

· 研究论文 ·

聚乙烯熔融指数对其交联特性及相应交联聚乙烯的性能影响

张益程¹ 罗开强^{3*} 李晓佩² 戴熙瀛³ 张勇杰^{1*}

(大连工业大学¹ 纺织与材料工程学院² 大连工业大学实验仪器中心 大连 116034)

(³北京智慧能源研究院 北京 102200)

摘要: 低密度聚乙烯 (LDPE) 熔融指数 (MFI) 对其交联特性及相应交联聚乙烯 (XLPE) 性能影响显著。然而, 由于熔融指数单一变量梯度变化的 LDPE 难以获得, 文献中缺乏 LDPE 熔融指数对其交联特性及相应 XLPE 性能影响的直接证据。本研究基于 5 种 MFI 单一变量梯度变化的 LDPE, 制备出 LDPE/交联剂复配料, 并采用无转子硫化仪及平板硫化机将复配料交联得到 XLPE, 系统研究了 LDPE 交联特性及 XLPE 结构性能关系。结果表明: LDPE 熔融指数降低可延长焦烧时间 (t_{10}), 但对硫化时间 (t_{90}) 无明显影响。XLPE 交联度 (D_c) 及平均每条聚合物链中交联点数量 (γ) 均随 LDPE 熔融指数升高而单调下降。随着 XLPE 交联度升高, 其拉伸强度单调增加, 抗蠕变性能逐渐提升, 熔融温度呈上升趋势。本研究构建了“LDPE 熔融指数-XLPE 微观结构参数-XLPE 宏观性能指标”映射关系, 为合理设计 LDPE 熔融指数、提升 XLPE 综合性能提供了参考。

关键词: 低密度聚乙烯; 交联聚乙烯; 交联度; 熔融指数

Influence of the Melt Flow Index of Low-density Polyethylene on Its Crosslinking Characteristics and the Performance of Corresponding Crosslinked Polyethylene

ZHANG Yi-cheng¹, LUO Kai-qiang^{3*}, LI Xiao-pei², DAI Xi-ying³, ZHANG Yong-jie^{1*}

(¹School of Textile and Material Engineering, ²Instrumental Analysis Centre, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034)

(³Beijing Smart Energy Research Institute, Beijing 102200)

Abstract: The melt flow index (MFI) of low-density polyethylene (LDPE) significantly affects its crosslinking characteristics and the properties of crosslinked polyethylene (XLPE). However, owing to the difficulty in obtaining LDPE samples with gradient MFI values as the sole variable, the literature lacks direct evidence regarding the influence of the MFI of LDPE on its crosslinking characteristics and the performance of the resulting XLPE. Herein, based on five LDPE samples with gradient MFI values, a series of LDPE/crosslinking agent compounds were prepared and crosslinked to obtain XLPE using a rotorless rheometer and a flat-plate vulcanizing machine. The crosslinking characteristics of LDPE and the structure-property relationships of the resulting XLPE were systematically investigated. The results indicated that lowering the MFI of LDPE would lead to an extended scorch time (t_{10}), while showing no significant effect on the curing time (t_{90}). Both the crosslinking degree (D_c) and the average number of crosslinking points per polymer chain (γ) in XLPE monotonically decreased as the MFI of LDPE increased. Mechanical property tests showed that both the tensile strength of XLPE and the resistance to

2026-02-04 收稿, 2026-04-09 录用

基金项目: 国家电网有限公司科技项目资助(项目号 5500-202499387A-3-3-ZH)

* 通信联系人: 罗开强, E-mail: luokaiqiang@bise.hrl.ac.cn; 张勇杰, E-mail: yjzhang@dlpu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.061

creep monotonically enhanced with an increase in the D_c of XLPE. Meanwhile, the melting temperature of XLPE decreases with a reduction in the degree of crosslinking. This study established a mapping relationship among the MFI of LDPE, the microstructural parameters of XLPE, and the macroscopic performance of XLPE, providing a reference for rationally designing the MFI of LDPE and enhancing the comprehensive performance of XLPE.

Keywords: Low-density polyethylene; Crosslinked polyethylene; Crosslinking degree; Melt flow index

引用:张益程,罗开强,李晓佩,戴熙瀛,张勇杰. 聚乙烯熔融指数对其交联特性及相应交联聚乙烯的性能影响. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.061

Citation: Zhang, Y. C.; Luo, K. Q.; Li, X. P.; Dai, X. Y.; Zhang, Y. J. Influence of the melt flow index of low-density polyethylene on its crosslinking characteristics and the performance of corresponding crosslinked polyethylene. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.061

交联聚乙烯(XLPE)凭借其优异的热机械性能、高绝缘介电强度等综合性能,成为高压超高压电缆绝缘层关键材料^[1,2]。交联聚乙烯(XLPE)约占聚乙烯(PE)市场总量的5%~10%,年产值约100亿美元^[3]。XLPE由过氧化物交联、辐照交联和硅烷交联等方法制备(图1)。过氧化物交联产物XLPE纯净度高、适用于大厚度电缆制造,是超高压电缆主要交联方法。其基本过程是:过氧化物受热分解形成自由基,夺取聚乙烯主链上的氢,形成大分子自由基,进而偶联形成具有三维网状结构的XLPE^[4,5]。这种结构赋予了XLPE电缆材料优异的耐热性、机械强度及电气性能^[6-8]。

低密度聚乙烯(LDPE)是超高压电缆绝缘料核心原料,超高压电缆生产过程包含挤出成型、高温交联、脱气等多个环节,为实现大厚度超高压电缆高质量、高效率生产及服役超高压电缆长时间可靠稳定运行,超高压电缆基料需具备优异的交联特性、加工流变性能、力学性能及电学性能。其中,交联特性是LDPE的核心性能指标,LDPE交联特性对绝缘料配方设计、电缆挤出及脱气工艺参数设置有直接影响。LDPE熔融指数(MFI)是影

