http://pmse.scu.edu.cn

光辐照交联高密度聚乙烯耐环境应力开裂与直流电性能

陈珍珍[1]，谢书鸿[1]，闫志雨[1]，邱兴宇[1]，牛学超[1]，王 凯[2]，赵新东[2]，杨佳明[2]
（1.中天科技海缆股份有限公司，江苏 南通 226010；2.工程电介质及其应用教育部重点实验室(哈尔滨理工大学)，黑龙江 哈尔滨 150080）

摘要：为满足深海光电复合缆在高压力、强腐蚀性海水环境中的运行要求，文中选择具有良好阻水性能且可耐受直流高压的高密度聚乙烯(HDPE)作为电缆绝缘材料。但结晶度较高的HDPE耐环境应力开裂性能较差，为此采用交联改性来加强片晶间的作用力来保证材料在保持阻水性能的同时能极大地提高材料的耐开裂特性。鉴于HDPE加工温度高(~140 ℃)，与传统的过氧化物交联及硅烷交联工艺适配性差的问题，提出了基于光敏的紫外光引发交联技术，配合一种含有多不饱和双键的交联助剂制备了不同交联度的HDPE材料。从拉伸与热延伸试验得出，随着材料交联度的提高，片晶间的相互作用明显增强，有效提升了材料的耐环境应力开裂性能(>900 h)，并保持了优异的阻水特性(<0.125%)；基于第一性原理计算，并结合空间电荷分布、直流电阻率与直流击穿强度测试得到，交联助剂的极性基团——羰基在材料内引入了0.8 eV的空穴陷阱与1.9 eV的电子深陷阱，在材料内部有效抑制了空间电荷注入现象，并提高了材料的直流电阻率，保持了材料的直流击穿强度。

关键词：高密度聚乙烯；紫外光辐照交联；耐环境应力开裂；直流电性能
中图分类号：TQ325.1+2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)08-0138-09

面向我国海洋经济的开发需求，发展轻型海底光电复合缆对实现近远海区域的科学研究与海岛联通具有重要意义。海底光电复合缆不但具有传输速率高、保密性好、可靠性高等优点，同时可为海上监测设备、作业平台等传输电能[1~3]。敷设于水深1~8 km的轻型海底光电复合缆长期工作在高水压与强腐蚀性的海水环境中，其绝缘层直接接触海水且同时承担绝缘、阻水和护层作用，对材料的环境耐受性具有较大挑战[4,5]。根据轻型海底光电复合缆的组成结构，绝缘层不但需具有优异的直流电性能，同时需满足海底复杂工况所要求的指标[4]。

对于高压海底电缆而言，一般采用热压、焊接等制备的金属护套与阻水层实现径向阻水的需求，保证绝缘层的干燥[6]。考虑轻型海底光电复合缆的结构要求与运行条件，难以设计金属护套作为阻水结构，而高密度聚乙烯(HDPE)制备的绝缘层能够在海缆经济寿命期间内保持较为优异的阻水特性，维持稳定的绝缘性能[7,8]，但是由于其链结构与结晶特性决定了HDPE的耐环境应力性能较差，在强腐蚀性海水中极易出现开裂现象[9]。在保持HDPE的阻水性能的前提下，采用交联改性可以获得优异的耐环境应力开裂改善效果[10,11]。魏江涛基于过氧化二异丙苯(DCP)引发自由基提高大分子链支化度、接枝改性2种方式实现了材料的耐开裂特性提高[12]，宋明明制备了HDPE、线型低密度聚乙烯(LLDPE)与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混并交联的护套材料，结果表明，添加0.5%DCP的护套材料具有最高的耐环境应力开裂时间[13]。但考虑到HDPE的加工温度较高及复杂的光电复合线芯结构，热敏感的过氧化物交联方式极易在挤出机中出现焦烧现象，采用交联

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0144
收稿日期：2023-08-31
通讯联系人：闫志雨，主要从事交直流高压电缆研发与应用研究，E-mail：yanzy@chinaztt.com；
杨佳明，主要从事电缆绝缘技术与理论研究，E-mail: jmyang@hrbust.edu.cn

Tab. 1 Number and composition ratio of materials　phr

Materials	HDPE	Crosslinking agent	BP	Anti-oxidant1010
HDPE	100	0	0	0.3
XLPE1	100	0.9	1.6	0.3
XLPE2	100	0.9	1.8	0.3
XLPE3	100	0.9	2.0	0.3

管道也会降低生产效率，同时HDPE阻水性好，难于实现硅烷交联[14]。故而选用不具有热敏感特性的紫外光辐照交联技术，克服挤出过程中的焦烧现象，且所要求的交联温度较低，在微秒级即可实现材料的交联反应，易于实现高效率、大厚度的海底光电复合缆绝缘层的加工[15]。

