

聚乙烯交联过程结构演化的流变学研究*

杨红梅^{1,2} 杨永柱¹ 张小虎¹ 郑 强^{1,2**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 ²高分子合成与功能构造教育部重点实验室(浙江大学) 杭州 310027)

摘 要 采用耐压等级分别为 35 kV 及 110 kV 的两种不同商业化可交联聚乙烯(XLPE)电缆料为研究模型,考察其化学交联过程中结构演化与线性黏弹响应的关系.研究表明,流变学方法可敏感表征较低温度、较长时间下 XLPE 交联过程的结构演化.随着交联温度的升高,体系预交联时间缩短,而黏弹特性的变化速率不变;交联导致体系弹性和黏性均增加,但弹性增加幅度远大于黏性增加幅度.比较两种样品交联过程的流变行为,发现随着交联反应的进行,两者的黏性增长速率基本一致,但 35 kV 电缆料样品的弹性增长略大.采用低频率区域(频率末端区)的动态储能模量(G'),计算体系交联点之间的平均分子量(M_c),以表征样品的交联密度.同时用常规的溶胀平衡法研究了两种电缆料 M_c 与交联时间的依赖关系.

关键词 聚乙烯, 交联, 交联密度, 流变学, 平衡溶胀

由于具有非极性、良好的电绝缘性、化学稳定性、易加工性,低密度聚乙烯(LDPE)广泛应用于绝缘电缆料^[1~3].然而 LDPE 的熔点较低、机械强度低,且耐环境应力开裂性能较差,导致其在高压电缆料中应用受到限制.为此,实际应用中常通过交联将 LDPE 分子由一维线形结构变为一个三维网络结构,从而有效地提高其机械强度、尺寸稳定性及热稳定性,交联使其使用温度由 70℃ 提高到 90℃^[4].通常,聚乙烯的交联方法有,辐照交联^[5~7]、硅烷交联^[8~10]和化学交联^[11~14],其中在聚乙烯中添加过氧化物的化学交联方法具有操作相对便捷、成本低、产物结构稳定等优点,且由于 LDPE 的熔点低于过氧化物的分解温度,可以方便地在未交联的状态下熔融挤出成缆,再在后续过程中交联,这就导致可交联聚乙烯(XLPE)已逐渐取代纯 LDPE 在高压电缆绝缘层中得以广泛应用.然而,由于 XLPE 中已含有一定量的交联剂,在电缆加工中,若 XLPE 在熔融挤出成缆时出现过氧化物的前期分解,就有可能导致前期局部交联,导致在电缆绝缘层中出现杂质,使电缆的电绝缘性受到严重影响,电缆耐压等级降低^[15,16].因此,对 XLPE 高压电缆料交联体系及交联动力学、交联过程结构演化的研究十分重要.了解其在不同温度、时间、频率等条件下,交联导致的结构的变化,对电缆料及电缆的生产工艺的优化具有重

要指导意义.

流变学能够提供关于流动与形变以及加工过程中的黏弹特性及结构演化的信息^[17~19].聚乙烯交联过程伴随着交联剂分解引发聚合物分子交联,必然导致其结构不断变化,引起其黏弹行为的变化.通过考察聚乙烯交联过程中流变参数的变化,可以得到其内部结构变化的信息. Fenouillot 等^[20]研究了热固/热塑混合物等温交联过程中的流变行为,建立了动力学模型预测体系的黏弹性能. Ciardelli 等^[21]通过流变测试监控聚丙烯体系的化学交联过程,通过凝胶含量的计算及流变测试表明了所用 4 种交联助剂对 β -剪切及交联反应的不同作用.周持兴等^[22]研究了含 DCP 体系的熔融聚(乙烯- α -辛烯)弹性体的流变动力学,发现在线性黏弹区域内增大振幅能够加速偶合反应,并通过流变学方法计算出反应相对转化率,得到了偶合反应速率系数和应变之间的定量关系.郑强等^[23,24]采用动态流变学方法研究了高密度聚乙烯(HDPE)及三元乙丙橡胶(EPDM)高温氧化与动态黏弹响应之间的关系,发现低频区域黏弹函数对热氧化导致的体系交联结构的形成和演化具有敏感响应.

本文选取两种商业化高压绝缘电缆料作为研究对象,其耐压等级分别为 110 kV 及 35 kV,研究在不同温度下交联过程的流变行为,用流变学方

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿;2009-02-02 收稿,2009-03-04 修稿;国家“十一五”科技支撑计划子课题(项目号 2007BAE19B01)和宁波市工业公关择优委托项目(项目号 2007B10033)资助;** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

法考察其交联过程结构的变化,计算交联后的体系交联点之间的平均分子量(M_c),并与其流变参数关联.同时,通过溶胀法得到体系在一定温度下不同交联时间时的 M_c 及凝胶含量,探索采用流变学方法研究聚乙烯交联过程结构的演化.