响其交联特性及相应XLPE性能的关键因素。熔融指数作为量化LDPE分子量大小的指标,直接反映了LDPE分子链的缠结程度和流动性^[9-12]。LDPE熔融指数对XLPE交联结构的影响已经引起了学术界及工业界的广泛关注。Andersson等^[13]研究了熔融指数(A: 4.7 g/10min; B: 0.9 g/10min; C: 0.3 g/10min; D: 0.1 g/10min; E: 1.8 g/10min; F: 0.3 g/10min)对低密度聚乙烯(LDPE)交联行为的影响。研究发现,在过氧化二异丙苯(DCP)浓度为2 wt%时,随着熔融指数的升高,形成交联产物的交联度总体呈下降趋势。这表明,LDPE熔融指数对交联网络结构的形成具有显著影响。Chen等^[14]研究了MDPE (0.55 g/10min)、LLDPE (2.0 g/10min)、HDPE 8007 (7.5 g/10min)、HDPE 8920 (20 g/10min) 4种不同熔融指数的聚乙烯(PE)树脂的交联行为。研究发现,随着PE树脂熔融指数的降低,更易形成高度交联的网状结构,交联产物的交联度升高;此外,熔融指数较高的PE树脂在交联过程中表现出较低的储能模量,其流动性更好,加工性能更优。Lazár等^[15]以3种不同熔融指数的LDPE为研究对象,研究基料熔融指数对交联效率的影

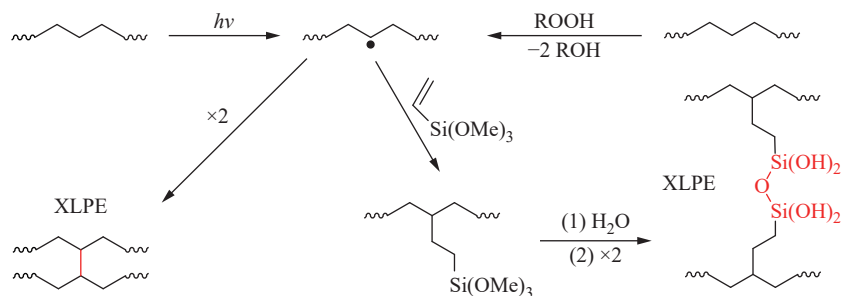


图1 传统交联聚乙烯(XLPE)的3种工业路径对比

Figure 1 Comparison of three industrial pathways for conventional cross-linked polyethylene (XLPE)

响; LDPE-A、LDPE-B、LDPE-C 熔融指数分别是 0.32 g/10min、1.9 g/10min、4.1 g/10min。结果表明: 平均每条 XLPE 链中的交联点随 LDPE 熔融指数的升高而降低, 依次为: 12.8、9.0、7.8。这表明, LDPE 熔融指数可以影响自由基的扩散与复合速率, 进而改变交联效率, 且熔融指数越低, 交联网络形成所需的自由基浓度越低, 交联效率相对更高。以上工作, 加深了人们对聚乙烯熔融指数影响其交联特性的认识, 为电缆用 LDPE 熔融指数的合理设计提供了重要参考。然而, 由于乙烯高温高压自由基聚合反应条件苛刻、聚合过程复杂, 获得熔融指数单一变量梯度变化的 LDPE 极为困难^[16-18]。受限于研究对象, 前期 LDPE 交联特性研究中, 学者选用的 LDPE 在支化度、双键含量、分子量及熔融指数等多个结构性能指标方面存在差异, 无法将观察到的交联特性差异直接归因于熔融指数(或分子量)的变化。因此, 文献中缺乏熔融指数单一变量梯度变化的 LDPE 交联特性研究及相应 XLPE 微观结构及宏观性能研究的直接证据。因此, 研究单一变量梯度变化的 LDPE 熔融指数对其交联特性的影响及相应 XLPE 结构性能关系具有重要的学术及工业价值。

与以往研究不同, 本研究采用支化度、双键含量及分子量分布基本一致, 仅熔融指数单一变量梯度变化的 LDPE 基料, 采用无转子硫化仪和平板硫化机 2 种方法制备 XLPE, 综合运用拉伸性能测试、蠕变性能测试、热性能测试等表征手段, 系统研究熔融指数对 LDPE 交联过程及 XLPE 微观结构与宏观性能的影响, 旨在为优化 XLPE 材料制备工艺、提升电缆绝缘材料性能提供理论依据和实践指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

低密度聚乙烯(LDPE): 5 种不同的 LDPE 基料分别记为 L1、L2、L3、L4、L5; 标准条件(GB/T 3682.1—2018)下, L1~L5 熔融指数(MFI)数据依次为: 0.91、1.10、1.43、1.72、2.04 g/10min。过氧化二异丙苯(DCP), AR, 99%, 山东西亚化学股份有限公司; 二甲苯, AR, 99%, 天津科密欧试剂有限公司。熔体流动速率测定机, FBS-400BT, 长春智能设备有限公司; 转矩流变仪, RTOI-06/02 型, 广州普同有限公司; 无转子硫化仪, MDR S5 型,

上海诺甲仪器仪表有限公司; 平板硫化机, QLB-50D/Q 型, 苏州橡塑机械设备有限公司; 万能材料试验机, AGS-X10KN 型, 日本岛津; 动态热机械分析仪, Q800 型; 示差扫描量热仪: Q200 型, 均为美国 TA 仪器公司。

1.2 交联聚乙烯(XLPE)的制备方案

1.2.1 复配料制备

采用转矩流变仪, 将 LDPE 在 110 °C 熔融 3 min; 随后, 于 1 min 内缓慢加入 DCP, 继续混合 3 min, 取出样品, 得到基料/交联剂复配料, 依次记为 x1、x2、x3、x4、x5。

1.2.2 方案 A: 无转子硫化仪制备 XLPE

将 4 g 基料/交联剂复配料加入无转子硫化仪中, 180 °C 条件下反应 20 min, 制备得到 XLPE 样品 X1-A、X2-A、X3-A、X4-A、X5-A。