本文基于365 nm单波长的紫外光辐照交联技术，联合交联助剂制备了不同交联度的交联聚乙烯(XLPE)材料，采用热延伸试验、凝胶含量测定与拉伸试验表征了材料的交联程度与力学性能，利用耐环境应力开裂试验考察了交联改性材料的环境耐受性，进一步通过直流电阻率、空间电荷分布与直流击穿测试评价了交联改性对材料的直流电性能的影响。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

国产基础树脂HDPE：密度为0.95 g/cm^3，熔融指数为0.9 g/10 min；国产光引发剂：二苯甲酮(BP)；国产交联助剂：一种含有多不饱和双键且具有羰基极性基团的有机化合物；抗氧剂1010：有效含量>98%。

密炼机；平板硫化仪；国产紫外光辐照设备（365 nm单波长LED紫外光辐照阵列）：功率为1641 mW/cm^2，传送试样速度为0.5 cm/s。

1.2　试样制备

将密炼机温度设置为140 ℃，转速为60 r/min。按照如Tab.1所示配比，将HDPE、抗氧剂1010置于转矩流变仪中混炼3 min，而后加入交联助剂继续混炼2 min，最后将BP添加至密炼机中继续混炼3 min，使材料中各组分分散均匀，获得HDPE共混材料。进一步将材料按照试样厚度要求置于不同模具中，在140 ℃的平板硫化仪中压制成型，先在0 MPa的压力下将材料完全熔融，而后每5 min阶梯升压5 MPa，10 MPa至15 MPa，热压定型完成后，将试样置于功率为1641 mW/cm^2、速度为0.5 cm/s的紫外光辐照设备传送带上，完全辐照7次，而后进入水冷机冷却至室温。制备的试样置于80 ℃的真空烘箱内真空处理48 h以消除试样的内应力，最终改性得到XLPE1，XLPE2和XLPE3不同交联程度的绝缘材料样品。

紫外光辐照过程中应控制在较低的辐照剂量下使试样获得合理的交联度，以减少HDPE材料大分子链结构的损伤。通过引入交联助剂可有效捕获处于激发态的光引发剂，有效提高材料的交联程度，同时利用多不饱和双键结构实现大分子链间的连接，从而形成体型网状的交联结构，较链自由基间的交联键形成更加高效。在紫外光辐照交联过程中，首先BP吸收紫外光跃迁至单重态而后迅速转为三重态，夺取HDPE大分子链上的氢原子，生成HDPE•与BP-H•自由基，交联助剂中的不饱和双键受BP-H•自由基氢化形成烯丙基自由基，最终大分子自由基与烯丙基自由基发生自由基链增长反应，形成三维网状的XLPE结构，反应机理如Fig.1所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　材料理化性能测试：凝胶含量测试按照JB/T 10437-2004进行。采用二甲苯溶液作为萃取剂，在140 ℃二甲苯溶液沸腾状态下将未交联的分子链溶于溶液中，萃取时间12 h，对各组分试样进行3次测试，取3次测试结果的平均值以消除误差。

热延伸试验按照国标GB/T 2951.21-2008进行。采用JB/T 10437-2004中规定的5A型哑铃试样，厚度为(1.00±0.05) mm，对每组分试样进行3次负载伸长率与永久变形率测试，取3次测试结果的平均值。拉伸试验在多功能电子拉力机上进行，拉伸速

度设定为50 mm/min。

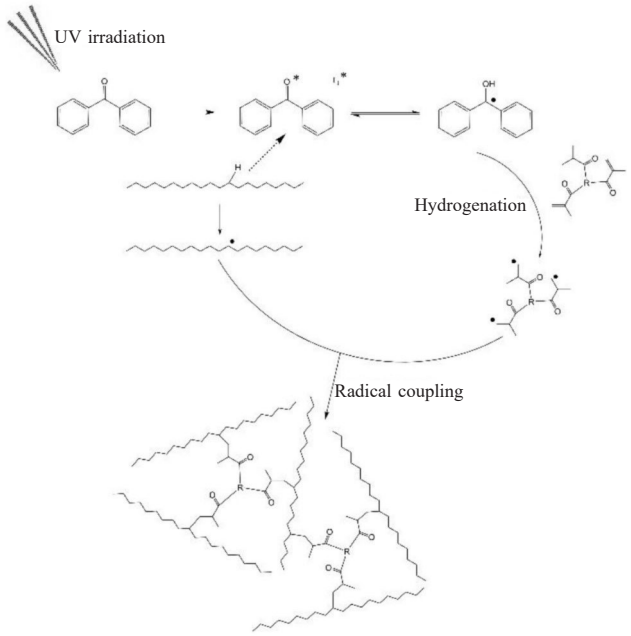


Fig. 1 Mechanism of UV irradiation crosslinking reaction

耐环境应力开裂特性按照国标GB/T 2951.41-2008进行。试验溶液为壬基酚聚氧乙烯醚(TX-10)体积分数为10%的水溶液。每组分设置10个试样，放入试管并置于50 ℃的恒温水浴箱中，任一出现开裂的时间(F0)为环境应力开裂时间。试样厚度为2 mm，刻痕深度为0.3~0.4 mm。

