

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

乙烯基双键含量对低密度聚乙烯交联特性影响研究

罗开强, 田明策, 孙楷越, 蒯道雷, 戴熙瀛, 杨威, 张勇杰

(北京怀柔实验室, 北京 101400)

摘要: 低密度聚乙烯 (LDPE) 是电缆绝缘层核心原材料, 其交联特性对电缆性能影响显著。乙烯基双键 (VDB) 含量是影响 LDPE 交联特性的关键因素; 然而, 由于 LDPE 合成过程复杂, 直接通过聚合制备 VDB 单变量梯度变化的 LDPE 极其困难。因此, 文献中缺乏 VDB 含量对 LDPE 交联特性影响的深入系统研究。本文通过催化加氢方法制备了系列 VDB 含量单变量梯度变化的 LDPE 基料, 并系统研究了 VDB 含量对其交联特性的影响规律。结果表明, 高 VDB 含量 LDPE 的焦烧时间和硫化时间缩短, 交联反应速率更快, 且交联聚乙烯 (XLPE) 具有更高的交联密度与凝胶含量, 交联效率更高。量子化学计算表明, VDB 能降低相邻 C-H 键的解离能, 促进自由基生成, 提高交联反应活性。此外, XLPE 的结晶温度、熔融温度及结晶度均较 LDPE 显著下降, 且下降幅度随交联度的提高而增大, 表明交联网络抑制了链段运动及其有序排列。综上, 调控 VDB 含量是优化 LDPE 交联性能的有效途径, 为高压电缆用 LDPE 的分子结构设计提供了重要理论依据。

关键词: 低密度聚乙烯; 加氢; 乙烯基双键; 交联特性; 分子模拟; 自由基

中图分类号: TQ 322.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Effect of Vinyl Double Bond Content on Cross-linking Properties of Low-Density Polyethylene

LUO Kaiqiang, TIAN Mingce, SUN Kaiyue, LIN Daolei, DAI Xiying, YANG Wei, ZHANG Yongjie

(Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China)

Abstract: Low-density polyethylene (LDPE) is a core raw material for cable insulation layers, and its cross-linking characteristics significantly influence cable performance. The vinyl double bond (VDB) content in LDPE is a key factor influencing its cross-linking characteristics. However, due to the complexity of the LDPE synthesis process, it is extremely difficult to directly prepare LDPE with a single-variable gradient of VDB content through polymerization. Consequently, there is a lack of in-depth and systematic studies in the literature on the influence of VDB content on the cross-linking behavior of LDPE. In this study, a series of LDPE materials with a single-variable gradient of VDB content were prepared via catalytic hydrogenation, and the influence of VDB content on their cross-linking characteristics was systematically investigated. The results show that LDPE with high VDB content exhibits shorter scorch time and curing time, faster cross-linking reaction rate, and higher cross-linking density and gel content in the resulting cross-linked polyethylene (XLPE), indicating higher cross-linking

收稿日期: 2026-01-17 修回日期: 2026-07-15

通信作者: 张勇杰 (1986-), 男, 博士, 副教授, yjzhang@dlpu.edu.cn

第一作者: 罗开强 (1993-), 男, 博士, luokaiqiang@bise.hrl.ac.cn

基金项目: 智能电网重大专项(2030)资助(2024ZD0800100)

引用本文: 罗开强, 田明策, 孙楷越, 蒯道雷, 戴熙瀛, 杨威, 张勇杰. 乙烯基双键含量对低密度聚乙烯交联特性影响研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-12

Citation: LUO Kaiqiang, TIAN Mingce, SUN Kaiyue, LIN Daolei, DAI Xiying, YANG Wei, ZHANG Yongjie. Effect of Vinyl Double Bond Content on Cross-linking Properties of Low-Density Polyethylene[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-12

efficiency. Quantum chemical calculations reveal that VDB can reduce the dissociation energy of adjacent C-H bonds, promoting radical generation and thereby enhancing cross-linking reactivity. Additionally, the crystallization temperature, melting temperature, and crystallinity of XLPE are significantly lower than those of LDPE, with the extent of reduction increasing with higher cross-linking density, indicating that the cross-linked network inhibits chain segment mobility and ordered arrangement. In conclusion, regulating VDB content is an effective approach to optimizing the cross-linking performance of LDPE. This study provides an important theoretical basis for the molecular design of LDPE used in high-voltage cables.

Keywords: low-density polyethylene; hydrogenation; vinyl double bond; cross-linking properties; molecular simulation; radical

引 言

低密度聚乙烯(LDPE)因其优异的电绝缘性能、良好的力学性能、突出的化学稳定性与易加工性,在电线电缆领域作为关键原材料得到了广泛应用^[1-3]。然而,LDPE熔点较低,其高温下的热机械性能与电气性能仍有待提高。通过交联反应在LDPE分子链间构建三维网络结构,是提升其耐温性能的有效途径。其中,过氧化物交联法具有交联效率高、交联网络均匀及最终产物综合性能优异等特点,已成为高压电缆用交联聚乙烯(XLPE)的主流制备技术^[4-6]。交联网络的形成可有效抑制LDPE分子链在高温下的滑移与蠕变,从而显著提升材料的耐热性、机械强度及抗环境应力开裂能力;同时,交联有助于减少材料内部的微观缺陷,对提高介电强度具有积极作用,进而保障电缆在高温、高压及复杂工况下的长期运行可靠性^[7,8]。因此,深入理解并有效调控LDPE的交联特性,对开发高性能电缆绝缘材料具有重要意义。

LDPE的交联特性及其最终所形成的XLPE性能,不仅受交联剂、温度、时间等外部工艺参数影响,更本质地受其自身分子链结构的调控。分子量、支化以及双键等结构被认为是影响LDPE交联动力学以及网络构建的关键内在因素^[9-14]。其中,VDB因其在过氧化物引发的自由基交联反应中表现出的高反应活性而备受关注,该结构对LDPE交联反应速率、最终网络密度均具有显著影响^[15-20]。Smedberg等^[17]通过高温高压自由基共聚合反应制备了乙烯/1,9-癸二烯共聚物(不饱和LDPE,乙烯基含量0.40~0.82/1000C),并对比研究了不饱和LDPE与普通LDPE(乙烯基含量0.13/1000C)的过氧化物交联反应。结果表明,其乙烯基参与交联反应,并与大分子自由基偶联反应协同作用,使交联速率和

最终凝胶含量均高于普通LDPE。Rudin等^[20]报道了两种不同乙烯基含量的商业LDPE,LDA(乙烯基含量0.18/1000C)和LDB(乙烯基含量0.28/1000C),相同凝胶含量下,乙烯基含量更高的LDB所需的DCP用量更低,表现出更高的交联效率,同时也指出端乙烯基是影响焦烧倾向的关键因素。Li等^[12]研究了4种市面上LDPE产品的结构参数对交联行为以及网络结构的影响,结果表明高乙烯基含量LDPE(0.0135/1000C)具有较高的交联反应速率,同时指出了长支化链,分子量及分子量分布也是影响交联网络结构的关键因素。Aigbodion等^[18]对高密度聚乙烯(HDPE)的末端乙烯基进行氢化处理,得到了低VDB含量的不同HDPE,并研究了其交联特性。结果表明,末端乙烯基可显著提高HDPE的过氧化物交联速率,氢化后HDPE达到同等黏度(即相同交联反应程度)所需的过氧化物更多。然而,HDPE与LDPE结构差异较大,仍需要对LDPE开展相关研究。

