复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

紫外光交联低压三元乙丙橡胶电缆绝缘材料配方与性能

邵满智 赵洪 李春阳 杨旭 韩志东 岳振国

Formulation and properties of UV crosslinked low voltage ethylene propylene diene monomer cable insulation material

SHAO Manzhi, ZHAO Hong, LI Chunyang, YANG Xu, HAN Zhidong, YUE Zhenguo

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211217.003

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米SiO_2对交联聚乙烯交/直流击穿强度和耐电树枝性能影响

Effects of nano SiO_2 on AC/DC breakdown strength and electrical treeing resistance of cross-linked polyethylene

复合材料学报. 2019, 36(9): 2031-2041 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181226.001

抗氧剂/光稳定剂对3D打印光致变色木塑复合材料性能的影响

Effect of antioxidant/light stabilizer on properties of 3D printed photochromic wood-plastic composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 761-769 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200617.002

纳米SiO_2接枝硬脂酸甘油酯型流滴剂/辐照聚乙烯复合材料的制备及其性能

Preparation and characterization of glyceryl stearate dropping agent modified nano SiO_2/preirradiated-polyethylene graft composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2336-2342 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180112.001

改性纳米SiO_2/硅橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of modified nano SiO_2/silicone rubber composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1700-1707 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180930.001

微纳米SiO_2/低密度聚乙烯复合材料的空间电荷性能

Space charge properties of micro and nano SiO_2/low density polyethylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2541-2551 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190401.002

纳米TiO_2/液体硅橡胶直流电缆附件绝缘复合材料的介电性能

Dielectric properties of nano TiO_2/liquid silicone rubber composites for direct current cable accessories insulation

复合材料学报. 2019, 36(1): 104-113 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.002

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 39 卷 第 12 期 12 月 2022 年
Vol. 39 No. 12 Dec 2022

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20211217.003

紫外光交联低压三元乙丙橡胶电缆绝缘材料配方与性能

分享本文

邵满智[1]，赵洪[1]，李春阳*[1]，杨旭[1]，韩志东[1]，岳振国[2]

（1. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用技术教育部重点实验室，哈尔滨 150080；
2. 浙江晨光电缆股份有限公司，平湖 314204）

摘 要：为了将具有更高效率、更低功耗的紫外光交联技术用于三元乙丙橡胶 (EPDM) 电缆绝缘层生产，以达到节能减排、高效生产的目标，需研发低固体填料配方体系的 EPDM 绝缘材料。本文分别通过添加线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和少量纳米 SiO_2 两种方法对 EPDM 进行补强。设计了可光交联的 EPDM 绝缘材料配方，并系统研究了紫外光交联 EPDM 材料的力学性能、交联性能、电学性能。结果表明，随着辐照时间的延长，EPDM 力学性能明显下降，交联度迅速上升。与 EPDM 相比，LLDPE/EPDM 材料交联程度和力学性能明显升高，当 LLDPE 含量为 10wt% 时，LLDPE/EPDM 材料断裂伸长率为 539%，拉伸强度为 12 MPa，邵氏硬度为 80 A，可以满足使用要求。对于 SiO_2/EPDM 材料，当 SiO_2 含量为 4%(与橡胶的质量比，下同) 时，力学性能最优，断裂伸长率为 596%，拉伸强度为 14 MPa。与 EPDM 相比，SiO_2/EPDM 复合材料的硬度变化不大，但交联程度降低，当辐照时间为 12 s 时，延伸率为 40%，但仍可满足使用要求。添加 0.5% 抗氧剂 1010 可以抑制材料辐照交联过程中的降解，复合材料的力学性能大幅度提升，同时可以为 EPDM 绝缘材料提供较好的耐热老化性能。两种适用于紫外光交联技术的 EPDM 电缆绝缘材料均可满足电缆绝缘使用要求。其中，LLDPE 补强材料的交联度和电学性能更优，但是对材料的硬度影响较大，而 SiO_2 对复合材料的硬度几乎没有影响，但是交联度与电学性能略有下降。

关键词：紫外光交联；三元乙丙橡胶；线性低密度聚乙烯；纳米 SiO_2；抗氧剂

中图分类号: TM215.2；TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)12-5922-12

Formulation and properties of UV crosslinked low voltage ethylene propylene diene monomer cable insulation material

SHAO Manzhi[1], ZHAO Hong[1], LI Chunyang*[1], YANG Xu[1], HAN Zhidong[1], YUE Zhenguo[2]

(1. Key Lab of Engineering Dielectrics and Their Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. Zhejiang Chenguang Cable Company Limited, Pinghu 314204, China)

Abstract: In order to employ the high-efficiency, low-power-consumption ultraviolet light technology for the cross-linking of the ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber cable insulation layer and achieve the goal of energy conservation, pollution reduction and efficient production, it is necessary to develop EPDM insulation formulation with low content of solid fillers. In this paper, EPDM was reinforced by adding linear low density polyethylene (LLDPE) and a small amount of nano SiO_2. The formula of photo crosslinkable EPDM insulating material was designed, and the mechanical, crosslinking and electrical properties of UV crosslinked EPDM were systematically studied. The results show that, with the irradiation time increasing, the mechanical properties of EPDM are significantly decreased, and the crosslinking degree is rapidly increased. Compared with EPDM, the crosslinking

收稿日期：2021-10-21；**修回日期**：2021-11-26；**录用日期**：2021-12-02；**网络首发时间**：2021-12-20 11:09:11
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211217.003
基金项目：国家自然科学基金 (52107015)
通信作者：李春阳，博士，讲师，硕士生导师，研究方向为电力电缆及其附件用聚合物绝缘材料 E-mail: lichunyang_hust@163.com
引用格式：邵满智，赵洪，李春阳，等. 紫外光交联低压三元乙丙橡胶电缆绝缘材料配方与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5922-5933.
SHAO Manzhi, ZHAO Hong, LI Chunyang, et al. Formulation and properties of UV crosslinked low voltage ethylene propylene diene monomer cable insulation material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5922-5933(in Chinese).

degree and mechanical properties of LLDPE/EPDM materials are significantly higher. When the LLDPE content is 10wt%, the elongation at break of the LLDPE/EPDM material is 539%, the tensile strength is 12 MPa, and the Shore hardness is 80 A, which can meet the requirements of use. For SiO_2/EPDM composite, when the SiO_2 content is 4% (mass ratio to rubber), the mechanical properties are the best, the elongation at break is 596% and the tensile strength is 14 MPa. Compared with EPDM, the hardness of SiO_2/EPDM composite is almost unchanged, but the crosslinking degree is reduced. When the irradiation time is 12 s, the loading elongation of SiO_2/EPDM is 40%, which still meets the requirements of use. The degradation of the material during irradiation can be suppressed after 0.5% mass ratio of Irganox1010 is added, and the mechanical properties of the composite material are improved. Moreover, Irganox1010 can improve the thermo-oxidative aging resistance of the composite. Both two kinds of modified EPDM composites which are designed for UV cross-linking technology can meet the requirements of cable insulation. The blending of LLDPE increases the crosslinking degree and electrical properties of the material, but bring the negative impact on the hardness of EPAM, while the doping of SiO_2 has almost no effect on the hardness of the composite, but the crosslinking degree and electrical properties are slightly weakened.