阻水性能测试时，首先将1 mm厚的平板试样置于浓度为3.5%的NaCl盐水中，以模拟海水环境，测试压力为50 MPa，测试放置120 h的海水渗入量，应用精密天平(精度0.1 mg)测定试样的质量变化，计算海水渗入比例。

1.3.2 材料直流电性能测试：空间电荷测试基于电声脉冲法(PEA)测量原理。极化场强为40 kV/mm、加压极化时间为1800 s，极化完成后撤去直流高压并将高压极接地短路，测试时间设定为1800 s，试样厚度为200 μm，获得试样在极化与短路过程中试样内空间电荷分布与电场分布信息。

直流电阻率测试采用三电极测试系统。试样厚度为200 μm，蒸镀铝电极，其中高压极直径为74 mm、测量极直径为50 mm，保护极内外径分别为50 mm与54 mm，三电极系统置于接地的屏蔽盒中，对试样施加以10 kV/mm的极化电压，极化15 min后读取流经试样的体电流值。

直流击穿强度测试采用二电极系统。高压极直径为26 mm，接地极直径为70 mm，较大的圆柱电极可以充分暴露试样的缺陷，试样厚度为100 μm，测试中将试样与电极均浸入二甲基硅油中，以避免沿面放电、击穿的发生。

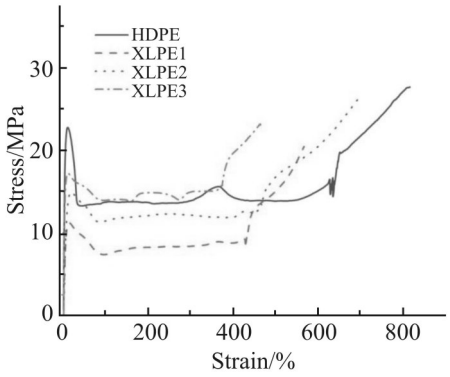


Fig. 2 Stress- strain curves of HDPE and cross- linked modified materials

2 结果与讨论

2.1 交联特性与物理力学性能

凝胶含量测试与热延伸测试常被作为表征交联材料交联程度的测试手段，为明确经紫外光辐照后添加不同含量BP的材料的交联程度，对3种交联改性材料进行凝胶含量测试与热延伸试验，结果如Tab.2所示。由于HDPE为热塑性材料，其凝胶含量与200 ℃的热延伸试验无法进行，故而仅对HDPE进行拉伸试验。从Tab.2可以看出，随着BP含量的提高，材料的凝胶含量呈现先上升后下降的趋势。XLPE2的凝胶含量最高，为82.19%，耐热性能在3种材料中表现最优，负载伸长率与永久变形率分别为27.5%与0%。

拉伸试验如Fig.2所示，可以看出，3种XLPE材料的拉伸强度与断裂伸长率表现均低于纯HDPE材料，但在3种交联改性材料中，XLPE2材料表现最优，具有相似于HDPE材料的拉伸特性，其拉伸强度与断裂伸长率分别为26.63 MPa与700.76%。交联改性后得到的XLPE材料的屈服强度相比于HDPE材料显著降低。从应力-应变曲线中可以得出，交联改性后的XLPE材料具有相比于HDPE材料更短的冷拉过程，说明无定形相中分子链间形成的交联键增强了片晶间的相互作用，使得在较低的应变下分