1.2.3 方案 B: 平板硫化机制备 XLPE

将 15 g 基料/交联剂复配料加入平板硫化机模具中, 200 °C 下进行热压交联, 预热 5 min, 10 MPa 压力下热压 20 min(以确保充分交联), 制备得到 XLPE 样品 X1-B、X2-B、X3-B、X4-B、X5-B。

1.3 表征方法

1.3.1 溶胀法测试

将约 0.1 g 样品, 浸入 130 °C 的 100 mL 二甲苯中 12 h; 将未溶解样品放在 50 °C 的真空烘箱中干燥直至达到恒重, 记录溶胀前后的重量, 计算凝胶分数。

1.3.2 拉伸性能测试

按照 GB/T1040.2—2022《塑料拉伸性能的测定第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的实验条件》进行测试, 样条尺寸为 2 mm × 1 mm × 20 mm、拉伸速率为 20 mm/min。

1.3.3 蠕变测试

样条尺寸 30 mm × 6 mm × 1 mm, 施加 0.05 MPa 的拉力, 保持拉伸状态 30 min, 随后恢复 30 min。

1.3.4 示差扫描量热法(DSC)测试

称取 5~10 mg 样品, 在 50 mL/min 氮气流速下, 以 20 °C/min 速率从 0 °C 升温至 200 °C 并恒温 3 min, 以消除热历史; 随后以 10 °C/min 速率降温至 0 °C, 最后以 10 °C/min 速率升温至 200 °C。

2 结果与讨论

2.1 LDPE 交联特性

凝胶渗透色谱及核磁氢谱数据显示, 所选用

的不同LDPE基料的支化度、双键含量及分子量分布基本一致,分子量(熔融指数)呈单调梯度变化,且熔融指数随分子量降低而单调升高(因合作方保密要求,除熔融指数外相关数据未予展示)。同时,不同LDPE分子量相对偏差较小,而熔融指数差异明显(0.91~2.04 g/10min)。因此,为了体现不同LDPE之间的显著差异,研究了聚乙烯熔融指数(而非分子量)对其交联特性及相应交联聚乙烯的性能影响。需要强调的是,不同LDPE交联特性差异及相应交联聚乙烯性能差异本质上是由LDPE分子量变化引起的。

2.1.1 无转子硫化仪法交联过程研究

为了揭示基料LDPE交联特性随其熔融指数的变化规律,采用无转子硫化仪研究了不同LDPE复配料x1~x5的交联过程(表1)。如图2(a)和2(b)所示,焦烧时间(t_{10})随LDPE熔融指数升高单调增加,而硫化时间(t_{90})与LDPE熔融指数无明显依赖关系。其原因在于,提高LDPE熔融指数,则LDPE链缠结密度下降,熔体流动性增强,延迟了交联网络的形成,从而表现为 t_{10} 延长^[19-21]。因此,提高LDPE熔融指数,可延长焦烧时间且不显著提高硫化时间,为LDPE复配料提供了安全加工窗口(避免早期焦烧),同时保证LDPE复配料较高的硫化效率^[22,23]。

表1 LDPE熔融指数及其交联特性数据

Table 1 LDPE melt index and its crosslinking characteristics data

Sample	t_{10} (s)	t_{90} (s)	Gel mass fraction (%)	ω_s^a (%)	γ^b
X1-A	41.7	293.3	85.8	14.2	1.93
X2-A	43.8	276.0	82.9	17.1	1.71
X3-A	44.5	287.2	81.9	18.1	1.64
X4-A	46.0	284.8	80.7	19.3	1.58
X5-A	48.3	292.9	76.9	23.1	1.40
X1-B	-	-	83.7	16.3	1.76
X2-B	-	-	80.9	19.1	1.59
X3-B	-	-	78.8	21.2	1.48
X4-B	-	-	77.2	22.8	1.42
X5-B	-	-	72.3	27.7	1.24

^a ω_s : weight percentage of soluble matter in XLPE; ^b γ : average number of crosslinking points per polymer chain.

为了掌握LDPE熔融指数对交联聚乙烯(X1-A~X5-A)交联度及平均每条聚合物链中交联点数量(γ)的影响规律,采用溶胀法测定了XLPE的凝胶分数,表征了XLPE交联度,并根据式(1)计算了 γ ^[15]。

$$\gamma = (\omega_s + \omega_s^{0.5})^{-1} \quad (1)$$

式中, γ 为平均每条聚合物链中交联点, ω_s 为XLPE中可溶物质量分数(表1)。

如图2(c)所示,XLPE的交联度随LDPE熔融指数的升高由85.8%递减至76.9%;平均每条聚合物链中交联点由1.93单调递减至1.40,这表明XLPE形成了稳定的交联结构,且LDPE熔融指数的升高降低了XLPE的交联度和耐溶剂性。XLPE交联度随LDPE熔融指数升高而下降可归结为以下两点原因:第一,随着LDPE熔融指数升高,分子链自由链端密度升高,导致交联反应中“无效末端”增多,自由基更易在链端附近终止或形成悬挂链,难以有效参与主链间的偶联反应,进一步降低了聚合物分子链经过化学交联形成网状结构的概率;第二,随着LDPE熔融指数升高,LDPE链长降低、缠结密度下降,化学交联过程中,因化学交联形成的“受限”物理交联点(缠结)概率随之降低,进一步削弱了XLPE的交联网络结构,导致整体交联度降低^[24]。

2.1.2 平板硫化机法交联过程研究

以上研究表明,XLPE交联度及平均每条聚合物链中交联点数量(γ)随LDPE熔融指数的减小而增大。为了进一步证实该规律,采用平板硫化机制备的交联聚乙烯(X1-B、X2-B、X3-B、X4-B、X5-B),溶胀法测定了X1-B~X5-B的凝胶率,进而表征其交联度,并根据交联度计算 γ 。如表1及图2(d)所示,X1-B~X5-B的交联度随熔融指数的升高由83.7%单调递减至72.3%;平均每条聚合物链中交联点由1.76单调递减至1.24,该趋势与无转子硫化仪制备XLPE获得的数据规律类似。这证明了XLPE交联度及平均每条聚合物链中交联点随LDPE熔融指数的减小而增大的规律,其原因与无转子硫化仪制备XLPE相同。