Keywords：UV crosslinking；ethylene propylene diene monomer；linear low density polyethylene；nano SiO_2；antioxidant

三元乙丙橡胶 (EPDM) 具有高度饱和结构，分子链柔顺，弹性好，以其优良的绝缘性、力学性能、耐热、耐腐蚀性能被广泛用作中低压电线电缆绝缘[1-3]。EPDM 绝缘电缆大多用于船舶、矿山、井下、机车车辆等经常承受移动、碾压、扭转条件的供电场合[4]。目前已经发展为中低压电缆、船用电缆、电动机接引线等多个品类。同时，EPDM 也是电缆附件常用绝缘材料之一[5-6]。

目前，EPDM 的交联方法主要有化学交联法 (硫磺、过氧化物硫化体系)、硅烷交联法和高能辐射法 (电子束辐射法)。其中化学交联法制备 EPDM 制品存在着生产效率低、工艺流程复杂、能耗大的缺点，硫磺硫化的 EPDM 虽然操作过程安全，具有良好的物理力学性能，但是容易出现喷霜现象[7]，而且 EPDM 反应活性低，硫磺硫化困难，压缩永久变形大，耐热老化性能差；过氧化物硫化胶具有较好的热稳定性和耐压缩永久变形性能力，但抗撕裂性能较差[8]，而且使用过氧化物交联时，反应温度必须严格控制，否则容易出现预交联和过度交联等问题[9]；硅烷交联涉及水解反应，制品的稳定性差，耐电压、耐温能力差；高能辐射交联设备投资高、操作维护复杂、防护要求苛刻，生产过程附加成本高[10]。

紫外光交联技术作为一种新发展的电线电缆绝缘材料的制备工艺，目前已经成功应用于 10 kV 以下低压 XLPE 绝缘电力电缆和低烟无卤阻燃电缆绝缘层的生产。其原理是使用紫外光照射含有光引发剂的高聚物材料，紫外光的能量被光引发剂吸收导致光引发剂激发到三重激发态，处于三重激发态的光引发剂夺取高聚物分子中的氢，形成大分子自由基，这些大分子自由基相互结合形成三维网络结构。与其他交联技术相比，紫外光交联技术具有材料非热敏性、工艺简单、投资少、易于操作、安全防护要求低、维护方便、能源利用率高、环境污染小等优点[11-12]。然而，作为电缆绝缘应用的 EPDM 通常都需要加入 50wt%~60wt% 的补强无机填充料，含有大量无机填料的 EPDM 很难使紫外光透过而发生交联[13-15]，因此，目前紫外光交联技术尚未应用于 EPDM 电缆绝缘制造，目前其难点在于如何实现低固体填料、高紫外光交联敏感性的 EPDM 绝缘材料配方设计。

为了将具有更高效率、更低功耗的紫外光交联技术用于 EPDM 电缆绝缘层生产，以达到节能减排、高效生产的目标，需研发低固体填料配方体系的 EPDM 绝缘材料。补强剂选择方面，线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 由于线性的主链分子结构使其具有比普通低密度聚乙烯 (LDPE) 较高的结晶度，其撕裂强度为 LDPE 的 3~4 倍、抗穿刺强度约为 LDPE 的 9 倍、极限拉伸强度与断裂伸长率比 LDPE 高 25%~50%，还显示出非常好的与其他聚烯烃的相容性[16]。由于其有一定透明性，可以在不影响材料透明度的前提下补强 EPDM。此外，炭黑、SiO_2 等无机填料也可以有效提高 EPDM 的加工性能、改进其物性 (如强度、耐用性等)，由于炭黑是良好的紫外光屏蔽剂和染色剂，因此无色 EPDM 制品中的补强填料常采用 SiO_2[17]。

本文以二苯甲酮 (BP) 为光引发剂，以三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) 作为助交联剂，分别通过添

加 LLDPE 或少量纳米 SiO_2 两种方法对 EPDM 进行补强，设计了紫外光交联 EPDM 电缆绝缘材料，并对其交联性能、力学性能、电学性能展开了系统研究，本文可以为开发新型紫外光交联 EPDM 电缆绝缘材料提供支持。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

EPDM，1703P 型，美国艾克美孚森公司，第三单体为亚乙基-乙叉降冰片烯 (ENB)，其中乙烯含量为 76.8wt%，丙烯含量 22.3wt%，第三单体含量 0.9wt%；LLDPE，7042 型，中国石油化工股份(吉林)有限公司；纳米 SiO_2，德国德固赛公司；TAIC，化学纯，武汉鑫伟烨化工有限公司；BP，化学纯，天津市光复精细化工研究所；抗氧剂 300、抗氧剂 1010、抗氧剂 1035，有效含量≥98%，德国巴斯夫公司。

1.2 试样制备与标准要求

1.2.1 试样制备

材料配比如表 1 所示。

表 1 三元乙丙橡胶 (EPDM) 电缆绝缘复合材料配比

Table 1 Ratio of ethylene propylene diene monomer (EPDM) cable insulation composite materials

g

Material	EPDM	LLDPE	Nano SiO_2	BP	TAIC
10wt%LLDPE/EPDM	36	4	0	0.8	0.4
20wt%LLDPE/EPDM	32	8	0	0.8	0.4
30wt%LLDPE/EPDM	28	12	0	0.8	0.4
40wt%LLDPE/EPDM	24	16	0	0.8	0.4
2%SiO_2/EPDM	40	0	0.8	0.8	0.4
4%SiO_2/EPDM	40	0	1.6	0.8	0.4
6%SiO_2/EPDM	40	0	2.4	0.8	0.4
EPDM	40	0	0	0.8	0.4

Notes: LLDPE—Linear low density polyethylene; BP—Benzophenone; TAIC—Triallyl isocyanurate ester.

LLDPE/EPDM 材料制备方法：将 EPDM、LLDPE、BP、TAIC 用哈尔滨哈普电气技术有限责任公司生产的 RM200C 转矩流变仪进行熔融共混，混炼温度为 135℃，转速为 60 r/min。首先，称取不同含量的 LLDPE 和 EPDM 共计 40 g，混合均匀后加入到转矩流变仪中熔融共混 5 min；然后，加入 BP 熔融共混 3 min；最后，再加入 TAIC 熔融共混 3 min，制得材料。

纳米 SiO_2/EPDM 材料制备方法：将 EPDM、纳米 SiO_2、BP、TAIC 用转矩流变仪进行熔融共混，混炼温度为 110℃，转速为 60 r/min。首先，称取 EPDM 40 g 加入到转矩流变仪中熔融共混 5 min；然后，加入纳米 SiO_2 熔融共混 10 min；最后，加入 BP 熔融共混 3 min；再加入 TAIC 熔融共混 3 min，制得材料。

试样制备：将上述材料放入到模具中，将其置于 135℃ 的平板硫化机中压制成后续试验所需要的特定形状和尺寸的试样。先在无压强的状态下待材料完全熔融，然后依次在 5 MPa、10 MPa、15 MPa 下保持 5 min，最后将试样从平板硫化机中取出在波长为 365 nm 的紫外光下进行紫外光辐照交联，在试样底部放置温度为 135℃ 的加热板，使材料保持在熔融透明状态。

1.2.2 EPDM 绝缘材料标准要求

表 2 列出了低压 EPDM 绝缘材料的各项性能要求[18]。

表 2 低压 EPDM 绝缘材料的性能要求

Table 2 Performance requirements for low voltage EPDM insulating materials

Project	Standard requirements
Tensile strength before aging/MPa	≥5.0
Elongation at break before aging/%	≥250
Thermal oxygen aging test:	
Tensile strength after aging/MPa	≥4.2
Maximum change rate of tensile strength/%	±25
Elongation at break after aging/%	200
Maximum change rate of elongation at break/%	±25
Thermal elongation/%	≤100
Permanent elongation/%	≤25
Shore hardness/A	≤84
Loss factor tanδ	≤0.04
Dielectric constant	—
Breakdown strength/(kV·mm^{-1})	≥25

1.3 测试与表征

1.3.1 邵氏 A 硬度测试

EPDM 绝缘电线电缆大多用于移动、碾压、扭转等工作条件的场合，为保证 EPDM 电缆材料的柔软性、弹性、耐弯曲性，其硬度不能过高。本文硬度测试参考测试标准 GB/T 531.1—2008[19]。将材料制作成厚 2 mm 的试样，用同样胶片重叠三层测试，使用上海精密仪器仪表有限公司生产的 LX-A 型橡胶硬度计，将试样放置于硬度计平台上，调整压针头距试样表面 (25.4±2.5) mm。测试时，压针必须与试样垂直且与各边缘相距 12 mm 以上。无冲击的使压针头压在试样上。待完全压下，与试样接触 3 s 内立即读取刻度值到整数字，记录结果。量取 5 处且每处相距 6 mm 以上，实