上述研究深化了关于VDB在调控低密度聚乙烯(LDPE)交联性能中关键作用的认识,但仍存在一定局限。在乙烯高压自由基聚合过程中,链增长自由基活性极高,可以进行多种转移、终止、歧化反应,产物LDPE分子结构复杂^[21-24]。因此,通过直接聚合来制备VDB单变量梯度变化的LDPE基料极具挑战性。受限于此,现有研究大多选用易于获得但关键结构参数非独立可调的LDPE作为研究对象,其结果不可避免地受到多种结构变量协同作用的干扰,难以准确归因于VDB含量的单一影响。此外,对LDPE交联过程的实时监测仍较为缺乏,焦烧时间、硫化时间及硫化速率等关键交联特性参数的研究尚不充分。因此,针对LDPE中VDB含量与其交联特性之间的定量构效关系,仍需开展系统深入研究。

为解决上述问题,本文采用催化加氢方法,对同一来源的高VDB含量LDPE基料进行选择性的加氢,通过控制加氢反应条件,成功制备了系列VDB含量单变量梯度变化的LDPE基料。在此基础上,系统深入地研究了VDB含量对LDPE交联特性影响规律。首先,利用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及核磁共振氢谱(^1H -NMR)表征系列样品的分子结构,确认单一变量的控制效果;然后,采用无转子硫化仪实时监测并分析LDPE交联反应过程,获取焦烧时间、硫化时间及硫化速率等关键反应动力学参数;进一步地,通过交联密度与凝胶含量的测定,分析最终XLPE交联网络,并结合量子力学(QM)模拟,从C-H键解离能的角度探讨VDB影响交联反应的微观机理;最后,采用差示扫描量热仪(DSC)分析交联对XLPE结晶特性的影响。本研究系统阐明VDB含量对LDPE交联特性的影响规律,以期为高性能高压电缆用LDPE基料的分子结构设计与交联性能优化提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验原材料与试剂

本研究中所使用的主要实验原材料与试剂如下:低密度聚乙烯(LDPE,基体树脂,齐鲁石化提供)、氢气(H_2 ,加氢反应物,万华华胜气体有限公司)、三(三苯基膦)合氯化铑[(PPh_3) $_3$ RhCl,加氢催化剂,北京伊诺凯科技有限公司]、三苯基膦(PPh_3 ,加氢催化剂,北京伊诺凯科技有限公司)、二甲苯(分析纯,溶剂,天津科密欧试剂有限公司)、甲醇(分析纯,溶剂,北京伊诺凯科技有限公司)、过氧化二异丙苯(DCP,交联剂,诺力昂化学品有限公司)。以上所有材料与试剂使用时均未经进一步纯化处理。

1.2 LDPE基料加氢反应

通过催化加氢反应制备不同VDB含量LDPE基料步骤如下:将10 g LDPE、500 mL二甲苯、0.02 g (PPh_3) $_3$ RhCl及0.06 g PPh_3 催化剂加入2 L反应釜(威海化工机械有限公司,GSH-1/20.0型)中,密封后依次用氮气和氢气吹扫反应体系。先采用氮气对反应釜进行5次“充压至0.5 MPa,然后泄压”的循环置换,然后在室温条件下通入氢气至0.5 MPa,搅拌并升温至110 $^\circ\text{C}$,反应一段时间后停止加热,待反应体系冷却至室温,释放氢气后将反应液倒入1.5 L冷甲醇中,充分搅拌后过滤,得到细粉状聚合物。最后,

将产物在40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥12 h至恒重,即得氢化LDPE样品。从原料(记为LDPE-1,未加氢样品)出发,通过控制反应时间,制备了两种不同加氢程度的LDPE基料,分别标记为LDPE-2、LDPE-3。需说明的是,LDPE-1在后续测试中以原料直接使用,未作任何处理。

1.3 LDPE绝缘料制备

采用双辊开炼机向LDPE基料中加入DCP制备LDPE绝缘料步骤如下:首先,在110 $^\circ\text{C}$ 条件下加入LDPE基料并熔融包辊;然后,均匀加入1.5 phr DCP交联剂,混炼3 min以确保分散均匀;最后,将所得混合物冷却至室温,得到LDPE绝缘料。不同LDPE绝缘料交联后的样品分别标记为XLPE-1、XLPE-2、XLPE-3。

1.4 测试与表征

1.4.1 凝胶渗透色谱(GPC)表征 采用PL-GPC220型高温凝胶渗透色谱仪表征LDPE的分子量及其分布,测试参考SN/T 3002-2011,溶剂及流动相均为二丁氧基甲烷(含0.1%抗氧剂2,6-二丁基对甲酚),柱温为150 $^\circ\text{C}$,流速为1.0 mL/min,注射速度为200 $\mu\text{L/s}$ 。采用宽分布聚乙烯PN049进行普适标定。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征 采用Nicolet-Magna 760型红外光谱仪表征LDPE分子结构,参照GB/T 6040-2019,测试前样品经135 $^\circ\text{C}$ 热压处理制成厚度约250 μm 的圆形薄片。红外光谱采集条件:样品扫描次数32次,分辨率4 cm^{-1} ,背景增益1,采集范围400 ~ 4000 cm^{-1} ,监测器为DTGS KBr,光阑60.0。

1.4.3 核磁氢谱(^1H -NMR)表征 采用Bruker Ascend 600型核磁共振波谱仪表征LDPE分子结构,参照SH/T 1775-2012所用氘代试剂以及溶解温度,先将样品放入氘代邻二氯苯溶剂中,140 $^\circ\text{C}$ 恒温浴下溶解,之后在温度125 $^\circ\text{C}$ 条件下稳定30 min后测试样品,扫描次数为3000次。

1.4.4 交联反应测试 采用MDR S5型无转子硫化仪测试LDPE绝缘料的交联反应特性,参照GB/T 16584-1996,从硫化曲线中可获得焦烧时间 t_{10} 、硫化时间 t_{90} 等交联特性参数,并根据式(1)计算出硫化速率指数(Curing rate index, CRI),其值越大,硫化反应活性越高。测试条件如下:温度为180 $^\circ\text{C}$,频率为1.667 Hz,应变角度为0.5 $^\circ$,时间为20 min。

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{10}} \quad (1)$$

1.4.5 核磁交联密度仪测试 采用VTMR20-010V-1型低场核磁交联密度仪对XLPE的交联密度进行测试。首先,将XLPE样品放置于140 °C磁场腔体中预热10 min;然后,仪器施加硬脉冲CPMG-VD序列激发氢质子共振,通过探头检测聚合物分子链中质子的核磁信号衰减过程,获取横向弛豫时间;最后,结合预置算法模型将弛豫时间数据转化为交联密度值。