子链无法继续在外力作用下取向，片晶间的滑移和分离愈发困难，从而提前发生结晶相中分子链的解缠并逐渐破碎的应变硬化现象区。

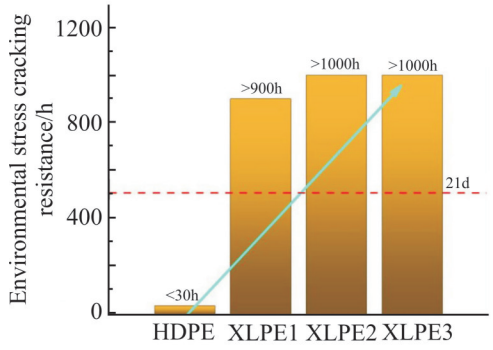


Fig. 4 Environmental stress cracking resistance time of materials

2.2 耐环境应力开裂特性

敷设于海底的光电复合缆绝缘层直接接触强腐蚀性海水，半结晶特性的聚合物绝缘材料易出现应力开裂现象，严重影响绝缘层的结构完整性与可靠性，因此需重点考察材料的耐环境应力开裂特性。耐环境应力开裂测试利用极性溶液以加速材料的开裂过程，每组材料测试10个试样，任一试样出现开裂则为测试结束，并将此时间作为耐环境应力开裂时间，测试结果如Fig.3所示，开裂时间数据如Fig.4所示。从Fig.3可以看出，30 h内HDPE试样在压痕的纵向方向均有不同程度的开裂，而将HDPE材料进行交联改性后，将耐环境应力开裂试验时间从30 h

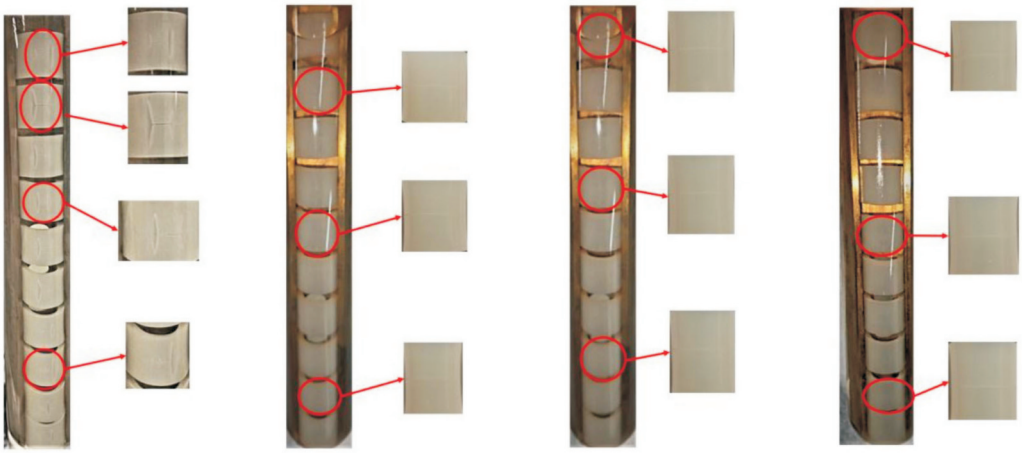


Fig. 3 Diagram of environmental stress cracking resistance specimens

提升至1000 h，结果显示XLPE1试样耐环境应力开裂时间高于900 h，XLPE2与XLPE3材料试样随着交联度的提高耐环境应力开裂时间均达1000 h以上，且直至测试结束均未出现开裂现象。

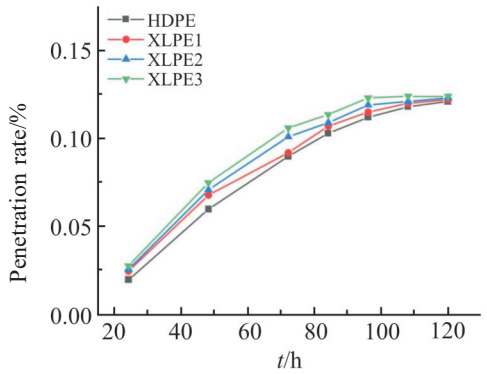


Fig. 5 Water- blocking properties of HDPE and cross- linked modified materials

从Fig.3与Fig.4可知，基于紫外光引发技术，调控HDPE材料的交联度，可将材料内链间作用力从强度较小的范德华力转变为共价键，强化链间的相互作用能力，并提高临近片晶、球晶的限制作用，改变材料的结晶尺度与致集性，可有效降低极性试剂通过材料的缺陷渗入，抑制试样在应力作用下银纹的产生与发展，故而可有效提高材料的耐环境应力开裂性能[16,17]。

2.3 阻水特性

在深海中电缆绝缘层直接接触高压海水，在电缆服役过程中海水的渗入会严重影响绝缘材料的直流电性能，因此需保证绝缘层材料具有较低的海水渗入率。Fig.5所示为HDPE与交联改性后HDPE材料的渗水率随时间变化曲线。从图可以看出，在前

Tab. 2 Number and composition ratio of materials

Materials	Gel content /%	Thermal elongation	
		Load elongation /%	Permanent deformation /%
HDPE	0		
XLPE1	78.56	37.5	5
XLPE2	82.91	27.5	0
XLPE3	81.19	32.5	0