验结果以 5 处硬度值的平均值表示。

1.3.2 力学性能测试

力学性能是低压电缆绝缘材料非常重要的基础性能。本文使用美特斯工业系统有限公司生产的 WDW-10C 型万能试验机，测试依据的标准为 GB/T 528—2009[20] 和 GB/T 2951—2008[21]。将材料制作成厚 1 mm 的哑铃型试样，在试样上标定距离为 50 mm，初始夹具间距 20 mm，拉伸速率设定为 250 mm/min，测试温度为室温，每种材料重复 5 次。

1.3.3 交联性能测试

由于电缆绝缘层材料大多为高分子聚合物，而蠕变性对高聚物的使用有很大影响，轻则导致产品尺寸稳定性差，重则导致产品损坏，造成事故[22]。因此，热延伸试验一直作为电线电缆产品出厂验收和监督抽查的必检项目而被重视。为了解不同辐照时间对于 EPDM 的交联程度的影响及纳米 SiO_2 和 LLDPE 的掺杂对于 EPDM 的交联程度的影响，本文对不同辐照时间的 EPDM 材料及 SiO_2/EPDM 和 LLDPE/EPDM 复合材料进行热延伸测试。本文所做的热延伸测试参考的测试标准为 GB/T 2951.21—2008[21]《电缆和光缆绝缘和护套材料通用试验方法》中第 21 部分：弹性体混合料专用试验方法—耐臭氧试验—热延伸试验—浸矿物油试验，测试温度为 200℃，每种材料重复 3 次，实验结果以 3 次结果的平均值表示。

凝胶含量也可以直观反映出高聚物材料的交联程度，将紫外光交联样品在煮沸的二甲苯中抽提 48 h，经清洗后在 75℃ 下真空干燥 12 h，记抽提凝胶前试样质量为 W_0，抽提后试样凝胶质量为 W_1，则试样凝胶含量 φ 为

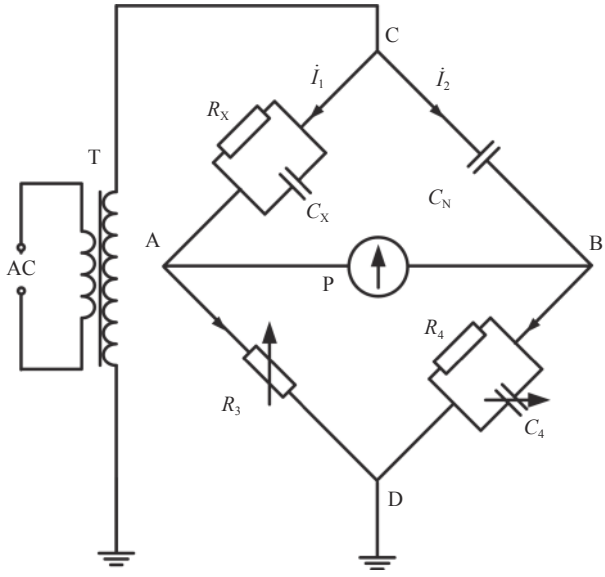
$$\varphi = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

1.3.4 SEM 分析

将试样压制为 1 mm 厚度，在液氮中低温脆断，然后对试样断面进行喷金处理，使用日立 SU8020 扫描电镜观测试样断面形貌，加速电压为 10 kV。

1.3.5 介电性能测试

本文采用高压西林电桥，应用良好屏蔽的三电极结构进行测试，试样厚度为 0.2 mm，测试过程中电极对试样施加 3 N/cm² 的压力，以保证电极与试样紧密贴合，测试频率为 50 Hz。电桥电路简图如图 1 所示。



R_X—Sample resistance; C_X—Sample capacitance; R_4—Fixed resistance; C_N—Standard capacitance; R_3—Adjustable resistance; C_4—Adjustable capacitance; AC—AC power supply; T—AC transformer; $\dot{I}_1$—Sample arm current; $\dot{I}_2$—Bridge arm current of standard capacitor; P—Balance indicator; A, B, C, D—Node A, B, C, D

图 1 西林电桥电路图

Fig. 1 Circuit diagram of West Linn Bridge

首先，调节可变电阻 R_3、可调电容 C_4 使电桥达到平衡，此时可通过下式计算出损耗因数 $\tan\delta$，式中 ω 为测试频率。

$$\tan\delta = \omega C_4 R_4 \tag{2}$$

其中：C_X 为试样的电容；R_4 为固定电阻，再测量出电极面积 A 和试样厚度 d，就可计算出相对介电常数 ε_r：

$$C_X = C_N \frac{R_4}{R_3} \tag{3}$$

$$\varepsilon_r = \frac{0.036\pi d C_X}{A} \tag{4}$$

式中，C_N 为标准电容。

1.3.6 击穿性能测试

击穿试样厚度为 0.1 mm，进行击穿试验之前，需要将待测样品放入 80℃ 真空干燥箱内进行短路和脱气处理 24 h，其目的是消除水分、交联副产物及残余电荷。本文采用圆柱电极，高压电极与接地电极直径分别为 35 mm 和 50 mm 且有 5 mm 圆角，以防止在测试中局部放电影响实验结果，为了防止样品在加压过程出现沿面击穿，将电极和待测样品完全放入装有变压器油的烧杯中。通过下式计算得出样品的击穿强度，利用 Weibull 分布画出 EPDM 的交流击穿强度曲线，以 63.2%

累计失效概率对应的击穿场强作为材料的特征击穿场强。

$$E_{bd} = \frac{U_{bd}}{d} \tag{5}$$

其中：U_{bd} 是所测得的击穿电压数值；d 是试样厚度；E_{bd} 是试样的击穿场强数值。

2 结果与讨论

2.1 辐照时间对 EPDM 性能影响

不同辐照时间下 EPDM 的热延伸率如表 3 所示。可见，随着辐照时间的增加，热延伸率快速下降，交联度迅速提升。当辐照时间为 4 s 时，EPDM 无法通过热延伸测试，当辐照时间为 12 s 时，热延伸率仅为 25%，其交联程度最高，且与传统交联方式相比交联时间大幅缩短。

表 3 EPDM 在不同辐照时间下热延伸率

Table 3 Thermal elongation of EPDM under different irradiation time

Irradiation time/s	Thermal elongation/%	Permanent elongation/%
4	Fuse	–
8	85	0
12	25	0

图 2 为紫外光交联 EPDM 材料力学性能随辐照时间的变化。随着辐照时间的增加，EPDM 的拉伸强度和断裂伸长率迅速降低，其断裂伸长率由辐照 4 s 时的 775.33% 下降至辐照 12 s 时的 546.94%，拉伸强度辐照 4 s 时的 10.45 MPa 下降至辐照 12 s 时的 5.42 MPa，拉伸强度的下降可能是由于经紫外光辐照以后，EPDM 吸收相应能量的紫外光能量，在氧气存在的条件下发生光氧化，导致其化学键断裂，从而发生降解，导致 EPDM 的拉伸强度下降[23-25]，而断裂伸长率迅速降低的原因一方面可能是由于 EPDM 经紫外光辐照以后降解导致，另一方面是随着交联度的升高，高分子链的运动受到了限制，材料的韧性下降，导致断裂伸长率下降。

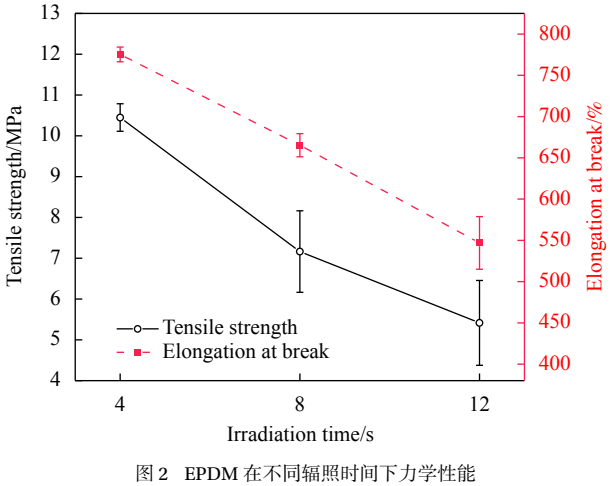


图 2 EPDM 在不同辐照时间下力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of EPDM under different irradiation time