1.4.6 凝胶含量测试 采用溶剂法测定XLPE的凝胶含量。准确称取一定量(记为 m_0)XLPE,将其置于130 °C、100 mL二甲苯中溶胀12小时,得到未溶解样品并放入70 °C真空干燥箱中干燥至恒重(记为 m_1)。XLPE的凝胶含量(G_c),通过式(2)进行计算。

$$G_c = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.4.7 差示扫描量热(DSC)测试 采用TA-Q20型差示扫描量热仪测试样品的结晶热性能。取5 mg样品装入铝皿中,在 N_2 气氛中按以下程序测试:首先,以10 °C/min升温至160 °C,恒温5 min消除热历史;然后,再以10 °C/min降温至30 °C,恒温5 min;最

后,再以10 °C/min升温至160 °C。聚乙烯样品的结晶度 X_c ,通过式(3)进行计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔH_m 为样品第二次升温过程中的熔融焓, J/g; ΔH_m^* 为聚乙烯结晶度为100%时的熔融焓,其值为293.6 J/g^[25]。

2 量子力学模拟

根据图1所示的DCP交联聚乙烯反应机理^[26, 27], 交联过程主要分为三个阶段:首先,DCP在加热条件下分解成烷氧自由基(反应1);随后,烷氧自由基夺取聚乙烯分子链中的氢原子,生成分子链自由基(反应2);最后,分子链自由基相互间偶联形成三维交联网络(反应3)。其中,烷氧自由基的夺氢反应是聚乙烯交联反应过程中的关键步骤。聚乙烯分子链的结构,如VDB的存在,会影响其C-H键的解离难度,进而对交联反应特性产生影响。因此,本研究采用量子力学模拟(QM)方法,通过计算含VDB结构聚乙烯分子链中C-H键解离能(Bond dissociation energy, BDE),从机理层面定量分析VDB对聚乙烯交联特性的影响。

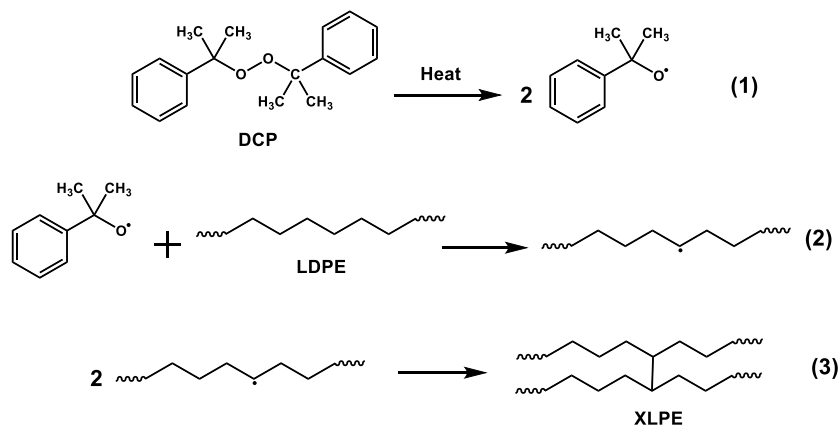


图1 DCP交联聚乙烯反应原理

Fig. 1 Cross-linking reaction mechanism of polyethylene with DCP peroxide

采用QM模拟计算聚乙烯分子链中C-H键解离能的具体步骤如下:首先,构建聚乙烯分子链并用Forcite模块下的Geometry optimization任务对其进行结构优化,在构建自由基时,直接在优化后的聚乙烯分子链中除去H原子即可;然后,在Dmol³模块中选择Geometry optimization任务对构建好的分子和自由基进行结构优化,具体的参数设置如图2所示;最后,从结构优化成功后的输出文件(.outmol)中

找到相应的能量,代入式(4)即可得到C-H键解离能BDE^[28]。

$$BDE = E(PE\cdot) + E(H\cdot) - E(PE) \quad (4)$$

式中, $E(PE)$ 、 $E(PE\cdot)$ 以及 $E(H\cdot)$ 分别为PE、自由基 $PE\cdot$ 以及 $H\cdot$ 在0 K时的总电子能量。需要说明的是,Hartree作为较大的能量单位(1 Hartree=627.51 kcal·mol⁻¹ = 4227 kJ·mol⁻¹),在DMol³的输出文件中记录的所有有效数字至关重要,需要全部记下(表3

已完整列出相关能量值)。

QM模拟中主要参数设置说明如下:Kohn-Sham方程^[29]中交换-相关能由GGA中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函进行计算^[30];在外势计算中,选择核处理(Core treatment)方法为All Electron,该方法的特点是不对原子内层电子作特殊处理;采用三数值轨道(TNP)基组描述体系的波函数^[31];对于自由基,由于有单电子的存在,所以体系的自旋多重度(Multiplicity)需要设置为Doublet^[32]。为了使结构得到充分优化,收敛标准设置为Fine。

表1 Dmol³模块中键解离能计算参数

Table 1 Computational parameters for bond dissociation energy in Dmol³ module

主要参数	设置值
Functional	GGA/PBE
Core treatment	All Electron
Basis set	TNP
SCF tolerance	Fine
Task	Geometry Optimization
Multiplicity	Doublet(对于自由基)

3 结果与讨论

3.1 LDPE基料分子结构表征

从LDPE-1基料出发,控制加氢反应条件,制备了LDPE-2和LDPE-3基料。三种LDPE基料的GPC曲线如图2所示,相应的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)以及分子量分布(PDI)汇总于表2。结果表明,三种LDPE基料的分子量及分子量分布基本一致,表明催化加氢反应对LDPE主链未产生显

著影响。

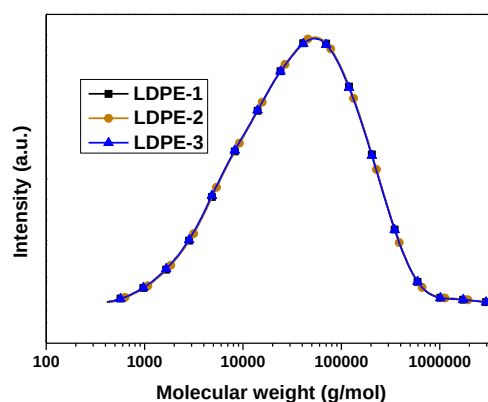


图2 三种LDPE基料GPC曲线

Fig. 2 GPC curves of three LDPE samples

表2 三种LDPE基料分子量及分子量分布

Table 2 Molecular weight and molecular weight distribution of three LDPE samples

样品	LDPE-1	LDPE-2	LDPE-3
M_n (g/mol)	13095	12637	12768
M_w (g/mol)	80804	79090	79498
PDI	6.17	6.26	6.23

图3为三种LDPE基料的红外光谱图,从LDPE-1到LDPE-3,可以观察到908 cm⁻¹处VDB的吸收峰强度显著减弱,表明催化加氢反应主要发生在聚乙烯分子链中的VDB位置。为了补偿样品薄膜厚度的差异,采用与-CH₂-基团相关的2019 cm⁻¹吸收峰作为内标进行归一化处理^[18],以908 cm⁻¹峰强度与2019 cm⁻¹峰面积比值来表征VDB相对含量(表3)。结果表明,LDPE-1(VDB相对含量为0.026)经过加氢反应后,LDPE-2、LDPE-3中VDB相对含量分别降低至0.021、0.007。