1 实验部分

1.1 原料与试样制备

35 kV 电缆料, YJ-35, 浙江万马集团有限公司产品, 耐压等级 35 kV, 密度 0.92 g/cm^3 ; 110 kV 电缆料, HFOB-4201SC, 北欧化工(Borealis)产品, 耐压等级 110 kV, 密度 0.94 g/cm^3 . 两种电缆料基体树脂均为聚乙烯, 且含有过氧化物交联剂、抗氧化剂, 熔点(T_m)约 108°C . 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 二甲苯, 分析纯, 杭州化学试剂有限公司产品.

将两种电缆料在 125°C 下于平板硫化机(XLB 25-D, 浙江双力集团湖州星力橡胶机械制造有限公司)中预热 5 min, 然后在 16 MPa 下模压 5 min, 制成直径为 25 mm、厚度为 1.2 mm 的圆片试样, 用于流变测试.

将两种电缆料在 122°C 下于平板硫化机中预热 5 min, 然后在 16 MPa 下模压 2 min, 得到厚度为 0.2~0.5 mm 的薄片; 将不同原料制得的薄片剪为矩形, 置于平板硫化机中, 在 180°C 、16 MPa 下分别交联 1、2、3、5、8、12、15、20 min, 得到不同交联程度的 $25 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 的矩形试样, 然后在 60°C 下用无水乙醇浸泡 5 h 以除去其中未反应的交联剂. 将清洗后的试样在 80°C 下真空干燥 10 h 用于凝胶含量及交联密度测试.

1.2 测试表征

1.2.1 流变行为 采用先进流变扩展系统(ARES, 美国 Rheometrics Sci. 公司), 平行板(直径 25 mm)模式, 对于未交联试样, 应变扫描在频率(ω) 10 rad/s 、温度 130°C 、应变范围 0.01%~100% 下进行, 以确定线性黏弹区域; 温度扫描在 $130 \sim 180^\circ\text{C}$ 、测试频率 10 rad/s 、升温速率 2 K/min 下进行; 时间扫描分别在 140°C 、 145°C 、 150°C 以及频率 0.5 rad/s 下进行. 应变均为 1%, 以保证测试在线性区域进行.

对于 145°C 下已交联平衡的试样, 应变扫描在频率 3.14 rad/s 、温度 140°C 、应变范围 0.01%~100% 下进行; ω 扫描在 145°C 从高 ω 扫描到低 ω , $\omega = 100 \sim 0.0158 \text{ rad/s}$, 应变 1%, 以保证测试在线

性区域进行.

1.2.2 凝胶含量 称取经不同时间交联且经干燥的试样包于预先称重的铜网中, 每个样品的质量约 0.3 g, 在 180°C 下用二甲苯于索氏提取仪中抽提至少 9 h. 将抽提剩余物真空干燥称量, 并按下式计算凝胶含量 C_{gel} :

$$C_{\text{gel}} = (m_1/m_0) \times 100\%$$

其中, m_1 为抽提后剩余的样品质量(g); m_0 为抽提前样品的质量(g).

1.2.3 交联密度 交联密度用交联点之间的平均分子量(M_c)表征. 为求得 M_c , 需求得质量为 m_1 的凝胶试样达到溶胀平衡时所溶胀的溶剂的质量 m_2 . 将凝胶含量测试后的质量为 m_1 的抽提干燥剩余物包于质量为 m_3 的铜网中, 置于盛有沸腾二甲苯的圆底烧瓶中溶胀 2 h 以达到平衡; 然后将溶胀平衡的凝胶及铜网放入预称重(质量为 m_4)的密封烧杯中称重(总质量为 m_5), 计算总共带出的溶剂质量 m_6 ; 将质量为 m_3 的干燥铜网置于盛有沸腾二甲苯的圆底烧瓶中 2 h, 放入预称重(质量为 m_7)的密封烧杯中称重(总质量为 m_8), 计算带出的溶剂质量 m_9 . 最后用带出溶剂的总质量 m_6 减去铜网带出的溶剂质量 m_9 求得凝胶溶胀的溶剂质量 m_2 . 其关系为:

$$m_2 = m_6 - m_9, m_6 = m_5 - m_4 - m_3 - m_1,$$

$$m_9 = m_8 - m_7 - m_3$$

其中, m_1 为凝胶试样的质量(g); m_2 为凝胶溶胀的溶剂质量(g); m_3 为干燥铜网的质量(g); m_4 、 m_7 为密封烧杯的质量(g); m_5 为密封烧杯、铜网与溶剂、溶胀试样的总质量(g); m_6 为凝胶及铜网带出的溶剂总质量(g); m_8 为密封烧杯、铜网与溶剂的总质量(g); m_9 为铜网带出的溶剂的质量(g). 测试得到 m_2 后, 根据 Flory-Rehner 公式计算得到 M_c .