2.2 LLDPE/EPDM 复合材料性能分析

图 3 为辐照 12 s 时 LLDPE/EPDM 复合材料的力学性能随材料组分的变化。与 EPDM 相比，LLDPE/EPDM 的断裂伸长率和拉伸强度均得到明显提升。其中，30wt%LLDPE/EPDM 的力学性能最优，断裂伸长率为 553%，拉伸强度为 18 MPa；在 LLDPE 含量为 40wt% 时，LLDPE/EPDM 的拉伸强度和断裂伸长率略有下降，这可能是塑料相体积过大，塑料相与橡胶相的界面相互作用下降导致的[26]。图 4 为 LLDPE/EPDM 复合材料的邵氏 A 硬度随 LLDPE 含量的变化规律。LLDPE 含量增大，其硬度升高，当 LLDPE 含量高于 10wt%，LLDPE/EPDM 复合材料的邵氏硬度已超过 84 A，无法满足实际应用要求。LLDPE 含量为 10wt% 时，其邵氏硬度为 80 A，其力学性能与硬度均可满足 EPDM 电缆绝缘标准要求。

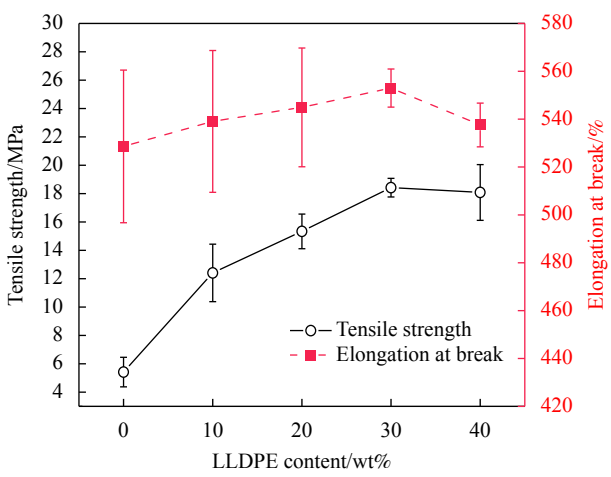


图 3 LLDPE/EPDM 复合材料力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of LLDPE/EPDM composites

表 4 为 10wt%LLDPE/EPDM 复合材料在不同辐照时间下的热延伸率，与 EPDM 相比，LLDPE/EPDM 复合材料热延伸率明显下降，当辐照时间为 8 s 时，10wt%LLDPE/EPDM 复合材料热延伸率为 35%，而 EPDM 在辐照 8 s 后热延伸率高达 85%；当辐照时间为 12 s 时，与 EPDM 相比，10wt%LLDPE/EPDM 复合材料的热延伸率提升幅度很小。这是由于添加的 LLDPE 含有大量叔碳原子，具有较高的自由基反应活性，容易在引发剂作用下产生较

多的大分子自由基，从而使 LLDPE/EPDM 复合材料的交联度得到提升，因此 LLDPE/EPDM 复合材料的热延伸率有很大幅度的降低，此外，LLDPE 相比 EPDM 具有更优的耐热性，LLDPE 混入 EPDM 后对其力学性能和高温下耐受外界应力的性能有所改善，在辐照 12 s 时，由于材料中的大分子自由基基本消耗完毕，交联网络构建与交联度基本达到饱和，导致材料的交联度提升幅度变小，其热延伸率与 EPDM 的差异也相对较小。

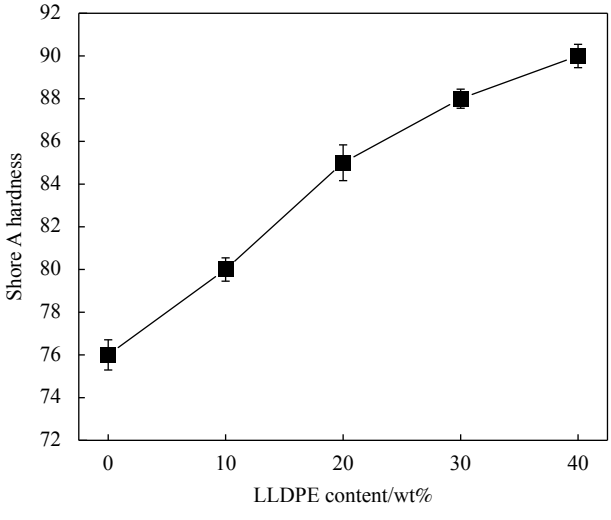


图 4　LLDPE/EPDM 复合材料硬度

Fig. 4　Hardness of LLDPE/EPDM composites

表 4　10wt%LLDPE/EPDM 复合材料热延伸率

Table 4　Thermal elongation of 10wt%LLDPE/EPDM composites

Irradiation time/s	Thermal elongation/%	Permanent elongation/%
4	Fuse	–
8	35	0
12	20	0

2.3　SiO_2/EPDM 复合材料性能分析

图 5 为 SiO_2/EPDM 复合材料在辐照 12 s 时的力学性能。与 EPDM 材料相比，SiO_2/EPDM 材料的断裂伸长率和拉伸强度也得到了明显的提升，这是由于在 EPDM 加工混炼过程中，纳米 SiO_2 颗粒与 EPDM 之间发生物理吸附和共价结合作用，形成“界面结合层”，高模量的填料粒子作为物理吸附点和应力集中区[27]，使应力得以重新分布，并使更多分子链共同均匀的分担所加负荷，纳米颗粒周围材料的应力就会减小，可以有效提高材料的抗拉能力和力学强度。随着 SiO_2 含量的增加，SiO_2/EPDM 复合材料的力学性能先升高后降低，通过 SEM 图像 (图 6) 观察，这是由于在 SiO_2 质量比较低 (2%~4%) 时，材料中的纳米颗粒分散较均匀，纳米颗粒与橡胶接触的表面积较大，而纳米颗粒与橡胶接触的表面积越大，补强效果越好[28]。当 SiO_2 质量比为 6% 时，纳米颗粒在材料中出现严重的团聚现象，与 SiO_2 质量比为 4% 的材料相比，纳米颗粒与橡胶接触的表面积变小，纳米效应减弱，补强效果变差，导致力学性能下降。其中，SiO_2 质量比为 4% 时，力学性能最优，断裂伸长率为 596%，拉伸强度为 14 MPa。

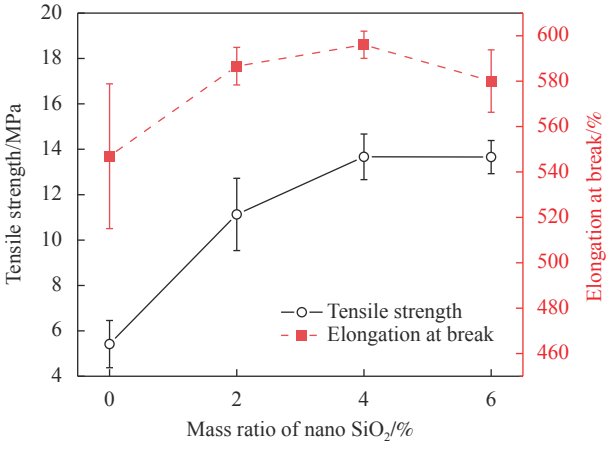


图 5　SiO_2/EPDM 复合材料力学性能

Fig. 5　Mechanical properties of SiO_2/EPDM composites

图 7 为 SiO_2/EPDM 复合材料的邵氏 A 硬度。由于 SiO_2 添加量很低，因此 SiO_2/EPDM 复合材料的硬度仅为 77 A，与 EPDM 相比基本没有变化。如表 5 所示，SiO_2/EPDM 复合材料与 EPDM 相比