2.2 XLPE结构性能构效关系

2.1小节中,获得了一系列交联度梯度变化的XLPE,本小节研究该系列XLPE的力学性能、蠕变性能及热性能,以建立XLPE宏观性能与交联度构效关系。平板硫化机制备足量XLPE样品(方案B),适用于开展XLPE宏观性能研究;因此,后续实验选定该方案制得的样品(X1-B、X2-B、X3-B、X4-B、X5-B)作为研究对象。

2.2.1 拉伸力学性能

为了揭示LDPE及XLPE拉伸力学性能构效

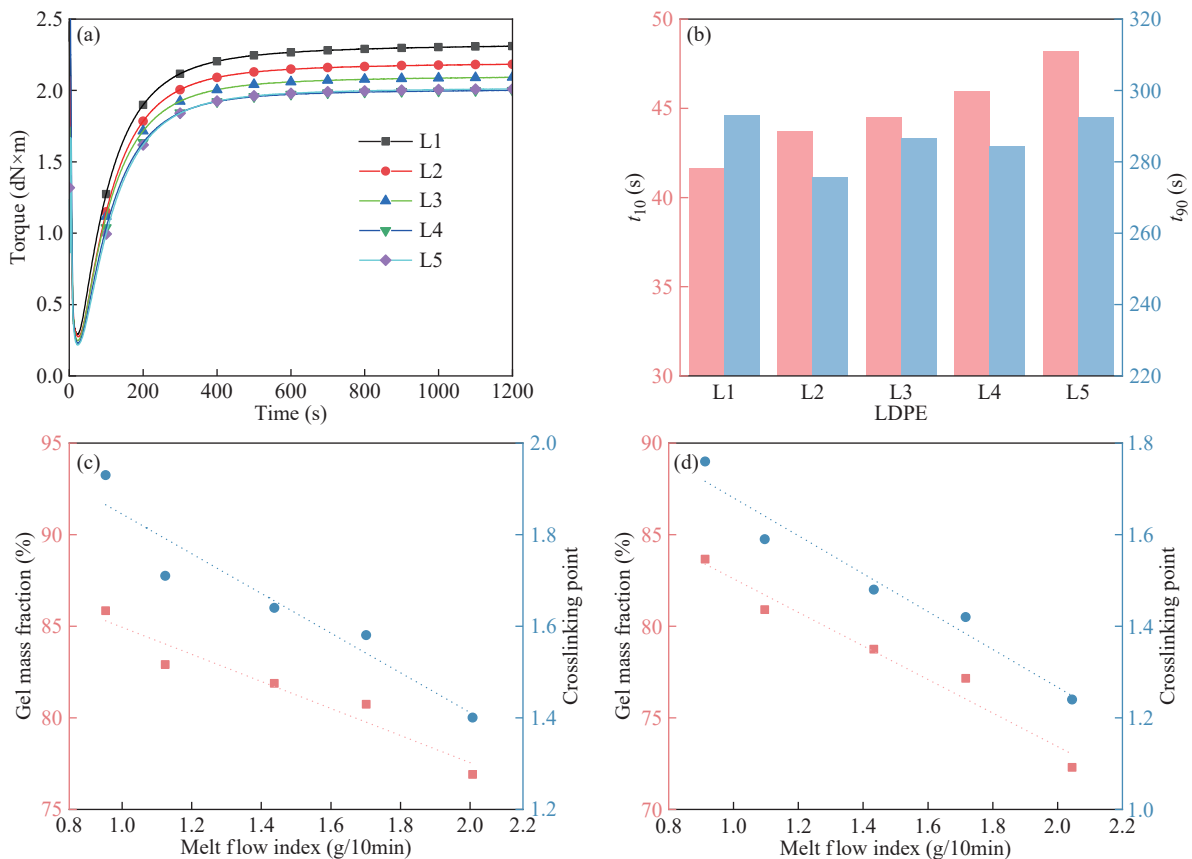


图2 (a)无转子硫化仪扭矩随时间变化曲线;(b)交联过程中不同熔融指数LDPE焦烧时间与硫化时间(无转子硫化仪);(c) XLPE交联度及平均每条聚合物链中交联点随熔融指数曲线(无转子硫化仪);(d) XLPE交联度及平均每条聚合物链中交联点随熔融指数曲线(平板硫化机)

Figure 2 (a) Torque-time curve of the rotorless rheometer; (b) Crosslinking process with different melt indices: LDPE scorch time versus vulcanization time (rotorless rheometer); (c) XLPE crosslinking degree and average crosslinking points per polymer chain versus melt index (rotorless rheometer); (d) XLPE crosslinking degree and average crosslinking points per polymer chain versus melt index (flat vulcanizer)

关系,采用万能材料实验机对L1~L5及X1-B~X5-B样品的拉伸力学性能进行了系统研究。如表2所示,基料L1~L5拉伸强度由19.8 MPa依次降低为14.4 MPa,这说明基料拉伸强度随其熔融指数升高而降低(图3c)。这是因为,LDPE熔融指数越高,分子量越小,分子链缠结更少,其拉伸强度下降。同时,L1~L5断裂伸长率随MFI变化趋势不明显,说明断裂伸长率影响因素较为复杂。X1-B~X5-B拉伸强度由23.3 MPa依次降低至19.9 MPa,这说明随着LDPE熔融指数提高,XLPE交联度下降,拉伸强度下降(图3d)。其原因可以归结为以下两点:一方面,随着LDPE熔融指数升高,基体树脂LDPE拉伸强度下降,进一步导致相应XLPE拉伸强度下降;另一方面,交联度越大,则化学交联点越多,三维网络结构越多,直接承载和传递的应力越强,在宏观上表现为拉

表2 LDPE及XLPE力学性能测试数据(平板硫化机热压交联)

Table 2 Mechanical property test data of LDPE and XLPE (XLPE prepared by flat-plate vulcanization)