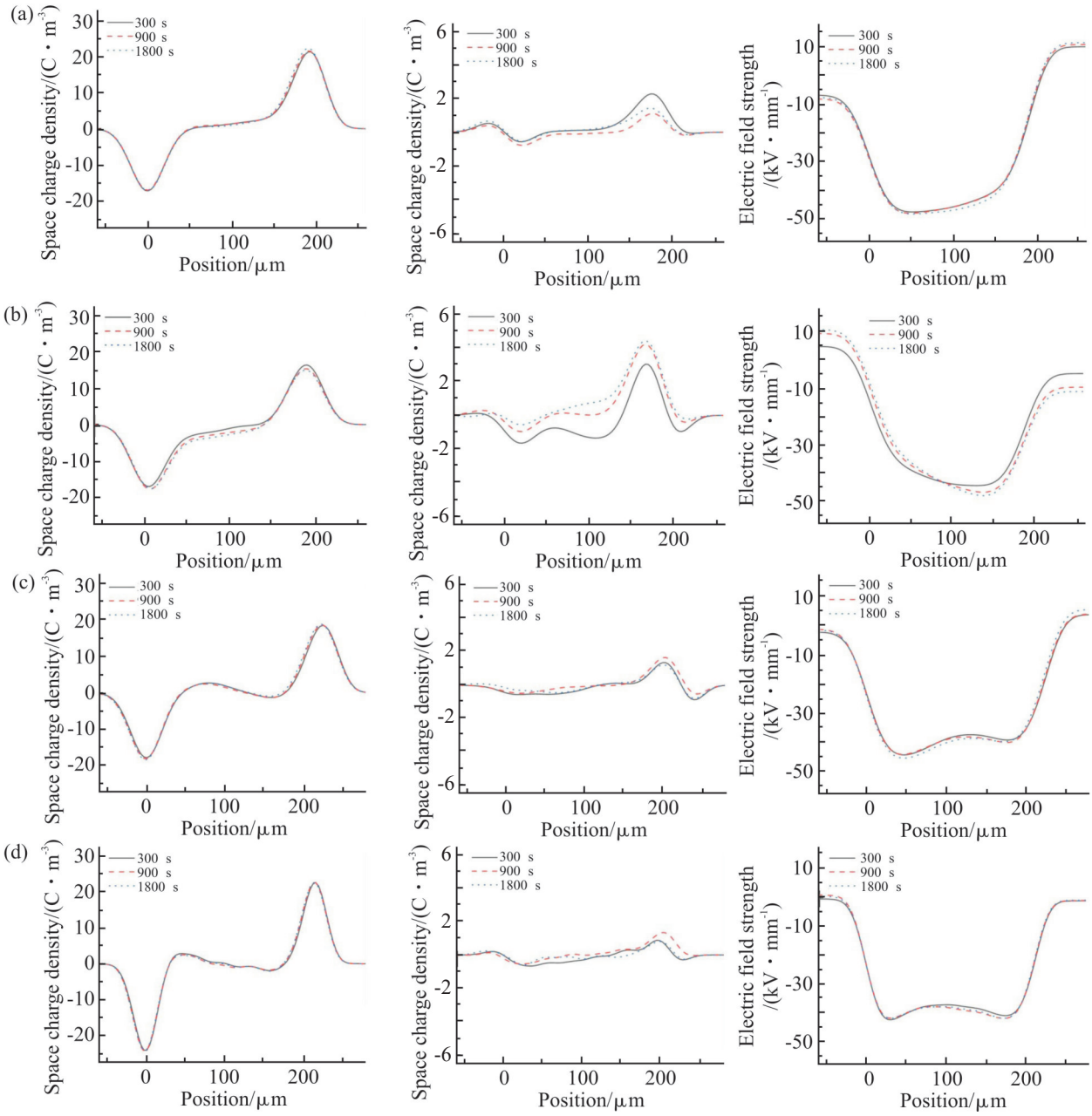


Fig. 6 Space charge distribution characteristics of materials
(a): HDPE; (b): XLPE1; (c): XLPE2; (d): XLPE3

96 h,材料的渗水量变化从高到低依次为XLPE3,XLPE2,XLPE1和HDPE,其中HDPE与XLPE1具有相似的渗水过程,结合Tab.2可知,材料初始渗水速度与交联度具有明显关联,交联改性致使材料由粗大片晶转变为细碎片晶,提高了晶区与无定形区界面、增加了渗水通道,导致浸水初期水渗入量明显提高,但最终交联改性材料具有与HDPE相近的渗水率,约为0.125%,满足深海光电复合缆的使用条件。