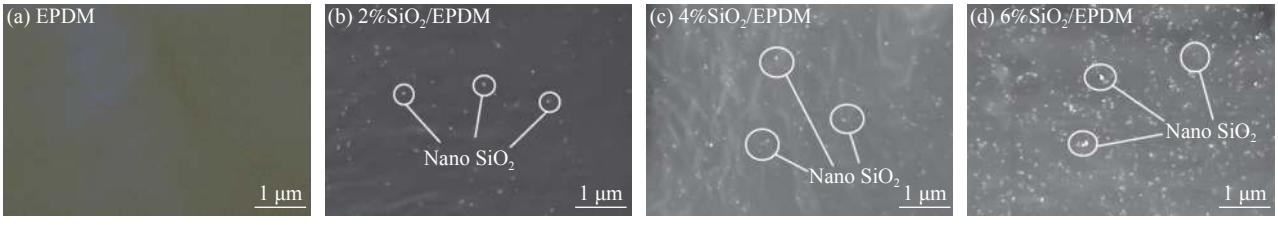


图 6　SiO_2/EPDM 复合材料的 SEM 图像

Fig. 6　SEM images of SiO_2/EPDM composites

热延伸率略有升高，这是由于纳米 SiO_2 对波长 400 nm 以内的紫外光吸收率高达 70% 以上[29]，将纳米 SiO_2 添加到橡胶中，可以形成对紫外光的屏蔽作用，减弱了光引发剂吸收紫外光辐照的程度，降低了光引发剂产生自由基的效率，导致 SiO_2/EPDM 复合材料的交联度略有下降。但是由于 SiO_2 添加量很低，因此对交联度影响较小，当辐照时间为 12 s 时，6%SiO_2/EPDM 材料热延伸率为 40%，其交联度仍可满足使用要求。

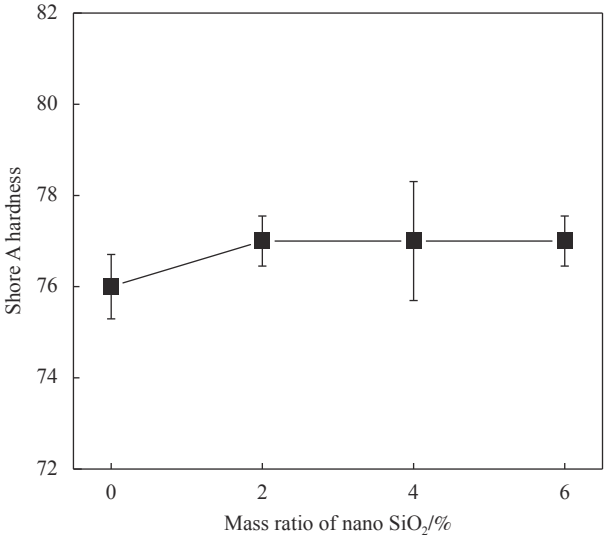


图 7　SiO_2/EPDM 复合材料硬度

Fig. 7　Hardness of SiO_2/EPDM composites

表 5　SiO_2/EPDM 材料热延伸率

Table 5　Thermal elongation of SiO_2/EPDM composites

Mass ratio of nano SiO_2/%	Thermal elongation/%	Permanent elongation/%
0	25	0
2	35	0
4	40	0
6	40	0

两种补强体系相比，LLDPE 添加提高了复合材料的交联度，由于添加量较大，可降低材料生产成本，但是对材料的硬度影响较大；SiO_2 对复合材料的硬度几乎没有影响，但是由于 SiO_2 屏蔽了部分紫外光，因此导致复合材料交联度略有下降。

2.4　抗氧剂的筛选

根据前文结果可知，由于 EPDM 在紫外光辐照下发生降解，导致 EPDM 材料力学性能严重下降，因此需要添加防老剂来抑制 EPDM 在光交联过程中的老化降解，防止其力学性能的下降。由于本文采用紫外光引发交联反应，因此不宜采用光稳定剂，本文选取抗氧剂对光降解进行抑制，同时也可以防止绝缘材料正常使用过程中的热氧老化。然而，光交联过程是自由基反应，抗氧剂防止热氧老化是通过抑制自由基反应原理实现的，抗氧剂的种类和计量选择对于光交联反应过程会有较大影响，需对抗氧剂进行筛选并合理控制其剂量。本文选取胺类抗氧剂 4020 和酚类抗氧剂 300、1010、1035，首先以 EPDM 中常用的 0.5% 的配比分别加入到 EPDM 材料中，然后对光交联后试样进行热延伸测试，辐照时间均为 12 s，其材料配比与热延伸测试结果如表 6 所示。

4020 是 EPDM 中常用的一类抗氧剂，但由表 6 可见，4020/EPDM 材料在热延伸测试中出现熔断现象，无法通过热延伸测试，这是由于 4020 为黑色粉末状固体，加入 4020 后 EPDM 透明度受损，导致交联度下降，无法满足光交联的需求，因此 4020 不适宜用作光交联 EPDM 材料的防老剂；此外，在抗氧剂 300 的质量比为 0.5% 时，300*/EPDM 材料热延伸率高达 110%，材料交联度较低，也不符合标准要求，这可能是由于抗氧剂 300 对自由基反应的抑制作用较强所致，因此，适当降低了抗氧剂 300 的用量，改为 0.3% 进行测试。可见当抗氧剂 300 质量比为 0.3% 时，1010 和 1035 质量比为 0.5% 时，材料的热延伸率均满足标准要求。

为了对三种抗氧剂做进一步优选，对材料进行了力学性能和热氧老化性能测试，图 8 为添加抗氧剂 300、1010 和 1035 后，不同辐照时间下各 EPDM 材料力学性能。添加三种抗氧剂的 EPDM 材料的拉伸强度均未出现明显下降，抗氧剂在一

表 6　EPDM 材料抗氧剂配比与热延伸测试结果

Table 6　Test results of antioxidant ratio and thermal extension of EPDM materials

Sample name	Antioxidant content/%	Thermal elongation/%	Permanent elongation/%
4020/EPDM	0.5	Fuse	–
300*/EPDM	0.5	110	30
300/EPDM	0.3	45	0
1010/EPDM	0.5	35	0
1035/EPDM	0.5	35	0

Notes: 4020—Antioxidant 4020; 300—Antioxidant 300; 1010—Antioxidant 1010; 1035—Antioxidant 1035.

定程度上抑制了 EPDM 的降解。在辐照时间为 12 s 时，添加三种抗氧剂的 EPDM 材料与未添加抗氧剂的 EPDM 材料相比，其拉伸强度由 5.42 MPa 提升至 10 MPa 以上，其中 300/EPDM 材料抑制效果较好，而 1035/EPDM 材料抑制效果较差，拉伸强度由辐照 4 s 时的 11.95MPa 下降至辐照 12 s 时的 10.14 MPa。