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
L1	19.8±1.9	905±44
L2	18.2±1.3	965±55
L3	16.9±1.1	822±68
L4	16.4±1.3	932±29
L5	14.4±1.4	809±81
X1-B	23.3±1.7	1133±60
X2-B	22.4±1.3	1032±65
X3-B	21.6±0.9	1009±52
X4-B	20.9±0.7	900±101
X5-B	19.9±1.2	1106±41

伸强度升高^[25]。总之,XLPE的拉伸强度是基体树脂本征力学性能与交联网络结构协同作用的

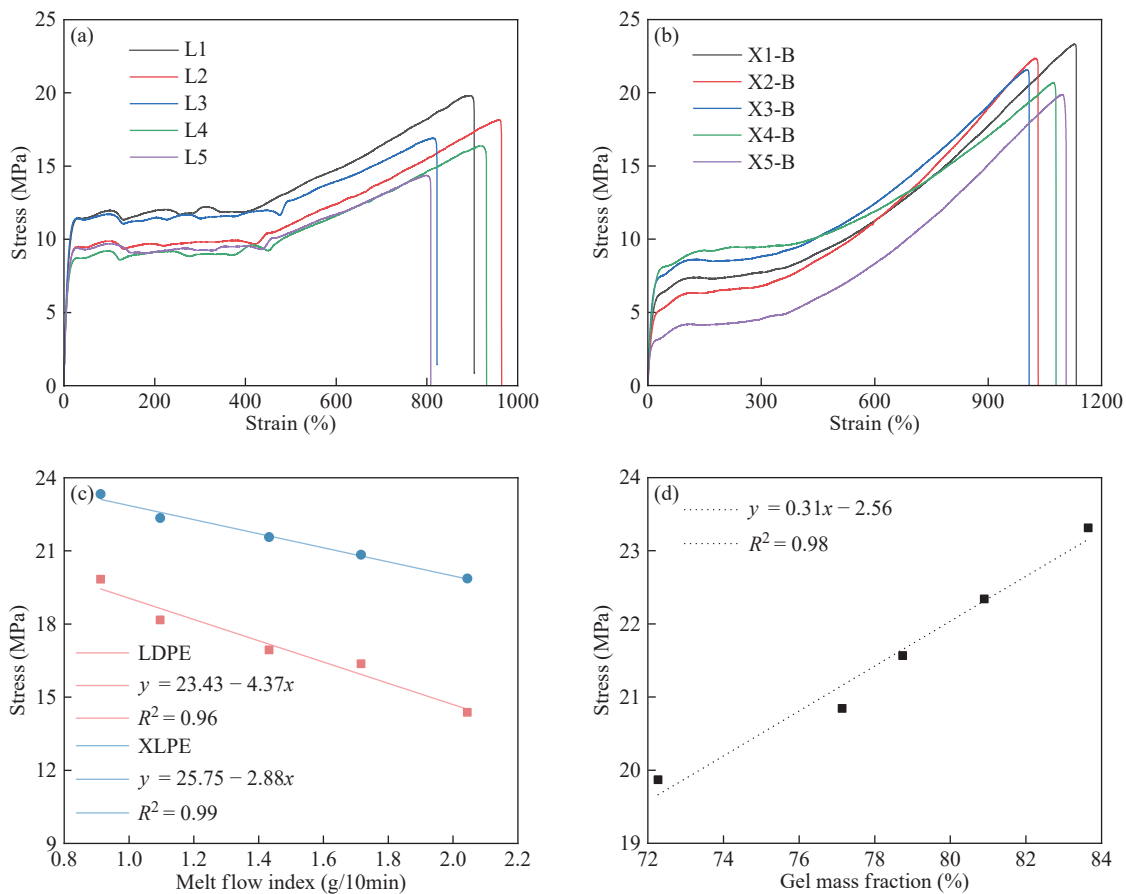


图3 平板硫化机制备XLPE:(a,b) LDPE和XLPE典型应力-应变曲线;(c) LDPE及XLPE拉伸强度随LDPE熔融指数的变化;(d) XLPE拉伸强度随交联度变化拟合曲线

Figure 3 Preparation of XLPE via plate vulcanization: (a, b) Typical stress-strain curves of LDPE and XLPE; (c) Variation of tensile strength of LDPE and XLPE with LDPE melt index; (d) Fitted curves of XLPE tensile strength with crosslinking degree

结果。

如表2及图3c所示,与相应基料相比,XLPE样品拉伸强度均显著提升。这是因为,交联反应将线性高分子链通过化学键连接成稳定的三维网络结构,有助于提升交联聚合物的力学强度^[26-28]。与相应基料相比,XLPE断裂伸长率整体略有升高。这可能是因为:交联网络能够均匀分散应力,有效抑制了LDPE在拉伸中常见的局部颈缩现象,迫使形变在整个样品中更为均匀地发展^[29];其次,交联网络中可滑脱的物理缠结及交联点间的链段运动,在形变过程中通过摩擦与解缠耗散了大量能量^[30]。此外,DSC分析表明,与LDPE相比,XLPE的熔融峰变宽、结晶度略有下降,可推出交联后晶体结构细化,这些细化且完善度较低的晶片,在拉伸应力下更易发生塑性形变^[31,32]。从热性能角度支撑了本研究体系中交联反应提高断裂延伸率的观点。

2.2.2 抗蠕变性能

为了揭示XLPE抗蠕变性能随交联度变化规律,采用DMA表征了XLPE的蠕变及蠕变恢复过程。如图4(a)所示,XLPE蠕变及蠕变恢复曲线表现出典型交联聚合物响应特征。应力施加瞬间(0 min),样品在恒应力产生瞬时、可逆形变,体现出聚合物弹性性质;在蠕变阶段(0~30 min)形变随时间缓慢增加。此阶段对应于分子链段克服局部摩擦与缠结阻碍后,发生的重新取向与滑移,是一个部分可逆的黏弹性过程。应力撤除瞬间(30 min),形变量瞬时降低,对应于阶段一的瞬时弹性形变完全恢复。蠕变恢复阶段(30~60 min),形变随时间缓慢恢复,这对应于阶段二形变的逐步恢复;最终因化学交联网络对永久滑移的锁定,形变会稳定在一个非零的残余应变值上。图4(b)展示了XLPE系列样品最大形变及永久形变随交联度变化趋势。可知,随着交联度增加,XLPE的