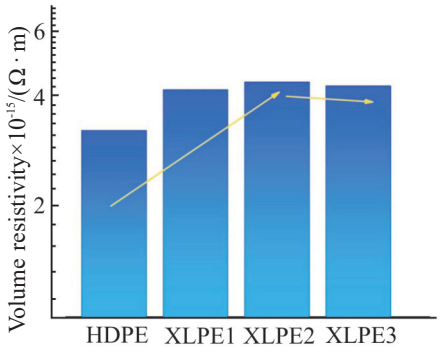


Fig. 7 Volume resistivity of materials

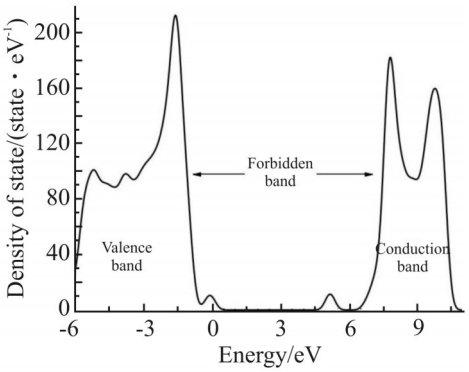


Fig. 8 Trap characteristics of LDPE-*g*-crosslinking agent

2.4 空间电荷特性与电阻率

在保证材料的耐环境与力学性能的同时,还需考虑材料的直流空间电荷特性,在绝缘层中空间电荷的注入与积聚会加速材料的老化,产生放电甚至击穿现象,致使海底光电复合缆的可靠性下降。4种材料的空间电荷分布特性如Fig.6所示,从图可以看出,极化过程中4种材料均具有较为优异的空间电荷分布特性,其中HDPE与XLPE1分别表现为阳极注入与阴极注入为主导,而XLPE2与XLPE3在电极附近呈现异极性的空间电荷分布情况,其中XLPE1与XLPE3材料表现出较为稳定的空间电荷分布情况,且试样内空间电荷分布与积聚现象优于HDPE材料。从短路过程中可以看出,短路300 s时,XLPE2与XLPE3具有相对于HDPE试样更低的空间电荷,但消散速度明显慢于HDPE材料。4种试样内的电场强度分布中,最大电场畸变从低到高依次为XLPE3,XLPE2,XLPE1,HDPE。进一步进行体积电阻率测试,结果如Fig.7所示,3种交联改性的XLPE材料的体积电阻率均高于HDPE材料,提高约1.8倍。

结合凝胶含量测试与热延伸实验得出,HDPE材料在紫外光交联作用下使XLPE材料获得良好的交联效果,表明交联助剂通过桥键的作用使得材料获得充分交联,且在交联过程中以共价键的形式连接至XLPE大分子链中[18]。故通过模拟软件进行仿真计算,采用广泛应用的密度泛函理论(DFT),交换相关泛函设定为耗时较低的B3LYP,基组水平设置为6-31G(d)对聚合度设置为10的接枝改性HDPE大分子链模型,进行电子态密度(DOS)计算[19],结果如Fig.8所示,导带为最高未占据分子轨道之上,价带为最低占据分子轨道之下,位于两者之间的间隙为禁带。由于分子内存在极性基团的交联助剂在交联反应过程中引入材料体系内,为材料内可引入0.5 eV的空穴陷阱与1.9 eV的电子深陷阱,深陷阱的引入可以在试样表面形成荷电点阵,抑制电极进一步向试样内注入电子与空穴,并在深陷阱作用下加强载流子入陷几率,而已入陷电荷的陷阱可对载流子散射,显著降低载流子的迁移率与浓度,从而有效抑制材料电导率并改善材料的空间电荷特性[20~22]。

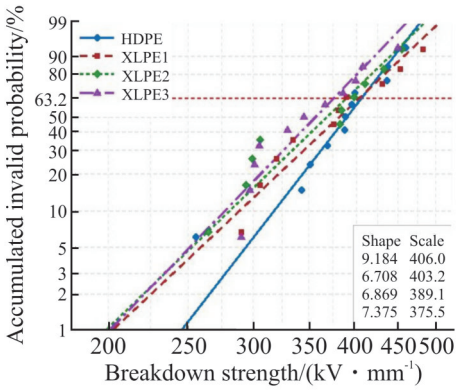


Fig. 9 DC breakdown strength of materials

2.5 直流击穿强度分析

4组材料的直流击穿强度如Fig.9所示。从图可以看出,随着引发剂BP填充量的提高,3种XLPE材料的击穿强度呈现下降的趋势,其中XLPE3材料的

特征击穿强度下降幅度最大，至375.5 kV/mm。这是由于在试样真空处理过程中，紫外光交联剂BP的副产物苯丙哪醇较难迁出，而交联副产物存留在材料内会引入缺陷，易出现电场积聚等加速绝缘失效的现象。而XLPE1具有与HDPE材料相近的击穿强度，说明交联助剂的引入可以削弱副产物所导致的材料耐电强度的下降，综合而言，3种改性材料的击穿强度下降程度较小。