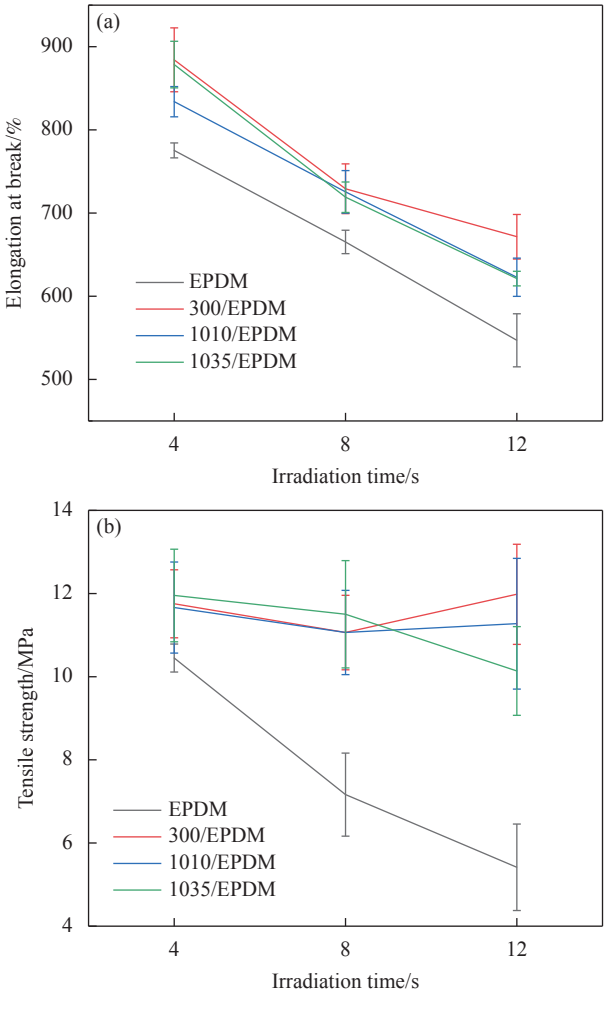


图 8　添加抗氧剂后各 EPDM 材料力学性能

Fig. 8　Mechanical properties of each EPDM material after adding antioxidant

为验证添加抗氧剂后各 EPDM 材料耐热老化性能，根据 GB/T 3512-2014[30] 测试标准，将辐照 12 s 的 EPDM 试样在 135℃ 热老化箱内放置 168 h，然后测量添加不同抗氧剂 (300、1010、1035) EPDM 材料的力学性能，图 9 为试样老化前后力学性能的对比。在老化后，添加抗氧剂试样的力学性能均有小幅度的上升，而未添加抗氧剂的 EPDM 材料在老化后已无法维持其形态，完全失去力学性能。在对比老化后 300/EPDM、1010/EPDM、1035/EPDM 三种试样的颜色后，发现 300/EPDM 试样发黄严重，1010/EPDM 和 1035/EPDM 试样仅稍微变黄 (图 10)。图 11 为试样老化前后凝胶含量的对比。可以看到三种试样的凝胶含量在老化后均有下降，但是其下降程度均小于 4%，交联程度仅有小幅度下降。可以证实与未添加抗氧剂的 EPDM 材料相比，添加抗氧剂的 EPDM 材料的耐光老化性能与耐热老化性能均有大幅提高。

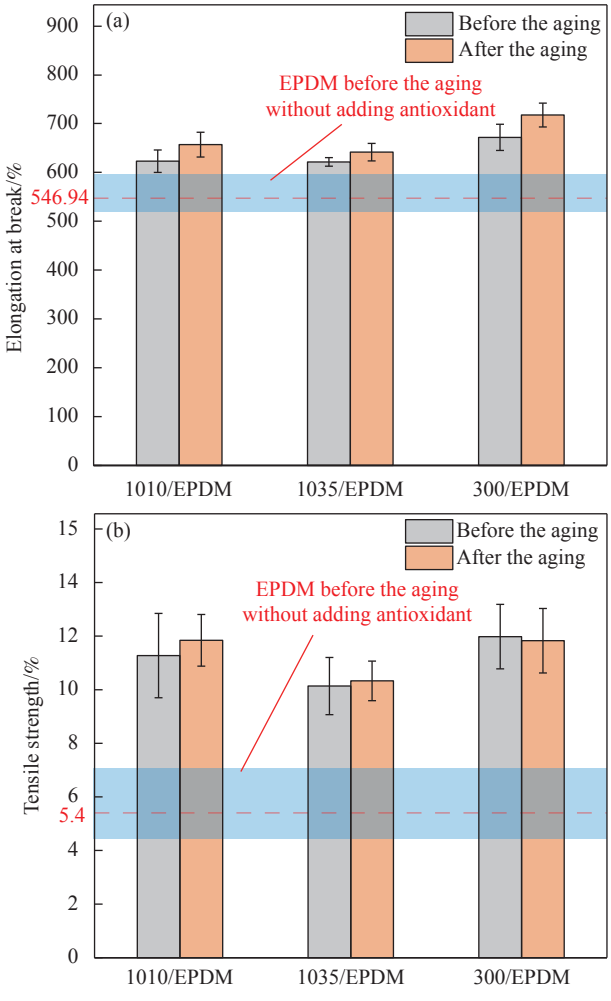


图 9　老化前后各 EPDM 材料力学性能

Fig. 9　Mechanical properties of each EPDM material before and after aging

图 10　老化后 EPDM 颜色对比

Fig. 10　Color contrast of EPDM after aging

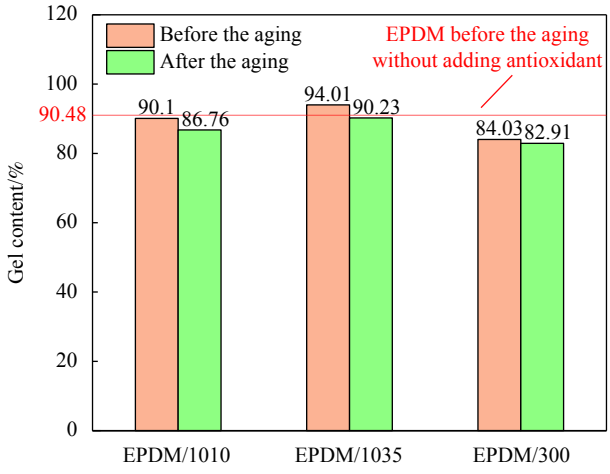


图 11　老化前后 EPDM 凝胶含量

Fig. 11　EPDM gel content before and after aging

三种加入抗氧剂后的 EPDM 材料相比，300/EPDM 材料的凝胶含量较低，且老化后发黄严重，而 1035 对 EPDM 降解的抑制作用较弱；因此选用 1010 作为复合材料体系的抗氧剂使用。既保持了较好的交联性能和耐热氧老化性能，也避免了材料变色的问题。获得抗氧剂的最优型号和填量之后，将抗氧剂分别加入到不同方法补强的 EPDM 材料中，测试了 2%SiO_2/EPDM 和 10wt%LLDPE/EPDM 复合材料在添加 0.5%1010 后的力学性能。如图 12 所示，与未添加抗氧剂的复合材料相比，添加 1010 后复合材料的力学性能大幅度提升。在辐照 12 s 时，2%SiO_2/EPDM 复合材料的拉伸强度由 11.13 MPa 提升至 15.55 MPa，断裂伸长率由 586.62% 提升至 622.2%，10wt%LLDPE/EPDM 复合材料的拉伸强度由 12.41 MPa 提升至 16.68 MPa，断裂伸长率由 539.06% 提升至 603.64%。添加 1010 的 2%SiO_2/EPDM 和 10wt%LLDPE/EPDM 复合材料在 135℃ 热老化箱内老化 168 h 后其力学性能也均有小幅上升。这说明 1010 的添加可以为紫外光交联的低压 EPDM 绝缘材料提供较好的耐热老化性能，并在一定程度上抑制 EPDM 的降解，进一步增强其力学性能。

2.5　紫外光交联低压 EPDM 材料绝缘性能

2.5.1　交流介电性能

两种紫外光的交联低压 EPDM 材料的相对介电常数 ε_r 和介质损耗因数 tanδ 变化如图 13 所示。可以看到 10wt%LLDPE/EPDM 复合材料的相对介电常数和损耗因数要低于 EPDM；而 2%SiO_2/EPDM 复合材料的介电常数和损耗因数要高于 EPDM，但仍可满足使用要求。