2 结果与讨论

2.1 交联过程的流变行为

聚合物交联过程中结构的变化有着相对应的黏弹响应. 通常用于聚乙烯交联的过氧化物交联剂的分解温度为 $120 \sim 125^\circ\text{C}$, 其半衰期约为 10 h. 实际应用中, 电缆挤出成型温度也基本在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$, 以尽量避免交联剂在电缆挤出成型过程中分解而造成局部交联^[25]. 图 1 给出了 2 K/min 的

升温速率下两种 XLPE 实验样品的动态储能模量 (G')与温度的依赖关系.可见,两种样品的 G' 呈现类似的温度依赖性.在升温的初始 130 ~ 135℃ 范围内, G' 随着温度的升高略有增加;在 135 ~ 145℃ 之间, G' 不随温度的变化而变化;当温度高于 150℃ 时, G' 开始急剧增高,并在 175℃ 附近达到平衡,与 135 ~ 145℃ 时的值相比较, G' 增加了一个数量级.表明体系的最佳交联温度在 170 ~ 180℃ (一般, 175℃ 时所用交联剂半衰期为 1 min),交联后其 G' 得以大幅度提高,也即表明体系熔体主要表现出弹性特征.流变测试同时发现,在较低温度,如 140 ~ 150℃ 范围,较长时间的受热也会导致其交联,若在更高的温度下,交联反应则很剧烈,难以用流变学方法研究该过程.故选择 140℃、145℃、150℃ 进行动态时间扫描.图 2 为两种样品在不同温度下 G' 及动态损耗正切 ($\tan\delta$) 对时间的依赖关系.可以看出,不同温度下,经过一段时间的加热,体系均发生交联,且随着时间的延长, G' 增大, $\tan\delta$ 逐渐小于 1,表明体系交联网络结构逐渐形成,体系的弹性响应逐渐增强.当交联反应完成后其 G' 值趋于恒定.随着交联温度的提高,交联网络形成的速率加快,到达完全交联所需时间缩短,相同时间下的 G' 增加.

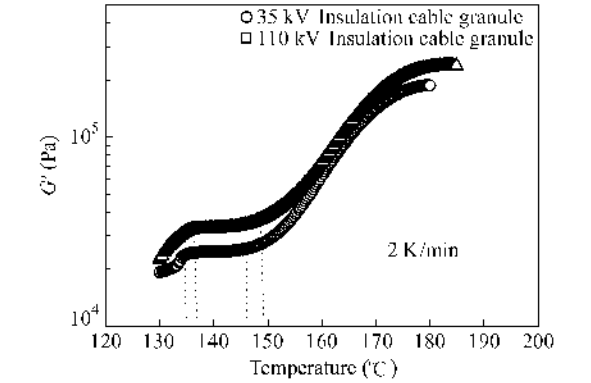


Fig. 1 Temperature dependence of dynamic storage modulus G' for 35 kV and 110 kV insulation cable granule at frequency $\omega = 10 \text{ rad/s}$, strain $\gamma = 1\%$ and heating rate of 2 K/min

在采用小振幅振荡剪切实验考察聚合物的线性黏弹行为时,可定义复数黏度:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1)$$

其中, η' 为动态黏度 (dynamic viscosity), 体现聚合物的黏性特征; η'' 为动态刚度 (dynamic rigidity), 体现聚合物的弹性特征.在聚合物交联过程中,随着结构由一维向三维的转变,体系的黏弹性的变化尤为显著.图 3 给出了不同温度下两种样品的 η'