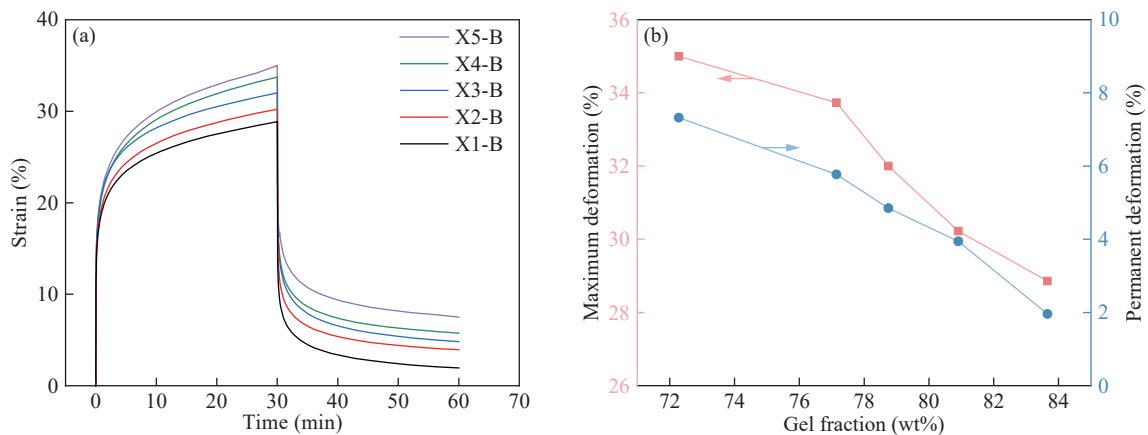


图4 平板硫化机制备XLPE: (a) X1~X5在120 °C下的蠕变实验; (b) XLPE最大形变及永久形变随交联度的变化规律

Figure 4 Preparation of XLPE by plate vulcanization: (a) Creep tests of X1–X5 at 120 °C; (b) Variation of maximum and permanent deformation of XLPE with crosslinking degree

最大形变由35.0%单调递减到28.9%;永久形变由7.3%单调递减到1.9%。这表明,提高XLPE交联度,可以提高XLPE抗蠕变性能。原因在于:化学交联点的增加从根本上改变了聚合物网络的拓扑结构,从而限制了分子链在长期应力下的不可逆运动^[33-35]。

2.2.3 热性能

为了揭示LDPE及XLPE熔融结晶性能随熔融指数及交联度变化的规律,采用DSC系统表征了LDPE及XLPE熔融结晶过程,并根据式(2)计算了结晶度。如表3和图5所示,基料LDPE熔融温度(T_m)随其熔融指数升高而呈整体下降趋势。这是因为熔融指数升高,则表明基料分子量降低。分子量降低导致单位质量聚合物中链端数量增多,而链端作为晶体缺陷难以纳入晶格,会破坏晶体的规整性;同时,较短的分子链也限制了其形

成厚而完善晶片的能力,导致晶片厚度降低,表现为熔融温度下降^[31,32]。与对应基料相比,XLPE的熔融温度显著下降约4~5 °C,结晶度(X_c)下降

表3 LDPE及XLPE熔融结晶性能(平板硫化机热压交联)

Table 3 Melting and crystallization properties of LDPE and XLPE (XLPE prepared by flat-plate vulcanization)

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
L1	109.6	57.2	96.7	50.2	19.5
L2	109.7	54.1	96.1	49.9	18.5
L3	109.2	59.7	96.2	46.3	20.4
L4	109.1	54.5	96.3	48.4	18.6
L5	109.1	55.2	98.1	46.9	18.8
X1-B	105.1	38.5	92.7	47.3	13.4
X2-B	104.9	41.7	93.2	51.9	14.5
X3-B	104.5	37.7	92.2	48.5	13.2
X4-B	104.4	38.0	91.1	45.8	13.2
X5-B	104.2	40.5	91.8	49.9	14.1

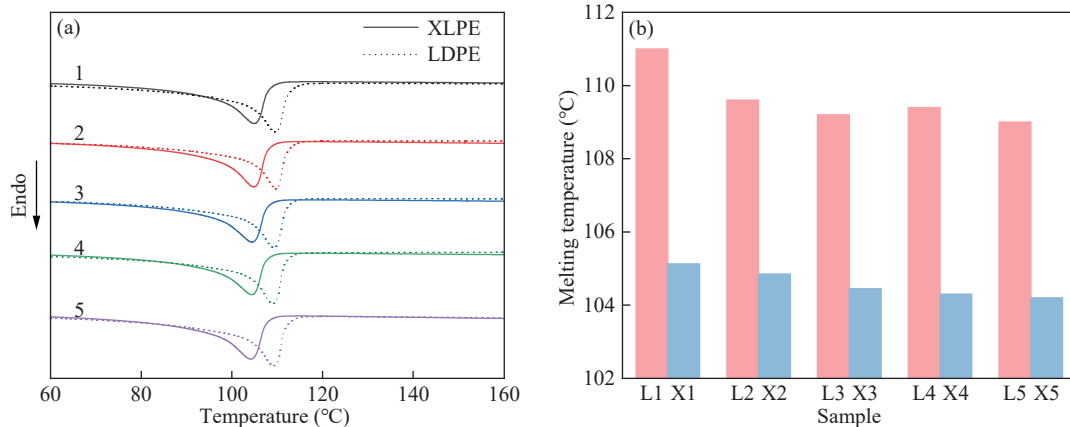


图5 平板硫化机制备XLPE: (a) LDPE及XLPE熔融曲线; (b)不同熔融指数LDPE及相应XLPE熔融温度变化趋势

Figure 5 Preparation of XLPE by plate vulcanization: (a) Melting curves of LDPE and XLPE; (b) Comparison of melting temperatures between LDPE and corresponding XLPE