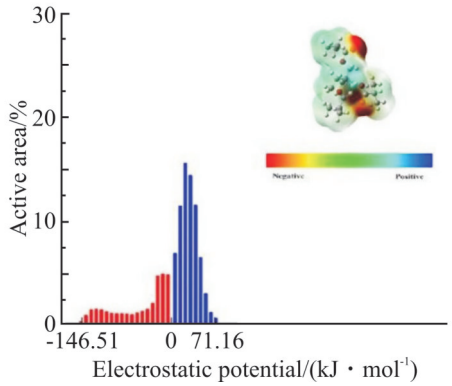


Fig. 10 Electrostatic potential distribution of crosslinking agent

利用量子化学方法应用Multiwfn程序对分子表面的静电势(ESP)进行计算[23]，分析极性交联助剂分子的表面静电势特征，结果如Fig.10所示。正静电势区作为电子俘获区，负静电势区作为空穴俘获区，这些区域可以降低电子的平均自由程，减少高能电子的产生，材料内的交联助剂中含有的极性基团——羰基使分子电子云偏移产生较大的负静电势区与面积较大的正静电势，在高电场下材料中高能电子与其发生碰撞与散射，有效降低了载流子迁移率，进而维持了较高的耐电强度。

3 结论

(1) 紫外光交联改性后的HDPE随材料交联程度的提高，环境应力开裂时间延长，材料的环境耐受性显著提高，并保持与HDPE材料相近的阻水特性。

(2) 交联助剂的引入，改善了交联后HDPE材料的空间电荷分布特性，降低了长时加压下试样内的电场畸变率、提高了材料的直流电阻率，并具有较高的直流击穿强度。

(3) HDPE材料的交联改性与交联助剂的引入兼顾材料的耐环境应力开裂特性与直流电性能，有利于深海光电复合缆的绝缘层材料性能的进一步提高。

参考文献：

[1] Xu Z N, Hu Z W, Zhao L J, *et al*. Application of temperature field modeling in monitoring of optic- electric composite submarine cable with insulation degradation[J]. Measurement, 2019, 133: 479-494.

[2] Bryan C. Undersea cables and the future of submarine competition [J]. Bulletin of the Atomic Scientists. 2016, 72: 234-237.

[3] 吴飞龙, 杨力帆. 光电复合技术在我国110kV海底电缆中的首次应用[J]. 中国电力, 2011, 44(2): 27-30.
Wu F L, Yang L F. First application of optical fiber composite technology in 110 kV submarine cable in China[J]. Electric Power, 2011, 44(2): 27-30.

[4] 蔡炳余, 栗雪松, 谢书鸿, 等. 浅谈海底观测网试验系统用深海光电复合缆[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2014(1): 5-7.
Cai B Y, Li X S, Xie S H, *et al*. Outline of deep sea optical fiber composite power cable used in underwater observatory network experiment system[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2014(1): 5-7.

[5] 王国忠. 海底光电复合缆的研制[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2009(1): 11-13.
Wang G Z. Development of submarine optic/electric composite cable[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2009(1): 11-13.

[6] 王珊珊, 孟阳, 邵京伟, 等. 220 kV高压电力电缆阻水结构分析[J]. 黑龙江电力, 2021, 43(6): 526-529.
Wang S S, Meng Y, Shao J W, *et al*. Analysis of water blocking structure of 220 kV high voltage power cable[J]. Heilongjiang Electric Power, 2021, 43(6): 526-529.

[7] Ishii R, Cho D C, Mori T, *et al*. Electrical properties of low-density polyethylene prepared by different manufacturing process [J]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena IEEE, 1999,2: 642-645.

[8] Seven K M, Cogen J M, Gilchrist J F. Nucleating agents for high-density polyethylene- a review[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56:541-554.

[9] Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P, Breiby D W, *et al*. Investigating the role of anionic surfactant and polymer morphology on the environmental stress cracking (ESC) of high-density polyethylene

[J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 89: 442-453.

[10] Ren Y Q, Sun X J, Chen L L, *et al.* Structures and impact strength variation of chemically crosslinked high- density polyethylene: effect of crosslinking density[J]. RSC Advances, 2021, 12: 6791-6797.

[11] Sirisinha K, Boonkongkaew M, Kositchaiyong S. The effect of silane carriers on silane grafting of high- density polyethylene and properties of crosslinked products[J]. Polymer Testing, 2010, 29: 958-965.

[12] 魏江涛. 高密度聚乙烯耐环境应力开裂改性及性能研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2016.
Wei J T. The Modification on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene and its properties study [D]. Guizhou: Guizhou University, 2016.