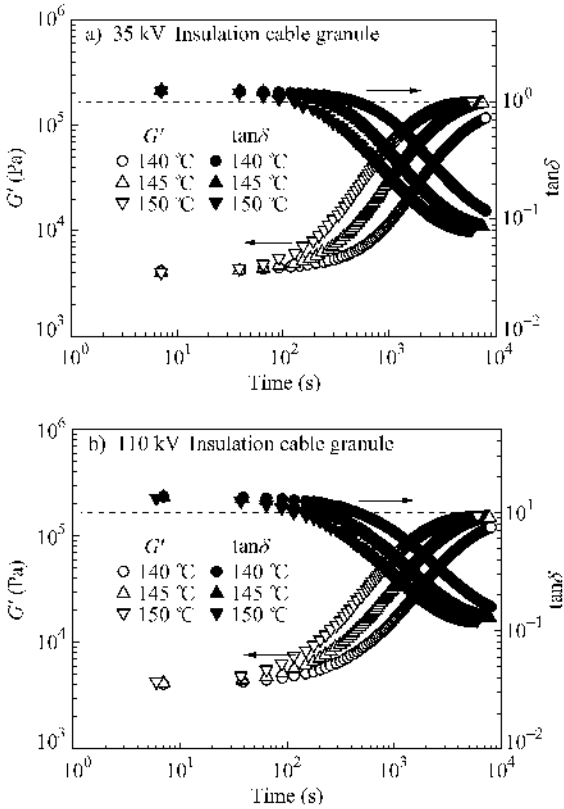


Fig. 2 Time dependence of dynamic storage modulus G' and loss tangent $\tan\delta$ for (a) 35 kV and (b) 110 kV insulation cable granule at different temperatures of 140℃, 145℃ and 150℃ respectively
 $\omega = 0.5 \text{ rad/s}$, $\gamma = 1\%$

及 η'' 随时间的变化曲线.可见,随着时间的延长,交联反应逐渐进行,两种样品的黏性及弹性均增加,但弹性的增加幅度远大于黏性.在交联过程中,体系的 η' 由约 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,而 η'' 则增加了约一个半数量级,即由约 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增加到 $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.表明交联形成的网络结构是其流变特性变化的主要原因,且弹性的增加程度占优.

另一方面,对于两种不同的电缆料样品而言,交联完成后,110 kV 电缆料的 $\eta' \approx 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (图 3b)比 35 kV 电缆料的 $\eta' \approx 3.0 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (图 3a)大,而二者的 η'' 相差却不显著.这有可能与两种电缆料所采用的基体树脂性质(如分子量及分子量分布)有关.在体系 η' 及 η'' 随时间 t 变化过程中, $\lg\eta' - \lg t$ 及 $\lg\eta'' - \lg t$ 曲线的斜率可以表观地表征不同阶段交联反应速率.曲线的开始阶段,亦即第一段对应反应的引发阶段,曲线的最后阶段,亦即第三段对应反应的平衡阶段,其曲线斜率几乎为零,意味着反应的进行非常缓慢或已经停止,体

系黏弹参数的变化不明显;而曲线的中间阶段,亦即第二段对应反应的增长阶段,体系黏弹参数随时间快速变化.在 $\lg \eta' - \lg t$ 、 $\lg \eta'' - \lg t$ 曲线上,定义体系的预交联时间为第一段与第二段斜率的交点所对应的时间分别为 t' 和 t'' ;定义体系的黏性增长速率和弹性增长速率分别为第二段斜率 k' 和

k'' .表 1 给出了两种样品相应预交联时间和黏弹性增长速率.可知,对于两种样品而言,交联温度越高, t' 和 t'' 越小,而黏弹性增长速率却一样;但在相同的温度下,与 35 kV 电缆料相比较,110 kV 电缆料的 t' 、 t'' 及 k'' 均略小,而两种样品 k' 却几乎相同.

