材料，2022，55(4)：35-41.
LIU Hao, WANG Shihang, ZHANG Yuanyuan, et al. Effect of hindered phenol antioxidants on cross-linking rheological properties of cross-linked polyethylene insulation material[J]. Insulating Materials, 2022, 55(4): 35-41.

[18] 陈　新，李文鹏，李震宇，等. 高压直流 XLPE 绝缘材料及电缆关键技术展望[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1577-1585.
CHEN Xin, LI Wenpeng, LI Zhenyu, et al. Prospect on key technology of the XLPE insulation materials and HVDC cables[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1577-1585.

[19] 李维康，祝文亲，张　翀，等. 高压直流电缆用低密度聚乙烯的结构与电气性能分析[J]. 绝缘材料，2020，53(7)：74-82.
LI Weikang, ZHU Wenqin, ZHANG Chong, et al. Structure and electrical properties of low density polyethylene for high voltage direct current cables[J]. Insulating Materials, 2020, 53(7): 74-82.

[20] 李加才，刘红剑，王诗航，等. 交联剂和抗氧剂对低密度聚乙烯绝缘料熔体黏弹特性的影响[J]. 中国电机工程学报，2023，43(1)：368-379.
LI Jiacai, LIU Hongjian, WANG Shihang, et al. Effect of crosslinking agent and antioxidants on the melt viscoelastic properties of low-density polyethylene insulating materials[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(1): 368-379.

[21] GHASEMI I, MORSHEDIAN J. The effect of co-agent on the peroxide crosslinking of LDPE[J]. Iranian Polymer Journal, 2003, 12(2): 119-125.

[22] 侯　帅，傅明利，黎小林，等. 添加剂及其含量对交联聚乙烯高压电缆绝缘材料性能影响[J]. 高分子材料科学与工程，2023，39(2)：58-65.
HOU Shuai, FU Mingli, LI Xiaolin, et al. Effects of additives and their contents on performance of XLPE high voltage cable insulation material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 58-65.

[23] SHI L R, ZHANG C, XING Z L, et al. Effect of nanoporous molecular sieves TS-1 on electrical properties of crosslinked polyethylene nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2024, 14(11): 985.

[24] CHEN X L, HUANG Q G. Model simulation and rheological research on crosslinking behavior of polyethylene resin[J]. Gels, 2024, 10(1): 35.

[25] 任冬雪，孙小杰，李亚飞. 分子结构对交联聚乙烯熔体流动性的影响[J]. 合成树脂及塑料，2022，39(6)：55-59.
REN Dongxue, SUN Xiaojie, LI Yafei. Influence of molecular structure on melt fluidity of XLPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(6): 55-59.

[26] DORDINEJAD A K, SHARIF F, EBRAHIMI M, et al. Rheological and thermorheological assessment of polyethylene in multiple extrusion process[J]. Thermochimica Acta, 2018, 668: 19-27.

[27] ANDERSSON M G, STÄDLER R, HAGSTRAND P O, et al. Influence of molecular weight on the creep resistance of almost molten polyethylene blends[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(3): 1700072.

[28] 梁晓坤，杨　乐，魏江涛，等. 长支链聚乙烯的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程，2017，33(1)：158-164，172.
LIANG Xiaokun, YANG Le, WEI Jiangtao, et al. Preparation and properties of long chain branched polyethylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 158-164, 172.

[29] SAEB M R, REZAEE B, SHADMAN A, et al. Controlled grafting of vinylic monomers on polyolefins: a robust mathematical modeling approach[J]. Designed Monomers and Polymers, 2017, 20(1): 250-268.

[30] 魏福庆，王卓妮，许惠芳，等. 交联 LDPE 绝缘料用基础树脂结构性能的研究[J]. 现代塑料加工应用，2015，27(4)：32-34.
WEI Fuqing, WANG Zhuoni, XU Huifang, et al. Structures and properties of base resin for cross-linking low density polyethylene used as insulation materials[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(4): 32-34.

[31] KHONAKDAR H A. Branching degree and rheological response correlation in peroxide-modified linear low-density polyethylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(8): 835-841.

[32] ANDERSSON L H U, HJERTBERG T. The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE[J]. Polymer, 2006, 47(1): 200-210.

[33] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. The role of entanglements in network formation in unsaturated low density polyethylene[J]. Polymer, 2004, 45(14): 4867-4875.

[34] ANDERSSON L H U, GUSTAFSSON B, HJERTBERG T. Crosslinking of bimodal polyethylene[J]. Polymer, 2004, 45(8): 2577-2585.

[35] LAZÁR M, KLEINOVÁ A, FIEDLEROVÁ A, et al. Role of minority structures and mechanism of peroxide crosslinking of polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(3): 675-688.

[36] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Characterization of an unsaturated low - density polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(19): 2974-2984.

[37] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene[J]. Polymer, 2003, 44(11): 3395-3405.

[38] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Characterisation and crosslinking properties of a poly(ethylene-co-divinylsiloxane)[J]. Polymer, 2004, 45(14): 4845-4855.

[39] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene[J]. Polymer, 1997: 38(16): 4127-4138.

[40] KITADE S, YOKOMIZO K, HATTORI T, et al. Relationship between branched structure and viscoelastic properties of highly branched polyethylene derived by monte Carlo molecular simulation and the BoB-rheology simulation methods[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2021, 30(3): 2000069.

[41] 吴一帆，王诗航，李盛涛，等. 低密度聚乙烯基料链结构对黏弹特性的影响[J]. 电工技术学报，2024，39(1)：3-12，22.

WU Yifan, WANG Shihang, LI Shengtao, et al. Effect of molecular chain structure on viscoelasticity of low-density polyethylene[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(1): 3-12, 22.

[42] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521-526.

[43] 刘善秋. 低密度聚乙烯化学交联过程中的结构演变及流变和动力学研究[D]. 上海：华东理工大学，2013.
LIU Shanqiu. An investigation on structure evolution, rheology and dynamies of low-density polyethylene in the process of peroxide crosslinking[D]. Shanghai, China: East China University of Science and Technology, 2013.

[44] WALLGREN E, HULT A, GEDDE U W. Crosslinking of binary blends of branched polyethylene and poly(1, 2-butadiene): 1. Molecular structure and kinetics[J]. Polymer, 1993, 34(12): 2585-2591.

[45] 朱清仁. 聚乙烯支化链种类、长度及其它微量结构的 ^{13}C-NMR 定量研究[J]. 石油化工，1989，18(7)：472-479.
ZHU Qingren. Quantitative investigation of type and length of chain branching and other structural units in high- and lowdensity polyethylenes by ^{13}C NMR[J]. Petrochemical Technology, 1989, 18(7): 472-479.



李亚格
1998—，女，硕士
主要从事高压交直流电缆绝缘料开发工作
E-mail: liyage@bise.hrl.ac.cn

LI Yage



李维康(通信作者)
1983—，女，博士
主要从事高压交直流电缆绝缘料开发工作
E-mail: li_weikang@sina.cn

LI Weikang
Ph.D.
Corresponding author

收稿日期 2024-11-24 在线出版日期 2025-03-07 编辑 曹昭君