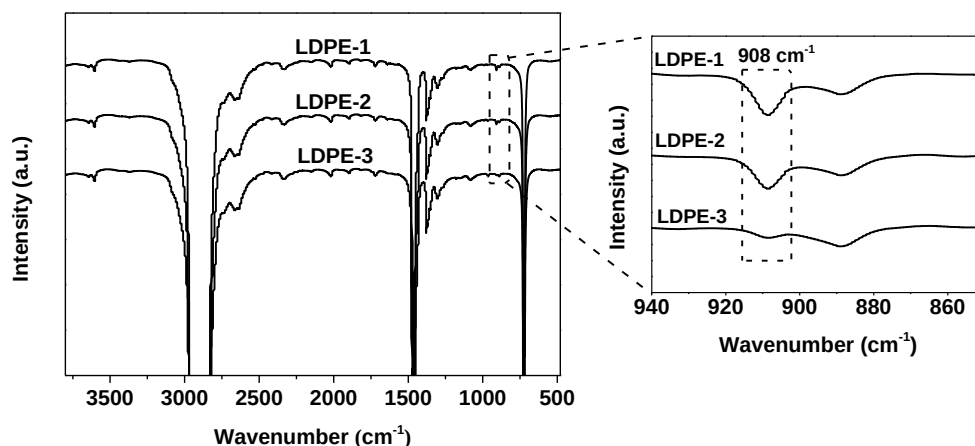


图3 三种LDPE基料红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of three LDPE samples

为进一步定量分析VDB的绝对含量,对LDPE进行了核磁共振氢谱(^1H -NMR)表征,结果如图4所示。谱图中化学位移5.6 ppm处的信号峰归属于乙烯基结构中 $=\text{CH}$ -质子。将化学位移0.5~2.0 ppm范围内所有信号峰的积分总面积设定为基准(2000个质子),以此换算每1000个碳原子(/1000C)所含的结构单元数,然后通过计算5.6 ppm处特征峰的积分面积,即可定量获得每1000个碳原子中VDB的数量(/1000C)^[16]。表3的结果显示,从LDPE-1到LDPE-3,其分子链中的VDB含量从0.28/1000C梯度下降,LDPE-2、LDPE-3中VDB含量分别为0.15/1000C、0.05/1000C,并且支化度差异不大。需要说明的是,表3中红外与核磁两种方法的VDB定量结

果存在差异,这主要源于二者检测原理的根本不同。红外光谱法以 908 cm^{-1} 处特征吸收峰强度为定量依据,易受邻近峰重叠、基线漂移及样品形态等非目标因素干扰,其结果更适用于半定量比较;而 ^1H -NMR法基于氢核共振信号面积与原子数目严格成正比的物理规律,信号归属明确,能够直接反映分子链中乙烯基的真实含量,不受其他基团吸收干扰。因此,本研究采用 ^1H -NMR法作为主要定量依据,红外法结果则用于辅助验证不同样品间的相对趋势。综上,本研究成功制备出了三种在支化结构、分子量及其分布等关键结构参数上保持相近,而VDB含量形成梯度差异(高、中、低)的LDPE基料。

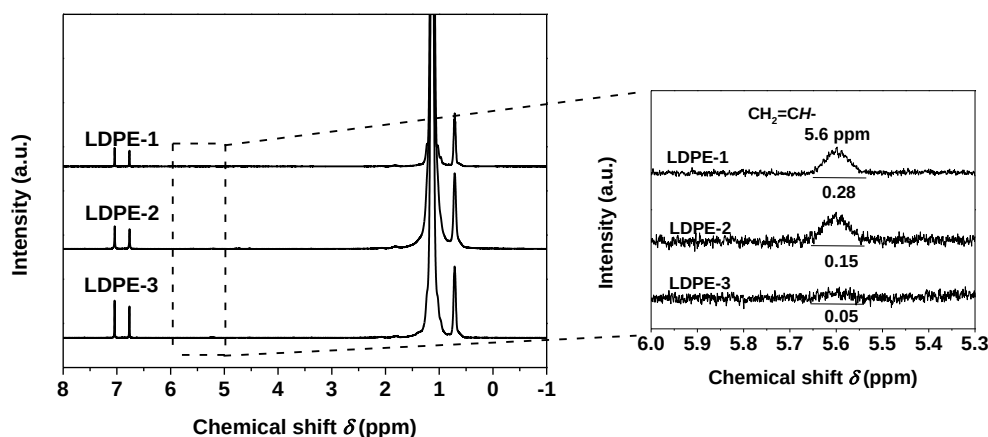


图4 三种LDPE基料核磁氢谱

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of three LDPE samples

表3 三种LDPE基料的VDB含量和支化度

Table 3 Vinyl double bond content and branching degree of three LDPE samples

样品	LDPE-1	LDPE-2	LDPE-3
VDB相对含量 (FTIR)	0.026	0.021	0.007
VDB含量 (/1000C, ^1H -NMR)	0.28	0.15	0.05
支化度 (/1000C, ^1H -NMR)	23.0	23.5	22.8

3.2 不同VDB含量LDPE交联特性

3.2.1 LDPE交联反应过程 图5(a)为三种LDPE绝缘料在交联过程中扭矩随时间变化曲线,即硫化反应曲线。三种LDPE绝缘料的硫化反应曲线呈现相似的典型特征:物料加入后扭矩值瞬间达到最高值,然后物料在高温下逐渐熔融,扭矩也随之降低,完全熔融后达到扭矩最低值;随后LDPE发生交联反应,分子链之间逐渐形成三维网络结构,体系扭

矩持续提高;最终,当交联反应趋于完全时,扭矩达到并维持在一个稳定的平衡值。

图5(b)~(c)分别为三种LDPE绝缘料焦烧时间 t_{10} 、硫化时间 t_{90} 以及硫化速率指数 CRI 。结果显示,相同DCP含量下,随着LDPE中VDB含量的降低,焦烧时间 t_{10} 和硫化时间 t_{90} 均相应延长;同时,硫化速率指数 CRI 从 0.57 s^{-1} 降低至 0.39 s^{-1} ,降低了32%。这表明VDB含量显著影响LDPE交联反应速率,高VDB含量能够缩短硫化时间 t_{90} ,从而有利于提高电缆的加工成型效率。然而,反应速率过快也伴随着工艺风险,如过短的焦烧时间会增加物料在混炼、挤出过程中发生早期交联的可能性,从而增加工艺控制难度,不利于电缆的安全生产。