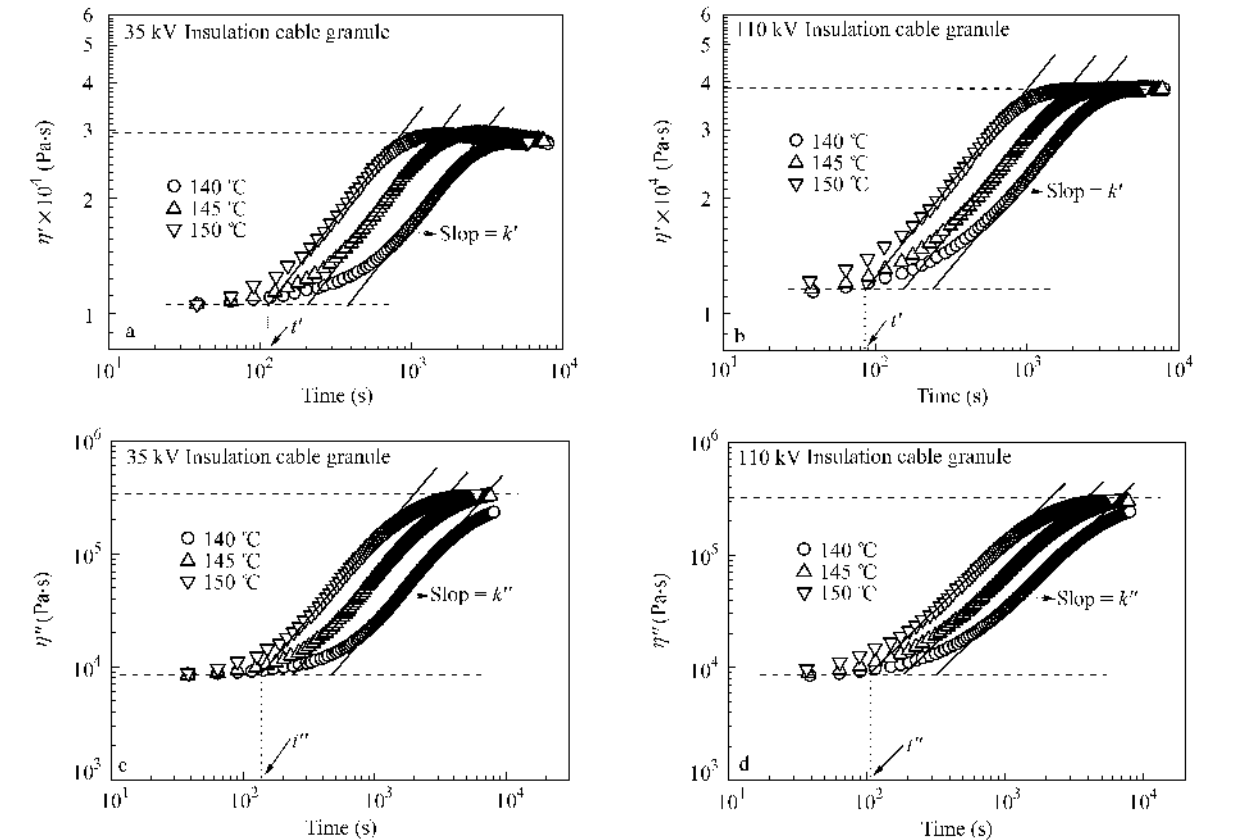


图 3 35 kV 和 110 kV 绝缘电缆料在不同温度下 140℃、145℃ 和 150℃ 时动态黏度 η' 和动态模量 η'' 随时间的变化 (a)、(c) 35 kV 和 (b)、(d) 110 kV 绝缘电缆料. $\omega = 0.5 \text{ rad/s}$, $\gamma = 1\%$

Table 1 Value of t' , t'' and k' , k'' in Fig.3

		t' (s)	t'' (s)	k'	k''
35 kV Insulation cable granule	140℃	375	470	0.49	1.36
	145℃	205	240	0.49	1.38
	150℃	115	140	0.49	1.37
110 kV Insulation cable granule	140℃	240	320	0.48	1.18
	145℃	150	185	0.48	1.20
	150℃	85	105	0.49	1.19

2.2 交联密度与凝胶含量

工业上通常采用凝胶含量表征聚合物的交联程度.研究表明,交联密度对 XLPE 的结晶结构及黏弹行为均具有重要的作用,比凝胶含量能更有效地反映材料的交联程度[26].

交联密度可用交联点之间的平均分子量

(M_c)表征. M_c 可通过多种方法求得,如基于 Flory 分子统计理论的平衡溶胀法[27]、基于橡胶弹性理论的应力-应变法[28,29].其中,平衡溶胀法应用最广,可用于许多高分子交联体系,但需要测试样品的凝胶含量,经计算得到,较为繁琐.而通过剪切应力-应变曲线求得剪切模量进而求得交联点之间的平均分子量 M_c 的应力-应变法相对比较简单,常用于橡胶硫化研究.

根据橡胶弹性理论,对于理想弹性体的“仿射”形变,其交联网络的剪切模量 G 满足:

$$G = N_0 kT = \rho RT/M_c \tag{2}$$

其中, N_0 为网链密度,即单位体积内的交联链个数; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; ρ 为聚合

物的密度; R 为气体常数; M_c 为交联点间的平均分子量.

由式(2)可得

$$M_c = \rho RT / G \tag{3}$$

由式(3)知,若测得 G 则可求得 M_c ,而式中的 G 即为橡胶体系弛豫模量达到平衡时的值^[29].

在熔融状态下已交联平衡的 LDPE 的结晶结构几乎完全破坏,体系形成了一定程度的三维网络结构,具有显著的弹性,其黏弹行为类似于橡胶.当对样品施加小振幅振荡剪切后,在长时(低 ω)区域,其 G' 体现了弛豫时间较长的有序结构的弹性响应,即反映了体系交联网络的长时弛豫.为此我们试图通过小振幅振荡剪切得到体系在 ω 末端区域的平衡 G' ,并利用式(3)计算得到 M_c .