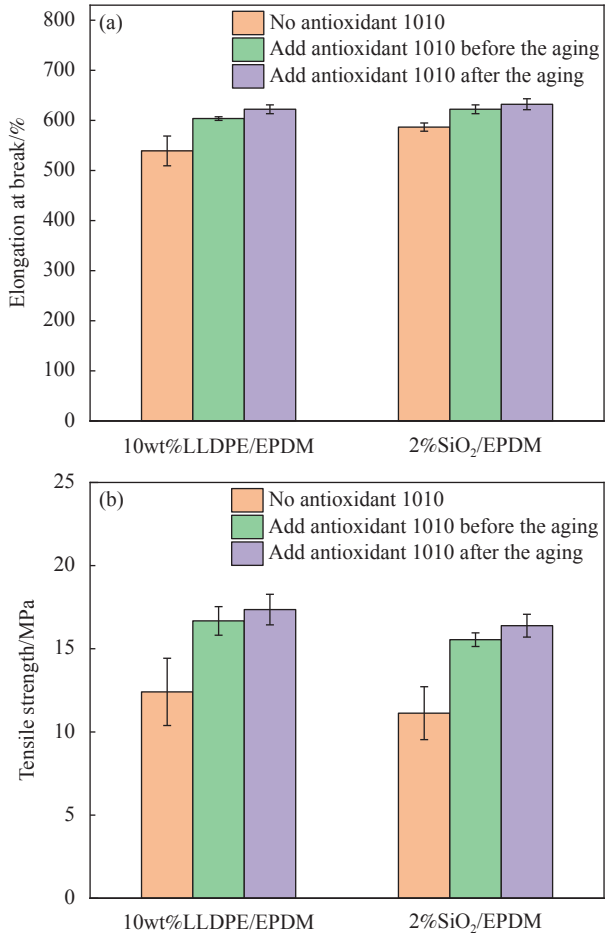


图 12　添加 1010 后复合材料力学性能

Fig. 12　Mechanical properties of compound material after adding 1010

2.5.2　交流击穿强度

两种紫外光的交联低压 EPDM 料的交流击穿强 Weibull 分布如图 14 所示。可以看到 10%wtLLDPE/EPDM 复合材料和 2%SiO_2/EPDM 复合材料的交流击穿强度与 EPDM 相比基本不变，且均可满足使用要求。但是 LLDPE/EPDM 复合材料击穿强度的形状参数显著提高，意味着击穿数据分散性较小，绝缘可靠性得到提升；而 SiO_2/EPDM 复合材料的形状参数有所下降，击穿强度的数据分散性增大。

LLDPE/EPDM 复合材料击穿强度的形状参数显著高于未改性 EPDM，这是由于 EDPM 中无定形区占比较大，分子链排布并不规整，自由体积分布也并不均匀，其击穿存在较大的分散性。LLDPE 作为半结晶聚合物与 EPDM 两相均匀共混后，其非晶区与 EPDM 分子互相渗透，晶区则能在一定程度上限制与之相连的无定形 EPDM 分子链的滑动，使分子链排布更规整，结构分布更均匀，复合材料击穿场强分散性得到改善。

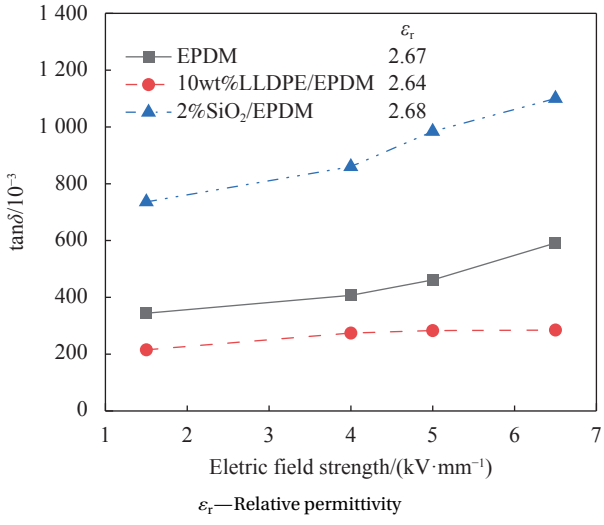


图 13 紫外光交联低压 EPDM 材料介电性能

Fig. 13 Dielectric properties of UV crosslinked low voltage EPDM materials

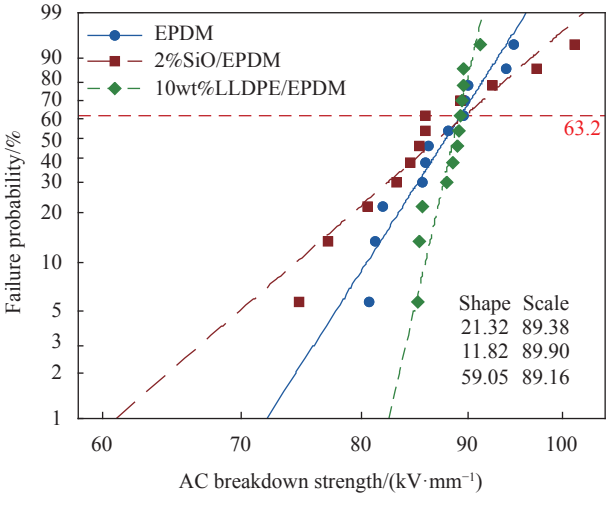


图 14 紫外光交联低压 EPDM 材料交流击穿场强 Weibull 分布

Fig. 14 Weibull distribution of AC breakdown field strength of UV crosslinked low voltage EPDM materials

对于 2%SiO_2/EPDM 复合材料而言，材料内部的纳米 SiO_2 的分散性是决定其电学性能的重要因素，为实现纳米颗粒在 EPDM 基体中的均匀分散，常常采用混炼剪切应力相对更大的开式混炼法[31]，其目的是使纳米颗粒可以在足够的剪切作用下最终形成均匀的分散，并借助纳米颗粒的电荷陷阱作用提高击穿强度，研究表明，电学性能对于纳米颗粒的分散性敏感性较高[32-33]，而材料力学性能对于纳米颗粒的分散性敏感性相对较低[34-35]，虽然本文纳米颗粒已经取得足够分散并使材料力学性能显著增强，但通过剪切应力较小的密炼方式所获得的复合材料中，其分散性无法达到足以提高介电性能的水平，同时 SiO_2 的分子固有偶极矩相比聚烯烃分子大，因此，其介质损耗性能和击穿场强分散性相较于纯 EPDM 均有下降。相比之下，LLDPE 与 EPDM 同属链式聚烯烃，分子固有偶极矩相近，且在高于两种材料的软化温度或结晶融化温度的条件下，其借助密炼的低剪切作用即可形成均匀分散，且分散性优于纳米填料。正是由于以上原因，LLDPE/EPDM 的介质损耗性能和击穿场强分散性与介电性能均优于 SiO_2/EPDM 复合材料。

3 结 论

(1) 紫外光交联的三元乙丙橡胶 (EPDM) 材料随着辐照时间的增加，其交联度也迅速增加，但是材料发生降解导致力学性能严重下降。

(2) 随着线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 含量的增加，LLDPE/EPDM 复合材料的硬度逐渐增大；与 EPDM 材料相比，LLDPE/EPDM 复合材料热延伸率明显下降，交联性能增强；力学性能先升高后降低；当 LLDPE 含量为 10wt% 时，10wt%LLDPE/EPDM 复合材料断裂伸长率为 539%，拉伸强度为 12 MPa，邵氏 A 硬度为 80 A，其力学性能与硬度均可满足使用要求。

(3) 随着 SiO_2 含量的增加，SiO_2/EPDM 复合材料的力学性能先升高后降低，当 SiO_2 含量为 4% (与橡胶质量比，下同) 时，力学性能最优，断裂伸长率为 596%，拉伸强度为 14 MPa；与 EPDM 相比，其硬度基本不变，热延伸率略有升高，试样的交联程度降低，但任然可以满足使用要求。

(4) 采用 0.5% 抗氧剂 1010 可以显著抑制 EPDM 及其复合材料紫外光交联过程中的降解，并改善复合材料的耐热老化和耐光老化性能，同时对于紫外光交联反应效率影响较小，适宜用作紫外光交联低压 EPDM 绝缘材料的抗氧剂配方。与 EPDM 的介电常数、损耗因数相比，10wt%LLDPE/EPDM 复合材料略有下降；而 2%SiO_2/EPDM 复合材料有一定程度升高，但仍可满足使用要求。

(5) 获得了两种紫外光交联低固体填料 EPDM 电缆绝缘材料，性能均满足标准要求。与传统生产方式相比，本文采用的紫外光交联技术交联在辐照 12 s 时，EPDM 材料热延伸率即可低于 40%，可大幅提高生产效率，其中 SiO_2/EPDM 复合材料体系优点是材料硬度低、配料填量小，而 LLDPE/EPDM 复合材料体系优点是电学性能好、交联效

率高，两种配方体系 EPDM 复合材料可以满足不同场合的使用需求。

参考文献：

[1] 王启丰, 王强, 潘龙, 等. 低压橡皮电缆用CM/EPDM绝缘配方研究[J]. 电线电缆, 2015(5)：24-27.
WANG Qifeng, WANG Qiang, PAN Long, et al. Research of CM/EPDM insulating cement formulation for low-tension rubber cable[J]. Wire and Cable, 2015(5): 24-27(in Chinese).