3.2.2 XLPE交联度 为了研究VDB含量对XLPE交联度的影响,采用低场核磁交联密度仪对XLPE进行了交联密度测试。图6(a)为XLPE中氢质子的核磁信号衰减曲线,基于多指数拟合算法模型

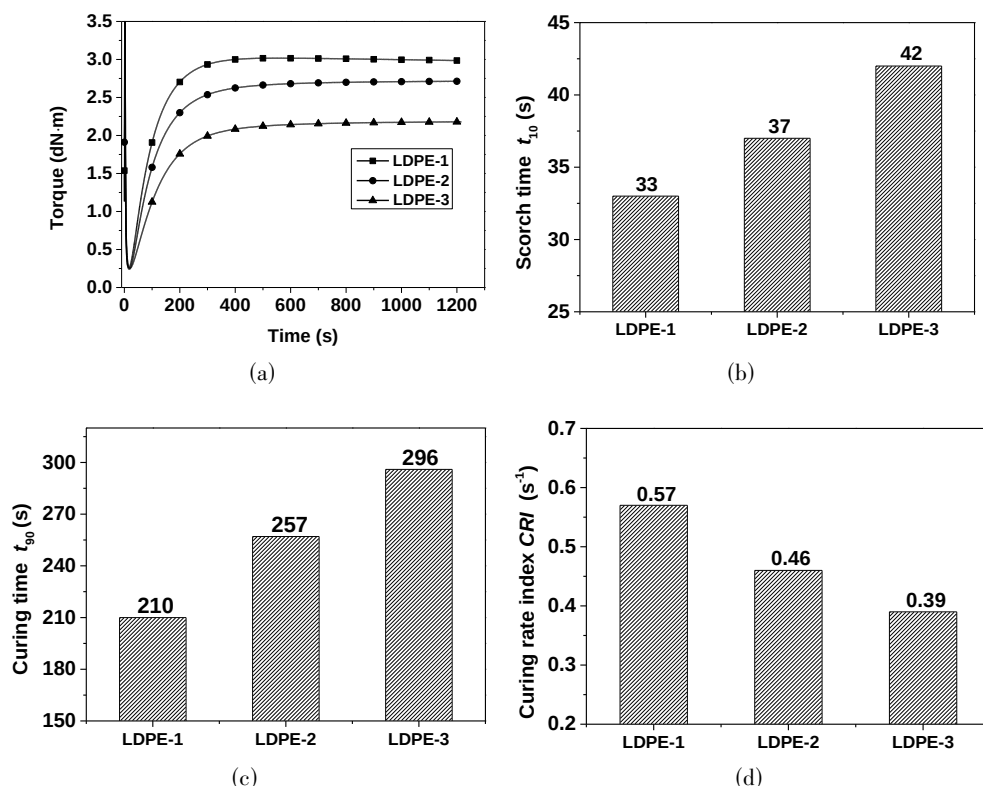


图5 三种LDPE样品(a)硫化曲线、(b)焦烧时间 t_{10} 、(c)硫化时间 t_{90} 以及(d)硫化速率指数 CRI

Fig. 5 (a) Curing curves, (b) scorch time t_{10} , (c) curing time t_{90} , and (d) CRI of three LDPE samples

(Weibull and bi-exponential 模型), 获得对应的弛豫时间, 结果如图6(b)所示。根据预置算法模型将弛豫时间数据转化为交联密度值, 结果如图6(c)所示。分析表明, 随着LDPE基料中VDB含量增加, XLPE的特征弛豫时间逐渐缩短, 计算得到的交联密度则相应升高。进一步地, 通过溶剂法测试了XLPE的凝胶含量, 如图6(d)所示, XLPE-1、XLPE-2与XLPE-3的凝胶含量分别为92.6%、85.9%与79.6%。凝胶含量的变化趋势与交联密度结果一致, 均表明XLPE的交联度随LDPE中VDB含量提高而增加。这是因为交联过程中, VDB具有较高的化学反应活性, 更容易受到自由基攻击而发生加成反应。随着基料中VDB比例的增加, 可供反应的活性位点增多, 能形成更为致密的三维网络结构, 从而表现出更高的凝胶含量与交联密度。因此, 提高VDB含量有效地促进了聚乙烯交联网络形成。此外, 达到相同交联度时, 较高的VDB含量LDPE可相应减少DCP交联助剂的添加量, 从而能够减少因DCP分解而产生的极性小分子副产物(如苯乙酮、枯基醇、 α -甲基苯乙烯)^[33, 34], 这对电缆加工与性能提升具有重要实际意义, 如缩短脱气时间、减少空

间电荷积聚。

3.2.3 C-H键解离能分析 采用QM模拟, 计算了VDB对聚乙烯分子链中C-H键解离能的影响, 聚乙烯中相关结构能量如表4所示, 相应的C-H键解离位置如图7所示, 根据式(4)计算的C-H键解离能汇总于表5中。结果显示, 普通聚乙烯分子链中C-H键解离能为 $437.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在含有VDB的聚乙烯分子链中, 直接与双键相邻碳上的C-H键解离能降至 $371.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明VDB的存在可显著提高相邻碳上的C-H键反应活性。此外, 该活化效应具有明显的局域性: 仅直接相邻碳上的C-H键被显著弱化, 而相邻第二碳上的C-H键解离能($436.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)与普通聚乙烯相近。在自由基引发的交联反应中, 较低的C-H键解离能表明该键更容易断裂并生成链自由基, 从而增加反应活性, 加速交联网络形成。因此, VDB不仅可以直接作为加成反应的活性位点参与交联^[17], 还能通过局部降低相邻C-H键的解离能, 协同增强聚乙烯在自由基反应中的整体交联活性。综上, 在聚乙烯分子结构中引入乙烯基双键结构, 可有效提高其交联效率。

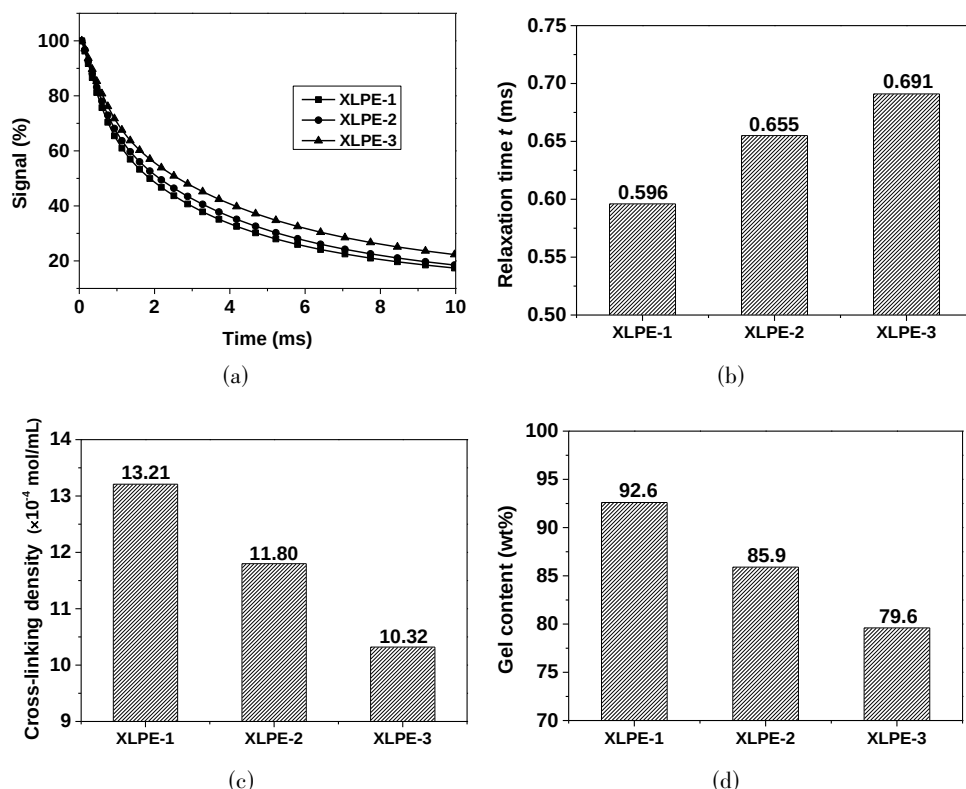


图6 XLPE的(a)核磁信号衰减曲线、(b)弛豫时间、(c)交联密度以及(d)凝胶含量

Fig. 6 (a) Nuclear magnetic resonance signal attenuation curve, (b) relaxation time t , (c) cross-linking density, and (d) gel content of XLPE