145℃下对样品实施大于 6000 s 的动态时间扫描.试样达交联平衡后,再对样品进行小振幅振荡剪切实验.图 4 给出了交联完全的两种样品的动态储能模量(G')与频率(ω)的依赖关系.在 ω 趋于零的末端区域,其 G' 趋近于一定值,即 G' 与 ω 无关.取此时的 G' 为计算所需的平衡模量值^[29],其中 $G'_{35} \approx 1.50 \times 10^5$ Pa; $G'_{110} \approx 1.39 \times 10^5$ Pa;同时,取 $\rho = 0.806$ g/cm³、 $R = 8.314$ J/(K·mol)、 $T = 418$ K 代入式(3),得 35 kV 电缆料及 110 kV 电缆料在充分交联达平衡后交联点之间平均分子量 M_c 分别为 $M_{c35} = 1.87 \times 10^4$, $M_{c110} = 2.02 \times 10^4$.

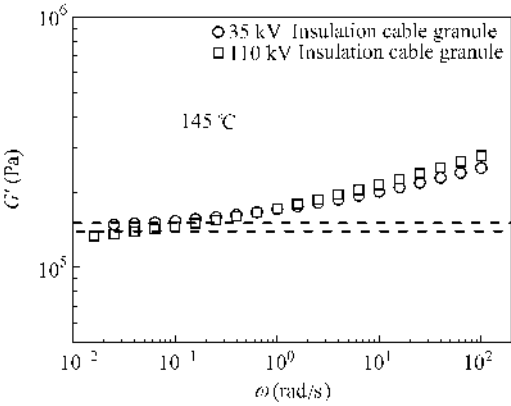


Fig. 4 Frequency dependence of dynamic storage modulus G' for crosslinked 35 kV and 110 kV insulation cable granule at 145℃ and $\gamma = 1\%$

图 5 给出了由平衡溶胀方法得到的凝胶含量与交联时间的关系.可见,180℃下体系的交联反应速率很快;随着交联时间的延长,体系凝胶含量快速增加,在约 3 min 后逐渐趋于一恒定值.此

外,35 kV 电缆料的最终凝胶含量约 84%,而 110 kV 电缆料约 82%,二者差异不大.

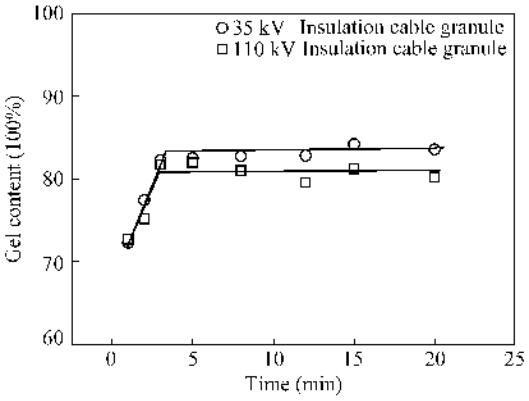


Fig. 5 Crosslinking time dependence of gel content for 35 kV and 110 kV insulation cable crosslinked at 180℃

对凝胶含量测试后的样品进行平衡溶胀,并由 Flory-Rehner 公式求得 M_c :

$$M_c = \rho_p V_0 \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right) / \left[-\ln(1 - V_r) - V_r - \chi V_r^2 \right] \tag{4}$$

其中溶胀凝胶中的聚合物体积分数(V_r),可由下式求得

$$V_r = 1 / \left[\left(\frac{M_s \rho_p}{M_p \rho_s} \right) + 1 \right] \tag{5}$$

其中, M_p 为干燥凝胶的质量(g), M_s 为凝胶溶胀的溶剂的质量(g), ρ_p 为聚合物的密度(取 $\rho_p = 0.806$ g/cm³^[30]), ρ_s 为溶剂的密度(取 $\rho_s = 0.761$ g/cm³^[30]), χ 为 Huggins 参数(取 $\chi = 0.31$ ^[30]), V_0 为二甲苯的摩尔体积(取 $V_0 = 139.3$ cm³^[30]).

图 6 为由式(4)计算得到的 M_c 与交联时间的关系曲线. M_c 愈低,交联密度愈高.随着交联时间的延长, M_c 先逐渐减小再趋于一定值.在 180℃ LDPE 在 3~5 min 时已交联完全,此后 M_c 的值基本不变.与用 G' 计算结果一致,平衡溶胀法测试得到的 M_c 结果也表明,与 110 kV 电缆料相比较, 35 kV 电缆料的 M_c 略小,且 $M_{c35} \approx 1.5 \times 10^4$ 、 $M_{c110} \approx 1.7 \times 10^4$.两种方法得到的 M_c 值在同一数量级,表明流变学测试结果是可信的.需要指出,尽管样品均达到完全交联,由于两种方法所用到的测试样品的交联条件(温度、压力、时间等)存在一定差异,交联条件是否会对其 M_c 的计算结果有影响,尚需在以后的研究中探明.