[2] ZUIDEMA C, KEGERISE W, FLEMING R, et al. A short history of rubber cables[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(4): 45-50.

[3] 林晨, 吝伶艳, 雷志鹏, 等. 基于 PDC的多应力老化乙丙橡胶电缆绝缘状态评估[J]. 绝缘材料, 2020, 53(1)：70-75.
LIN Chen, LIN Lingyan, LEI Zhipeng, et al. State evaluation of multi-stress aged EPR cable insulation based on PDC[J]. Insulating materials, 2020, 53(1): 70-75(in Chinese).

[4] 李冬梅. 橡皮绝缘电缆产品技术及制造工艺[M]. 北京: 力学工业出版社, 2017.
LI Dongmei. Rubber insulated cable product technology and manufacturing process[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2017(in Chinese).

[5] CHEN J, HUANG W, JIANG S B, et al. Flame-retardant EPDM compounds containing phenanthrene to enhance radiation resistance[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2016, 130(1): 400-405.

[6] 李晨晨, 李培军. 煅烧陶土在三元乙丙橡胶电线电缆胶料中的应用[J]. 橡胶科技, 2019, 17(3)：168-172.
LI Chenchen, LI Peijun. Application of calcined clay in EPDM wire and cable compound[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(3): 168-172(in Chinese).

[7] 郭尚振. EPDM/ZDMA复合材料的制备、结构与性能的表征[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
GUO Shangzhen. The preparation and characterization of EPDM/ZDMA materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016(in Chinese).

[8] 万明顺, 信晓庆. 无机填料对过氧化物硫化EPDM性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(6)：28-30.
WAN Mingshun, XIN Xiaoqing. Effect of inorganic fillers on the properties of peroxide vulcanized EPDM[J]. Special Purpose Rubber Products, 2018, 39(6): 28-30(in Chinese).

[9] 陈伟. 紫外光交联聚合物的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
CHEN Wei. Studies on UV-photocrosslinking of polymers[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014(in Chinese).

[10] 马宝红, 鲍文波, 姜国发, 等. 紫外光交联对低烟无卤阻燃电缆绝缘材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2017, 31(6)：95-99.
MA Baohong, BAO Wenbo, JIANG Guofa, et al. Influence of UV crosslinking on properties of insulation materials used for low-smoke halongen-free flame-retardant cables[J]. China Plastics, 2017, 31(6): 95-99(in Chinese).

[11] QU B J, BAO W B, WU Q H, et al. Recent devolpments on photoinitiated crosslinking of polyethylene and its applications for manufacturing insulated wire and cable[C]. 2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials. Harbin, 2009: 33-36.

[12] WU Q, QU B. Photoinitiating characteristics of benzophenone derivatives as new initiators in the photocrosslinking of polyethylene[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(7): 1220-1226.

[13] 郑宁来. 2019年全球热塑弹性体(TPE)需求将达到6700 kt[J]. 橡胶参考资料, 2016, 46(4): 45.
ZHENG N L. The global demand for thermoplastic elastomer (TPE) will reach 6700 kt in 2019[J]. Rubber Reference, 2016, 46(4): 45(in Chinese).

[14] 程实, 胡凌骁, 丁玉梅, 等. PP/EPDM/滑石粉微孔发泡复合材料的制备和性能[J]. 塑料, 2014, 43(5)：75-77, 74.
CHENG Shi, HU Lingxiao, DING Yumei, et al. Preparation and properties of PP/EPDM/Talc microporous foam composites[J]. Plastics, 2014, 43(5): 75-77, 74(in Chinese).

[15] 宋旭鹏. 三元乙丙橡胶/无机填料共混物的紫外光光交联及其阻燃材料的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
SONG Xupeng. Study on ultraviolet light crosslinking and flame retardant materials of EPDM/inorganic filler blends[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009(in Chinese).

[16] 林文莉. 线性低密度聚乙烯及其紫外光辐照交联材料老化特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
LIN Wenli. Study on aging characteristics of linear low density polyethylene and its UV irradiated crosslinked materials[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2017(in Chinese).

[17] 荆彦宽. 功能性乙丙橡胶/SiO_2复合材料的合成[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
JING Yankuan. Functional ethylene propylene rubber/SiO_2 synthesis of composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019(in Chinese).

[18] 吴来利, 周志宇, 徐华胜, 等. 中低压电缆用乙丙橡胶绝缘材料配方设计概述[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2021(3)：6-9, 14.
WU Laili, ZHOU Zhiyu, XU Huasheng, et al. Summary of formulation design of EPR insulation material for medium and low voltage cables[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2021(3): 6-9, 14(in Chinese).

[19] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度实验方法第一部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度): GB/T 531.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermmoplastic—Determination of indentation hardness—Part 1: Duromerer method (Shore hardness): GB/T 531.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[20] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).

[21] 中国国家标准化管理委员会. 电缆和光缆绝缘和护套材料通用实验方法: GB/T 2951—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Common test methods for insulating and sheathing materials of electric and optical cables: GB/T 2951—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[22] 郭红霞. 电线电缆材料[M]. 北京: 力学工业出版社 , 2012.
GUO Hongxia. Wire and cable materials[M]. Beijing: China Machine Press, 2012(in Chinese).

[23] PLANES E, CHAZEAU L, VIGIER G, et al. Influence of fillres on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6): 1029-1038.

[24] DELPRAT P, DUTEURTRE X, et al. Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers[J]. Porymer Degradation and Stability, 1995, 50(1): 1-12.

[25] MARCO R, IVAN P, LUIGI T, et al. Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 71-80.

[26] 刘标, 党智敏, 张冬丽, 等. 绝缘电缆用LDPE/EPDM复合材料力学性能及电性能研究[J]. 绝缘材料, 2019, 52(9): 36-41.
LIU Biao, DANG Zhimin, ZHANG Dongli, et al. Mechanical and electrical properties of LDPE/EPDM for insulated cable[J]. Insulating Materials, 2019, 52(9): 36-41(in Chinese).

[27] GIUSEPPE A, GUIDO R, MICHELE V. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33: 683-731.

[28] 刘丰, 郑秋红, 李小红, 等. 可分散性纳米二氧化硅增强硅橡胶[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 57-63.
LIU Feng, ZHENG Qiuhong, LI Xiaohong, et al. Silicone rubber reinforced by a dispersible nano-silica[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 57-63(in Chinese).

[29] 张扬. 二氧化钛/聚氨酯紫外光屏蔽涂层的制备[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
ZHANG Yang. The preparation of titania/polyurethane UV blocking coatings[D]. Shanghai: Fudan University, 2019(in Chinese).

[30] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡热空气加速老化和耐热试验: GB/T 3512—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Accelerated aging and heat resistance test—Air-over method: GB/T 3251—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014(in Chinese).

[31] 王猛. 微纳米SiO_2/LDPE复合电介质空间电荷与直流电性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2021.
WANG Meng. Study on space charge characteristics and DC electrical properties of SiO_2/LDPE micro-nanocomposites[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021(in Chinese).

[32] WANG Y, QIN D Y, XU Z Q, et al. The effect of loading ratios and electric field on charge dynamics in silica-based polyethylene nanocomposites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(39): 395302.

[33] WANG W, MIN D, LI S. Understanding the conduction and breakdown properties of polyethylene nanodielectrics: Effect of deep traps[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(1): 564-572.

[34] 熊雨琪. 纳米SiO_2填充硅橡胶的微观分散性表征及其补强机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
XIONG Yuqi. Characterization of micro dispersion and reinforcement mechanism of nano-SiO_2 filled silicone rubber[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021(in Chinese).

[35] TAGHAVIMEHR M, FAMILI M H N, SHIRSAVAR M A. Effect of nanoparticle network formation on electromagnetic properties and cell morphology of microcellular polymer nanocomposite foams[J]. Polymer Testing, 2020, 86: 106469.