约4%~7%。这主要是因为交联反应形成的化学网络束缚了大分子链段的运动,阻碍了其在结晶过程中进行有序排列与折叠,从而显著降低了结晶完善度与晶片厚度^[36]。X1-B~X5-B的熔融温度随交联度减小而略有单调降低(降幅约0.9 °C)。这可能因为,熔点的变化并非仅由交联的“束缚程度”单一决定,在本研究体系中,交联度的减小与基料熔融指数的梯度升高相关联。虽然交联度降低导致网络的直接约束减弱,但由更低分子量基料所主导的结晶度降低与晶片厚度减小效应更为突出,这使得XLPE的熔融温度随交联度减小而呈现同步降低的趋势^[37,38]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ΔH_m 为由熔融峰面积积分所得的单位质量熔融焓, ΔH_m^0 代表100%结晶态聚合物的标准熔融焓值。PE的理论完全结晶态熔融焓取293 J/g, XLPE的理论完全结晶态熔融焓取287 J/g。

3 结论

以5种熔融指数单一变量梯度变化的LDPE为基料,采用无转子硫化仪、平板硫化机2种方法制备XLPE,系统研究其交联特性及XLPE结构与性能的关系。结果表明,LDPE的熔融指数对其交联特性及XLPE力学性能、抗蠕变性能和热性能具有显著影响。随着LDPE熔融指数升高,交联过程中焦烧时间延长,为XLPE提供了更安全的加工窗口;同时,XLPE交联度及平均每条聚合物链中交联点数量(γ)随LDPE熔融指数增加(即分子量降低)而下降。拉伸测试结果表明,XLPE的拉伸强度随交联度降低而减弱,适量交联能提升XLPE的拉伸强度,显示出交联网络结构对增强材料力学性能的积极作用。蠕变测试结果表明,低熔融指数LDPE基料制备的XLPE具有更优异的抗蠕变性能,形变恢复能力更强。热性能分析显示,XLPE的熔融温度随LDPE熔融指数升高而降低。

通过系统研究LDPE熔融指数对其交联特性及XLPE结构与性能的影响,构建了“LDPE熔融指数-XLPE交联网络结构参数-XLPE宏观性能指标”之间的映射关系。本研究不仅为合理设计LDPE熔融指数、优化XLPE材料制备工艺提供了数据支撑和理论依据,而且为优化超高压电缆绝

缘材料的综合性能提供了参考。

参考文献

- 1 李盛涛,王诗航,杨柳青,李建英,赵健康,景政红. 高压电缆交联聚乙烯绝缘的关键性能与基础问题. *中国电机工程学报*, **2022**, 42(11), 4247-4255.
- 2 Shapiro, A. J.; Brigandi, P. J.; Moubarak, M.; Sengupta, S. S.; Epps, T. H. III. Cross-linked polyolefins: opportunities for fostering circularity throughout the materials lifecycle. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(19), 11859-11876.
- 3 Sahoo, R.; Karmakar, S. Impact of accelerated thermal aging on electrical tree structure and physicochemical characteristics of XLPE insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2024**, 31(1), 429-438.
- 4 Pérez, C. J.; Vallés, E. M.; Failla, M. D. Modification of model ethylene-butene copolymers using an organic peroxide. *Polymer*, **2005**, 46(3), 725-732.
- 5 Ahmad, H.; Rodrigue, D. Crosslinked polyethylene: A review on the crosslinking techniques, manufacturing methods, applications, and recycling. *Polym. Eng. Sci.*, **2022**, 62(8), 2376-2401.
- 6 Ahmed, M.; Zhong, L. S.; Li, F.; Xu, N.; Gao, J. H. Improving the DC dielectric properties of XLPE with appropriate content of dicumyl peroxide for HVDC cables insulation. *Materials*, **2022**, 15(17), 5857.
- 7 Pourrahimi, A. M.; Pitois, C.; Abbasi, A. XLPE high voltage insulation; A link between DC conductivity and microstructure. *Polym. Test.*, **2024**, 131, 108330.
- 8 Nazrin, A.; Kuan, T. M.; Mansour, D. A.; Farade, R. A.; Ariffin, A. M.; Abd Rahman, M. S.; Bin Abdul Wahab, N. I. Innovative approaches for augmenting dielectric properties in cross-linked polyethylene (XLPE): A review. *Heliyon*, **2024**, 10(15), e34737.
- 9 Li, J. C.; Si, Z. C.; Shang, K.; Wu, Y. F.; Feng, Y.; Wang, S. H.; Li, S. T. Coupling effect of LDPE molecular chain structure and additives on the rheological behaviors of cable insulating materials. *Polymers*, **2023**, 15(8), 1883.
- 10 Di, L. T.; Qin, C. Y.; Wang, W. Y.; Huang, A. P.; Wei, F. Q.; Xu, H. F.; Yang, S. Y. Influence of crosslink density on electrical performance and rheological properties of crosslinked polyethylene. *Polymers*, **2024**, 16(5), 676.
- 11 Feng, H. H.; Chen, X.; Gu, X. P.; Feng, L. F.; Wang, D. F.; Yang, G. X.; Gao, Y. X.; Zhang, C. L.; Hu, G. H. Modeling of the molecular weight distribution and short chain branching distribution of linear low-density polyethylene from a pilot scale gas phase polymerization process. *Chem. Eng. Sci.*, **2022**, 261, 117952.
- 12 张勇杰,李晓佩,林子春,农海鑫,于翀. 聚烯烃后功