图 7 给出了体系 M_c 与凝胶含量的关系.在

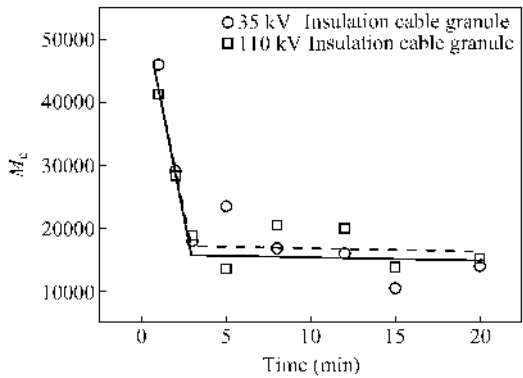


Fig. 6 Crosslinking time dependence of M_c for 35 kV and 110 kV insulation cable crosslinked at 180℃

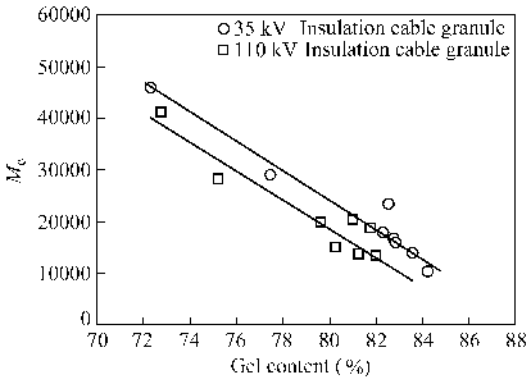


Fig. 7 Gel content dependence of M_c for 35 kV and 110 kV insulation cable crosslinked at 180℃

较大范围内, M_c 随凝胶含量的增加而降低, 当凝胶含量足够大时(恒定值附近) M_c 仍有所降低, 且在相同凝胶含量下, 与 35 kV 电缆料相比较, 110 kV 电缆料的 M_c 较低, 表明用 M_c 表征体系的交联程度更为客观.

3 结论

流变学方法可很好地研究较低温度、较长时间下 XLPE 交联过程的结构演化. 交联使其黏性及刚性均有所提高, 但刚性的提高幅度更大. 尽管平衡模量、凝胶含量接近, 交联平衡后, 110 kV 电缆料的黏性变化更为显著. 由 $\lg \eta' - \lg t$ 、 $\lg \eta'' - \lg t$ 关系曲线得到的预交联时间及黏弹性增长速率表明, 110 kV 电缆料的预交联时间较短, 而 35 kV 电缆料的弹性增长速率较快, 两者的黏性增长速率基本相同. 这可能是由于两种样品基体树脂结构参数不同所导致的. 相对常用的平衡溶胀法, 用流变测试方法得到长时区域体系线性储能模量 G' 并参照橡胶弹性理论, 计算得到体系的 M_c 的方法更为简便.

REFERENCES

1 Fwkwa T. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1988, 4(5): 9 ~ 16
2 Fwkwa T. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1988, 4(6): 15 ~ 20
3 Vaughan A S, Zhao Y, Barre L L, Sutton S J, Swinger S G. Eur Polym J, 2003, 39: 355 ~ 365
4 Zhen Jian(甄建). China Synthetic Resin and Plastic(合成树脂及塑料), 2003, 20(6): 43 ~ 46
5 Ciuprina F, Teissedre G, Filippini J C. Polymer, 2001, 42: 7841 ~ 7846
6 Li Xing(李星), Liu Donghui(刘东辉), Yang Ming(杨明), Xu Xingwei(徐兴伟), Wang Biquan(汪必全). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2002, 14(2): 5 ~ 8
7 Tu Chunchao(涂春潮), Qi Shuhua(齐暑华), Zhou Wenying(周文英), Wu Peng(武鹏), Zhang Xiangyu(张翔宇). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2005, 17(5): 58 ~ 61
8 Xiang Jian(项健), Wang Xiaoming(汪晓明), Guo Yan(郭颜), Gao Yuan(高原). Electric Wire and Cable(电线电缆), 2007, (6): 35 ~ 39
9 Yin Yan(尹燕), Jiang Yufeng(姜玉峰), Zhang Zongjun(张宗军). Electric Wire and Cable(电线电缆), 2006, (1): 43 ~ 44
10 Xie Kan(谢侃), Zhang Jianyao(张建耀), Liu Shaocheng(刘少成), Xu Ping(许平), Chen Dongmei(陈冬梅), Zhang Zuoguang(张佐光). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2006, (1): 127 ~ 130
11 Liu Ying(刘颖), Wu Daming(吴大明), Chen Weihong(陈卫红), Ding Yumei(丁玉梅), Xu Hong(许红). Plastics(塑料), 2004, 33(1): 1 ~ 4
12 Nie Ying(聂颖), Yan Feng(燕丰). China Chemical Abstracts(化工文摘), 2006, (6): 22 ~ 25
13 Smedberg A, Hjertberg T. Polymer, 1996, 38(16): 4127 ~ 4138
14 Smedberg A, Hjertberg T. Polymer, 2003, 44: 3395 ~ 3405
15 Jiang Peinan(蒋佩南). Electric Wire and Cable(电线电缆), 2007, (2): 1 ~ 5
16 Jia Xin(贾欣), Liu Ying(刘英), Cao Xiaolong(曹晓珑). Electric Wire and Cable(电线电缆), 2003, (6): 22 ~ 25
17 Zheng Q, Du M, Yang B B, Wu G. Polymer, 2001, 42: 5743 ~ 5747
18 Wu D F, Zhou C X, Hong Z, Mao D L, Bian Z. Eur Polym J, 2005, 41: 2199 ~ 2207