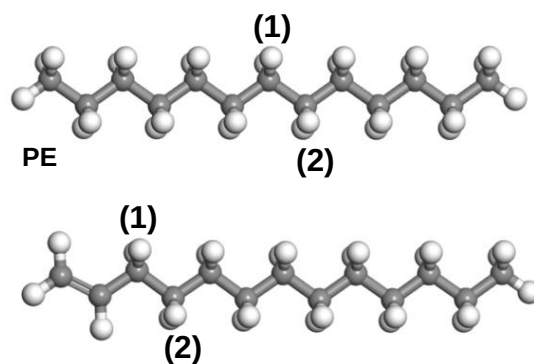
表4 聚乙烯中相关结构能量汇总

Table 4 Energy values of relevant structures in polyethylene

Structure	E (Hartree)
H•	-0.496380
PE	-511.7558684
PE(1)•	-511.0934057
PE(2)•	-511.0930541
VDB-PE	-510.5274151
VDB-PE(1)•	-509.8895596
VDB-PE(2)•	-509.8648724

3.3 LDPE及XLPE结晶性能

图8(a)和(b)分别为交联前后LDPE降温结晶与二次升温熔融的DSC曲线,相应的结晶性能参数汇总于表6中。可以看到,不同VDB含量的LDPE结晶温度 T_c 、熔融温度 T_m 以及结晶度 X_c 差异不大,表明VDB含量的变化对LDPE的结晶行为无明显影响。而XLPE的 T_c 、 T_m 以及 X_c 均低于LDPE,并且随着交联度的增加,降低程度越明显。这是因为在XLPE中,分子链之间通过共价键形成三维网络结构,显著抑制了链段的运动。在结晶过程中,链段



VDB-PE

VDB: Vinyl Double Bond

图7 聚乙烯中C-H键解离位置(灰色球和白色球分别表示C原子和氢原子)

Fig. 7 C-H bond dissociation sites in polyethylene (gray and white spheres represent carbon and hydrogen atoms, respectively)

需进行协同运动与规整排列以形成稳定晶核并实现晶体生长,而交联网络的存在严重阻碍了这一过程,导致晶核形成速率降低、晶体生长空间受限,最终形成片晶厚度较薄、晶界缺陷较多的不完善晶体

表5 聚乙烯中C-H键解离能

Table 5 BDE values of C-H bond in polyethylene

解离位置	BDE (Hartree)	BDE (kJ·mol ⁻¹)
PE(1)	0.1660827	436.3
PE(2)	0.1664343	437.3
VDB-PE(1)	0.1414755	371.7
VDB-PE(2)	0.1660302	436.2

结构^[35,36]。因此,随着交联度增大,其对链段运动的抑制与对晶体完善的阻碍作用越强,使XLPE的 T_c 、 T_m 以及 X_c 降幅更为显著。

表6 LDPE及XLPE结晶性能参数

Table 6 Crystallization parameters for LDPE and XLPE

Sample	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
LDPE-1	98.3	111.6	111.8	38.1
LDPE-2	97.3	110.1	109.9	37.4
LDPE-3	97.1	110.3	111.8	38.1
XLPE-1	90.8	103.5	90.6	30.9
XLPE-2	91.8	105.4	96.8	33.0
XLPE-3	93.6	106.9	102.3	34.8

4 结论

本文通过催化加氢反应制备了VDB含量单变量梯度变化的三种LDPE基料,并系统研究了VDB含量对LDPE交联特性的影响规律。得到的主要结论如下:

(1)在相同条件下,高VDB含量的LDPE表现出更快的交联反应速率,并且最终形成的三维网络具有更高的交联密度,表明VDB有效促进了LDPE的

交联过程,提高了DCP的交联效率。

(2)量子力学(QM)模拟计算结果表明,VDB结构能够明显降低聚乙烯分子链中的C-H键解离能,使得在交联反应中更容易产生自由基,从而有效提升了交联反应活性。

(3)受交联网络对分子链运动与有序排列的抑制作用,XLPE结晶温度、熔融温度、结晶度均较LDPE有所降低,且下降幅度随交联度的提高而增大。

综上,VDB作为关键分子结构参数,对LDPE的交联动力学及最终网络结构具有显著的调控作用。本研究结果为高压电缆用LDPE的分子结构设计与交联性能优化提供了重要理论依据。

符号说明

- BDE ——键解离能, kJ/mol
 CRI ——硫化速率指数, s⁻¹
 G_c ——凝胶含量, %
 M_n ——数均分子量, g/mol
 M_w ——重均分子量, g/mol
 PDI ——分子量分布
 t_{10} ——焦烧时间, s
 t_{90} ——硫化时间, s
 T_c ——结晶温度, °C
 T_m ——熔融温度, °C
 X_c ——结晶度, %
VDB——乙烯基双键
 ΔH_m ——熔融焓, J/g

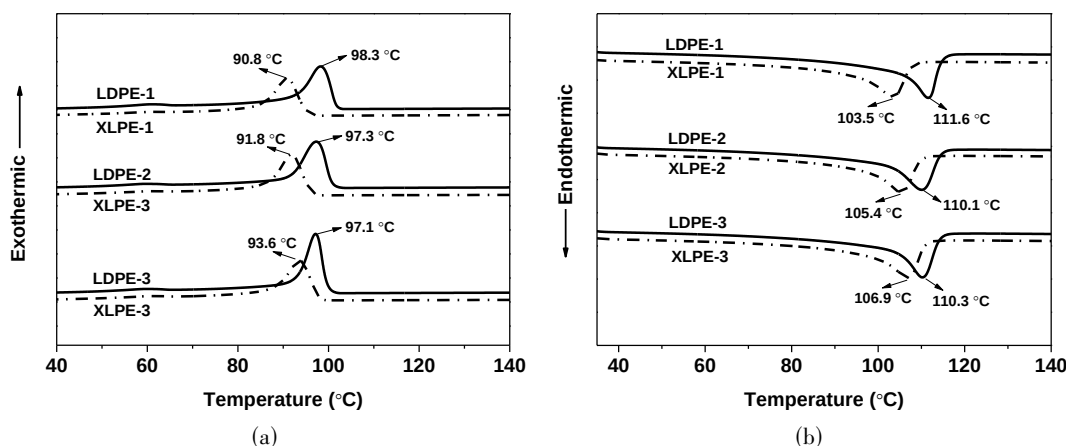


图8 LDPE以及XLPE(a)降温结晶DSC曲线和(b)二次升温熔融DSC曲线

Fig. 8 (a) Cooling crystallization DSC curves and (b) second heating melting DSC curves of LDPE and XLPE