- 能化: 自由基接枝与碳氢活化. 高分子通报, **2023**, 36(10), 1237–1247.
- 13 Andersson, L. H. U.; Hjertberg, T. The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE. *Polymer*, **2006**, 47(1), 200–210.
- 14 Chen, X. L.; Huang, Q. G. Model simulation and rheological research on crosslinking behavior of polyethylene resin. *Gels*, **2023**, 10(1), 35.
- 15 Lazár, M.; Kleinová, A.; Fiedlerová, A.; Janigová, I.; Borsig, E. Role of minority structures and mechanism of peroxide crosslinking of polyethylene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, 42(3), 675–688.
- 16 Doerpinghaus, P. J.; Baird, D. G. Separating the effects of sparse long-chain branching on rheology from those due to molecular weight in polyethylenes. *J. Rheol.*, **2003**, 47(3), 717–736.
- 17 Dietrich, M. L.; Sarmoria, C.; Brandolin, A.; Asteasuain, M. Modeling low-density polyethylene (LDPE) production in tubular reactors: connecting polymerization conditions with polymer microstructure and rheological behavior. *Macromol. React. Eng.*, **2022**, 16(4), 2200003.
- 18 Shida, R. N.; Cancio, L. V. Correlation of low density polyethylene rheological measurements, with optical and processing properties. *Polym. Eng. Sci.*, **1977**, 17(11), 769–774.
- 19 Ferg, E. E.; Bolo, L. L. A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. *Polym. Test.*, **2013**, 32(8), 1452–1459.
- 20 Mauri, M.; Peterson, A.; Senol, A.; Elamin, K.; Gitsas, A.; Hjertberg, T.; Matic, A.; Gkourmpis, T.; Prieto, O.; Müller, C. Byproduct-free curing of a highly insulating polyethylene copolymer blend: an alternative to peroxide crosslinking. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(42), 11292–11302.
- 21 Deng, J. X.; Bai, R. X.; Zhao, J.; Liu, G. Q.; Zhang, Z. M.; You, W.; Yu, W.; Yan, X. Z. Insights into the correlation of cross-linking modes with mechanical properties for dynamic polymeric networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(37), e202309058.
- 22 Zhang, X. H.; Yang, H. M.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Rheological behaviors of randomly crosslinked low density polyethylene and its gel network. *Polymer*, **2012**, 53(14), 3035–3042.
- 23 侯帅, 傅明利, 黎小林, 展云鹏, 张繁, 徐曙, 巩俊强. 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. 高分子材料科学与工程, **2023**, 39(2), 58–65.
- 24 Wang, Z. Y.; Jiang, B.; Zhang, Y. H.; Li, X. F.; Wang, Y. P.; Shang, Y. S.; Zhang, H. B. Influence of crosslink density on thermal, mechanical and dielectric properties of cross-linked fluorinated poly(aryl ether)s. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 172, 111244.
- 25 Zhang, X. H.; Yang, H. M.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Influence of crosslinking on physical properties of low density polyethylene. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2012**, 30(6), 837–844.
- 26 Anžlovar, A.; Mihelčič, M.; Švab, I.; Pahovnik, D.; Žagar, E. Dynamic crosslinking of LDPE by nitroxide radical coupling of a dicyclopentadiene dicarboxylic acid and its dynamic properties. *Polymers*, **2025**, 17(11), 1536.
- 27 Rajawasam, C. W. H.; Dodo, O. J.; Weerasinghe, M. A. S. N.; Raji, I. O.; Wanasinghe, S. V.; Konkolewicz, D.; de Alwis Watuthantrige, N. Educational series: characterizing crosslinked polymer networks. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(4), 219–247.
- 28 Wang, K.; Yang, J. M.; Zhao, X. D.; Yang, X.; Zhang, C. C.; Wang, X.; Zhao, H. Synergistic enhancement of thermal-oxidative stability and DC electrical properties in impact polypropylene copolymer via maleimide-functionalized antioxidant grafting. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 241, 111610.
- 29 Ye, Y. N.; Cui, K. P.; Hong, W.; Li, X. Y.; Yu, C. T.; Hourdet, D.; Nakajima, T.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Molecular mechanism of abnormally large nonsoftening deformation in a tough hydrogel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2021**, 118(14), e2014694118.
- 30 Qu, J. F.; Wang, S. H.; Li, S. T.; Liu, H. J.; Wu, Y. F.; Du, L. W.; Wang, Z. J.; Guo, L. Q. The enhanced physical properties of XLPE insulation for high voltage cable based on LDPE/LLDPE or LDPE/HDPE blends. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 218, 110573.
- 31 Popli, R.; Mandelkern, L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1987**, 25(3), 441–483.
- 32 Nugay, N.; Tinçer, T. A study on blends of low and high density polyethylenes: effect of mixing time on mechanical, thermal properties and oxidative degradation. *Eur. Polym. J.*, **1994**, 30(4), 473–477.
- 33 Li, K.; Li, Z. W.; Liu, J.; Wen, S. P.; Liu, L.; Zhang, L. Q. Designing the cross-linked network to tailor the mechanical fracture of elastomeric polymer materials. *Polymer*, **2022**, 252, 124931.
- 34 Poongavalappil, S.; Svoboda, P.; Theravalappil, R.; Svobodova, D.; Vasek, V.; Jantanasakulwong, K.; Ougizawa, T. Cross-linking kinetics study and high

- temperature mechanical properties of ethylene-octene copolymer (EOC)/dicumylperoxide (DCP) system. *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47(10), 1949–1955.
- 35 Hubbard, A. M.; Ren, Y. X.; Picu, C. R.; Sarvestani, A.; Konkolewicz, D.; Roy, A. K.; Varshney, V.; Nepal, D. Creep mechanics of epoxy vitrimer materials. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(6), 4254–4263.
- 36 Paajanen, A.; Vaari, J.; Verho, T. Crystallization of cross-linked polyethylene by molecular dynamics simulation. *Polymer*, **2019**, 171, 80–86.
- 37 Valdez, S.; Qiang, Z. Understanding non-isothermal crystallization behaviors of polyethylene-derived vitrimers. *Macromolecules*, **2025**, 58(17), 9348–9357.
- 38 Niu, Y. H.; Liang, W. B.; Zhang, Y. L.; Chen, X. L.; Lai, S. Y.; Li, G. X.; Wang, D. J. Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(9), 1117–1128.