- 19 Charlot A, Auzely-Velty R. *Macromolecules*, 2007, 40: 9555 ~ 9563
- 20 Tribut L, Fenouillot F, Carrot C, Pascault J P. *Polymer*, 2007, 48: 6639 ~ 6647
- 21 Romani F, Corrieri R, Braga V, Ciardelli F. *Polymer*, 2002, 43: 1115 ~ 1131
- 22 Liu Jianye(刘建叶), Zhou Chixing(周持兴), Yu Wei(俞炜). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2007, 23(5): 182 ~ 185
- 23 Wu Gang(吴刚), Zheng Qiang(郑强), Jiang Lei(江磊), Song Yihu(宋义虎). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, (2): 357 ~ 360
- 24 Cao Yanxia(曹艳霞), Zheng Qiang(郑强), Du Miao(杜淼). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 408 ~ 412
- 25 Song Hongwen(宋鸿文). CN patent, 200410096614.0. 2004-12-03
- 26 Gong Fanghong(龚方红), Yu Qiang(俞强), Li Jinchun(李锦春), Lin Mingde(林明德). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 616 ~ 619
- 27 Flory P J, Rehner J. *J Chem Phys*, 1943, 11: 512 ~ 20
- 28 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Revised edition(修订版). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2000. 326 ~ 334
- 29 Rubinstein M, Colby R H, Li Hangquan(励杭泉). *Polymer Physics(高分子物理)*. Translated by Li Hangquan(励杭泉译). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 166 ~ 167; 183 ~ 188
- 30 Hendra P J, Peacock A J, Willis H A. *Polymer*, 1987, 28: 705 ~ 709

STUDIES ON STRUCTURE EVOLUTION OF LDPE DURING CROSSLINKING PROCESS BY RHEOLOGICAL TESTS

YANG Hongmei^{1,2}, YANG Yongzhu¹, ZHANG Xiaohu¹, ZHENG Qiang^{1,2}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, ² Key Laboratory of Macromolecular Synthesis
and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Two commercial crosslinkable polyethylene insulation cable granules, used for 35 kV and 110 kV voltage insulation respectively, with the similar melting point and crosslinking temperature, were chosen as experimental samples for examining their linear dynamic responses during cross-linking. In order to detect the structure evolution of the two samples during crosslinking, dynamic time sweep test was carried out at 140°C, 145°C and 150°C using parallel plates model with an Advanced Rheometric Expansion System. It can be found that the pre-crosslinking time decreased with the increase of crosslinking temperature for both samples during the dynamic time sweep test, but the rising rates of the dynamic viscosity (η') and dynamic rigidity (η'') for both samples were independent of temperature. Compared with 110 kV insulation cable granules, 35 kV insulation cable granules showed higher rising rate of η'' , similar rising rate of η' and longer pre-crosslinking time at the same temperature during crosslinking. As a criteria of crosslinking density, the number-average molecular weight between the junction of the networks for crosslinked samples, M_c , was calculated on the basis of the rubber elasticity theory, using the data of dynamic modulus G' obtained from plotting dynamic storage modulus (G') versus frequency (ω) at terminal zone where ω approaches 0. The value of M_c of 35 kV insulation cable granules calculated through rheological method was lower than that of 110 kV insulation cable granules. Moreover, the M_c dependence on crosslinking time was probed through the equilibrium swelling method. The values of M_c of totally crosslinked insulation cable getting from rheological method were similar to those from equilibrium swelling method although they crosslinked at different conditions.

Keywords Polyethylene, Crosslinking, Crosslinking density, Rheology, Equilibrium swelling