参考文献

- [1] JIANG L, WANG S, YANG L, et al. The Influence of Short Chain Branch on the Crystal Characteristics and Breakdown Strength of Low-Density Polyethylene [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, **28**(4): 1181–8.
- Jiang L H, Wang S H, Yang L Q, et al. The influence of short chain branch on the crystal characteristics and breakdown strength of low-density polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, **28**(4): 1181–1188. [LinkOut]
- [2] HANLEY T L, BURFORD R P, FLEMING R J, et al. A general review of polymeric insulation for use in HVDC cables [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2003, **19**(1): 13–24.
- Hanley T L, Burford R P, Fleming R J, et al. A general review of polymeric insulation for use in HVDC cables[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2003, **19**(1): 13–24.[LinkOut]
- [3] LI J, SI Z, SHANG K, et al. Kinetic and chemorheological evaluation on the crosslinking process of peroxide-initiated low-density polyethylene [J]. Polymer, 2023, **266**: 125627.
- 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.[LinkOut]
- [4] YAN Z, YANG K, ZHANG Y, et al. Crosslinking dependence of trap distribution and breakdown performance of crosslinked polyethylene [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, **30**(23): 20605–13.
- Yan Z M, Yang K, Zhang Y Y, et al. Crosslinking dependence of trap distribution and breakdown performance of crosslinked polyethylene[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, **30**(23): 20605–20613.[LinkOut]
- [5] 赵健康, 李维康, 张荣, 等. 超高压交联聚乙烯绝缘材料关键技术及展望 [J]. 高电压技术, 2025, **51**(08): 3958–71.
- Zhao J K, Li W K, Zhang R, et al. Key Technology and prospects of ultra-high-voltage cross-linked polyethylene insulation materials [J]. High Voltage Engineering, 2025, **51**(08): 3958–71.
- 赵健康, 李维康, 张荣, 等. 超高压交联聚乙烯绝缘材料关键技术及展望[J]. 高电压技术, 2025, **51**(8): 3958–3971.
- Zhao J K, Li W K, Zhang R, et al. Key technology and prospects of ultra-high-voltage cross-linked polyethylene insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2025, **51**(8): 3958–3971.[万方]
- [6] 尹克岩. 高压直流海缆绝缘材料交联和绝缘性能的提升研究 [J]. 绝缘材料, 2025, **58**(11): 49–57.
- YIN K Y. Study on cross-linking and insulating performance improvement of insulating materials for HVDC submarine cables [J]. Insulating Materials, 2025, **58**(11): 49–57.
- 尹克岩. 高压直流海缆绝缘材料交联和绝缘性能的提升研究 [J]. 绝缘材料, 2025, **58**(11): 49–57.
- Yin K Y. Study on cross-linking and insulating performance improvement of insulating materials for HVDC submarine cables [J]. Insulating Materials, 2025, **58**(11): 49–57.[知网中文][知网英文]
- [7] 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**(04): 35–41.
- Liu H, Wang S H, Zhang Y Y, et al. Effect of Hindered Phenol Antioxidants on Cross-linking Rheological Properties of Cross-linked Polyethylene Insulation Material [J]. Insulating Materials, 2022, **55**(04): 35–41.
- 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 H, Wang S H, Zhang Y Y, 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.[知网中文][知网英文]
- [8] WANG T-Y, MAO J, ZHANG B, et al. Polymeric insulating materials characteristics for high-voltage applications [J]. Nature Reviews Electrical Engineering, 2024, **1**(8): 516–28.
- Wang T Y, Mao J, Zhang B Y, et al. Polymeric insulating materials characteristics for high-voltage applications[J]. Nature Reviews Electrical Engineering, 2024, **1**(8): 516–528.[LinkOut]
- [9] 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**(04): 32–4.
- Wei F Q, Wang Z N, Xu H F, 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**(04): 32–4.
- 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 F Q, Wang Z N, Xu H F, 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.[维普]
- [10] 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): 4247–55.
- Li S T, Wang S H, Yang L Q, 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): 4247–55.
- 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): 4247–4255.
- Li S T, Wang S H, Yang L Q, 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): 4247–4255.[知网中文][知网英文]
- [11] 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**(07): 74–82.
- Li W K, Zhu W Q, Zhang C, et al. Structure and electrical properties of low density polyethylene for high voltage direct current cables [J]. Insulating Materials, 2020, **53**(07): 74–82.
- 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 W K, Zhu W Q, Zhang C, et al. Structure and electrical properties of low density polyethylene for high voltage direct current cables[J]. Insulating Materials, 2020, **53**(7): 74–82.[万方]
- [12] 李亚格, 李维康, 杨威, 等. 聚乙烯微观结构对电缆绝缘材料交联特性的影响机理 [J]. 高电压技术: 1–13.
- Li Y G, Li W K, Yang W, et al. The influence and mechanism of polyethylene microstructure on the crosslinking characteristics of cable insulation materials [J]. High Voltage Engineering: 1–13.
- 李亚格, 李维康, 杨威, 等. 聚乙烯微观结构对电缆绝缘材料交联特性的影响机理[J]. 高电压技术, 2026, **52**(2): 846–858.