[13] 宋明明. 聚乙烯电缆护套耐环境应力开裂性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
Song M M. Study on Factors affecting environmental stress cracking resistance of polyethylene composites for cable[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.

[14] 闫轰达, 李文鹏, 李维康, 等. 高压电缆用交联聚乙烯抗焦烧与绝缘特性研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(8): 22-27.
Yan H D, Li W P, Li W K, *et al*. Study on scorch resistance and insulating properties of cross- linked polyethylene for high voltage cables[J]. Insulating Materials, 2022, 55(8): 22-27.

[15] Shao M Z, Li C Y, Hong Z, *et al*. Ultraviolet light irradiated high-efficiency crosslinking and insulating properties of LLDPE/EPDM blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e54995.

[16] 魏江涛, 罗筑, 杨乐, 等. 过氧化物熔融接枝改性对高密度聚乙烯耐环境应力开裂性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 7-12.
Wei J T, Luo Z, Yang L, *et al*. Influence of modification by grafting with peroxide on environmental stress cracking resistance of PE-HD[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9): 7-12.

[17] 叶昌明. HDPE耐环境应力开裂的机理、影响因素和改进[J]. 塑料科技, 2002(5): 55-58.
Ye C M. Mechanism, effect factors and improvement of environmental stress cracking of HDPE[J]. Plastics Science and Technology, 2002(5): 55-58.

[18] 仇鹏. 交联助剂对UV-XLPE机械物理性能及直流电性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
Qiu P. Effects of crosslinking auxiliary agent on mechanical physical properties and DC electrical properties of UV- XLPE [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2020.

[19] Qing L, Fu T, Chun Y, *et al.* Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films[J]. Journal of Electrostatics, 2010, 68: 243-248.

[20] 赵健康, 赵鹏, 陈铮铮, 等. 高压直流电缆绝缘材料研究进展评述[J]. 高电压技术, 2017, 43(11): 3490-3503.
Zhao J K, Zhao P, Chen Z Z, *et al*. Review on progress of HVDC cables insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3490-3503.

[21] Sun X, Yang F, Yao Z. Enhanced electrical insulating properties of polyethylene by incorporating polyethylene- g- polystyrene graft copolymers[J]. Polymer International, 2021, 70: 193-201.

[22] Zhao X D, Zhao H, Sun W F. Significantly improved electrical properties of crosslinked polyethylene modified by UV-initiated grafting MAH[J]. Polymers, 2020, 12: 62.

[23] Tian L, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.

Environmental Stress Cracking Resistance and Direct Current Performance of UV-Irradiated Crosslinked HDPE

Zhenzhen Chen[1], Shuhong Xie[1], Zhiyu Yan[1], Xingyu Qiu[1], Xuechao Niu[1], Kai Wang[2]
Xindong Zhao[2], Jiaming Yang[2]
（*1. Zhongtian Technology Submarine Cable Co., Ltd, Nantong 226010, China; 2. Key Lab of Engineering Dielectrics and Their Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*）

ABSTRACT: To meet the operational demands of deep-sea optoelectronic composite cables subjected to high pressure and corrosive seawater environments, high-density polyethylene (HDPE) is chosen as insulating material due to its excellent water-blocking properties and resistance to DC high-voltage. However, HDPE with high crystallinity exhibits poor resistance to environmental stress cracking. To address this issue, cross-linking modification was employed to enhance inter-lamellar cohesion, thereby ensuring the material retains its water-blocking properties while significantly improving its resistance to cracking. Considering the high processing temperature of HDPE (~140 ℃) and its poor compatibility with traditional peroxide and silane cross-linking processes, a method for preparing HDPE materials with varying degrees of cross-linking was proposed by photosensitive ultraviolet-initiated cross-linking technology in conjunction with a cross-linking additive containing polyunsaturated double bonds. Tensile and thermal elongation test reveal that as the degree of cross-linking increases, inter-lamellar interactions are substantially strengthened, leading to improved resistance to environmental stress cracking. The cross-linking additives effectively enhance the resistance to environmental stress cracking (>900 h) while maintaining excellent water resistance (<0.125%). Based on first principles calculations and supported by analyses of space charge distribution, DC resistivity, and DC breakdown strength test, it is found that the polar groups of the cross-linking additives, particularly carbonyl group, introduce hole traps of 0.8 eV and deep electron traps of 1.9 eV within the material. This effectively suppresses the phenomenon of space charge injection and enhances the material's DC resistivity while preserving its DC breakdown strength.

Keywords: high density polyethylene; UV irradiation crosslinking; resistance to environmental stress cracking; direct-current performance