- Li Y G, Li W K, Yang W, et al. Influence and mechanism of polyethylene microstructure on the crosslinking characteristics of cable insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2026, **52** (2): 846–858.[维普]
- [13] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene [J]. Polymer, 2003, **44**(11): 3395–405. 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. [LinkOut]
- [14] 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): 200–10. 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. [LinkOut]
- [15] 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**(06): 55–9. Ren D X, Sun X J, Li Y F. Influence of molecular structure on melt fluidity of XLPE [J]. CHINA SYNTHETIC RESIN AND PLASTICS, 2022, **39**(06): 55–9. 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 D X, Sun X J, Li Y F. Influence of molecular structure on melt fluidity of XLPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, **39** (6): 55–59.[知网中文][知网英文]
- [16] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. Characterisation and crosslinking properties of a poly(ethylene-co-divinylsiloxane) [J]. Polymer, 2004, **45**(14): 4845–55. Smedberg A, Hjertberg T, Gustafsson B. Characterisation and crosslinking properties of a poly(ethylene-co-divinylsiloxane)[J]. Polymer, 2004, **45**(14): 4845–4855.[LinkOut]
- [17] SMEDBERG A, HJERTBERG T H, GUSTAFSSON B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene [J]. Polymer, 1997, **38**(16): 4127–38. Smedberg A, Hjertberg T, Gustafsson B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene[J]. Polymer, 1997, **38** (16): 4127–4138.[LinkOut]
- [18] AIGBODION A I, RESSIA J A, CIOLINO A E, et al. Effect of the vinyl concentration on the structural and rheological characteristics of peroxide - modified high - density polyethylenes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, **115**(4): 1942–51. Aigbodion A I, Ressoa J A, Ciolino A E, et al. Effect of the vinyl concentration on the structural and rheological characteristics of peroxide-modified high-density polyethylenes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, **115**(4): 1942–1951.[LinkOut]
- [19] SMEDBERG A, HJERTBERG T, GUSTAFSSON B. The role of entanglements in network formation in unsaturated low density polyethylene [J]. Polymer, 2004, **45**(14): 4867–75. 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.[LinkOut]
- [20] BREMNER T, RUDIN A, HARIDOSS S. Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene [J]. Polymer Engineering & Science, 2004, **32**(14): 939–43. Bremner T, Rudin A, Haridoss S. Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene[J]. Polymer Engineering & Science, 1992, **32**(14): 939–943.[LinkOut]
- [21] MUHAMMAD D, ROHMAN F S, AHMAD Z, et al. Low-density polyethylene tubular reactor control using neural Wiener model predictive control [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, **16**(6). Muhammad D, Rohman F S, Ahmad Z, et al. Low-density polyethylene tubular reactor control using neural Wiener model predictive control[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, **16**(6): e2699.[LinkOut]
- [22] 从文杰, 黄嘉雯, 范小强, 等. 高压法 LDPE 管式反应器的结构优化方法[J]. 化工学报, 2024, **75**(10): 3557–3567. Cong W J, Huang J W, Fan X Q, et al. Structure optimization method for high-pressure LDPE tubular reactor[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(10): 3557–3567. 从文杰, 黄嘉雯, 范小强, 等. 高压法 LDPE 管式反应器的结构优化方法[J]. 化工学报, 2024, **75**(10): 3557–3567. Cong W J, Huang J W, Fan X Q, et al. Structure optimization method for high-pressure LDPE tubular reactor[J]. CIESC Journal, 2024, **75** (10): 3557–3567.[万方]
- [23] ZENTEL K M, ESELEM BUNGU P S, PASCH H, et al. Linking molecular structure to plant conditions: advanced analysis of a systematic set of mini-plant scale low density polyethylenes [J]. Polymer Chemistry, 2021, **12**(20): 3026–41. Zentel K M, Eselem Bungu P S, Pasch H, et al. Linking molecular structure to plant conditions: advanced analysis of a systematic set of mini-plant scale low density polyethylenes[J]. Polymer Chemistry, 2021, **12**(20): 3026–3041.[LinkOut]
- [24] KIM D-M, BUSCH M, HOEFLSLOOT H C J, et al. Molecular weight distribution modeling in low-density polyethylene polymerization; impact of scission mechanisms in the case of CSTR [J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(3): 699–718. Kim D M, Busch M, Hoeflsloot H C J, et al. Molecular weight distribution modeling in low-density polyethylene polymerization; impact of scission mechanisms in the case of CSTR[J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(3): 699–718.[LinkOut]
- [25] NIU Y-H, LIANG W-B, ZHANG Y-L, et al. Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, **34**(9): 1117–28. Niu Y H, Liang W B, Zhang Y L, et al. Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, **34**(9): 1117–1128.[LinkOut]
- [26] LAZÁR M, RADO R, RYCHLÝ J. Crosslinking of polyolefins [J]. Advances in Polymer Science, 1990, **95**: 149–97. Lazár M, Rado R, Rychlý J. Crosslinking of polyolefins[C]// Polymer Physics. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990: 149–197. [LinkOut]
- [27] WANG X, WANG Y Z, YE X Z, et al. Study on Storage Activity of Cross-linkable Polyethylene material used for High Voltage Cables [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022: 1–. Wang X, Wang Y Z, Ye X Z, et al. Study on storage activity of

- cross-linkable polyethylene material used for high-voltage cables [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, **29**(2): 437–445.[LinkOut]
- [28] DU B X, LIU C, LI Z L, et al. Effects of Hindered Phenolic Antioxidants on Space Charge and Breakdown Properties of Polypropylene [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, **28**(1): 124–32.
- Du B X, Liu C, Li Z L, et al. Effects of hindered phenolic antioxidants on space charge and breakdown properties of polypropylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, **28**(1): 124–132.[LinkOut]
- [29] BAERENDS E J. Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" – Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev A 140 : 133–1138 [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2000, **103**(3): 265–9.
- Baerends E J. Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects"[M]//Theoretical Chemistry Accounts. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000: 265–269.[LinkOut]
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1998, **77**(18): 3865–8.
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, **77**(18): 3865–3868.[PubMed]
- [31] DELLEY, B. Ground-state enthalpies: evaluation of electronic structure approaches with emphasis on the density functional method [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2006, **110**(50): 13632–9.
- Delley B. Ground-state enthalpies: evaluation of electronic structure approaches with emphasis on the density functional method[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, **110**(50): 13632–13639.[LinkOut]
- [32] KAIQIANG L, WEI Z, XIUYING Z, et al. Effects of antioxidant functionalized silica on reinforcement and anti-aging for solution-polymerized styrene butadiene rubber: Experimental and molecular simulation study [J]. Materials & design, 2018, **154**: 312–25.
- Luo K Q, Zheng W, Zhao X Y, et al. Effects of antioxidant functionalized silica on reinforcement and anti-aging for solution-polymerized styrene butadiene rubber: Experimental and molecular simulation study[J]. Materials & Design, 2018, **154**: 312–325.[LinkOut]
- [33] 房晟辰, 王浩鸣, 陈磊, 等. DCP分解副产物对交/直流交联聚乙烯电缆绝缘介电性能的影响 [J]. 合成材料老化与应用, 2019, **48**(03): 16–9.
- Fang S C, Wang H M, Chen Lei, et al. Influence of crosslinking by-products on dielectric properties of AC/DC XLPE cable insulation [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, **48**(03): 16–9.
- 房晟辰, 王浩鸣, 陈磊, 等. DCP分解副产物对交/直流交联聚乙烯电缆绝缘介电性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2019, **48**(3): 16–19.
- Fang S C, Wang H M, Chen L, et al. Influence of crosslinking by-products on dielectric properties of AC/DC XLPE cable insulation [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, **48**(3): 16–19.[万方]
- [34] 王毅, 曲烽瑞, 李跃, 等. 交联副产物对交联聚乙烯电缆绝缘材料介电性能影响研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2024, **53**(01): 59–62.
- Wang Y, Qu F R, Li Y, et al. Effect of Crosslinked Byproducts on Dielectric Properties of Crosslinked Polyethylene Cable Insulation Materials [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2024, **53**(01): 59–62.
- 王毅, 曲烽瑞, 李跃, 等. 交联副产物对交联聚乙烯电缆绝缘材料介电性能影响研究[J]. 合成材料老化与应用, 2024, **53**(1): 59–62.
- Wang Y, Qu F R, Li Y, et al. Effect of crosslinked byproducts on dielectric properties of crosslinked polyethylene cable insulation materials[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2024, **53**(1): 59–62.[万方]
- [35] NILSSON S, HJERTBERG T, SMEDBERG A. Structural effects on thermal properties and morphology in XLPE [J]. European Polymer Journal, 2010, **46**(8): 1759–69.
- Nilsson S, Hjertberg T, Smedberg A. Structural effects on thermal properties and morphology in XLPE[J]. European Polymer Journal, 2010, **46**(8): 1759–1769.[LinkOut]
- [36] AHMED M, ZHONG L, LI F, et al. Improving the DC Dielectric Properties of XLPE with Appropriate Content of Dicumyl Peroxide for HVDC Cables Insulation [J]. Materials, 2022, **15**(17): 5857.
- Ahmed M, Zhong L S, Li F, et al. Improving the DC dielectric properties of XLPE with appropriate content of dicumyl peroxide for HVDC cables insulation[J]. Materials, 2022, **15**(17): 5857. [PubMed]