

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.023

绝缘电缆用乙烯-四氟乙烯共聚物的老化状态与寿命预测

高翔¹, 季辉², 王瑜², 张志宁¹, 于君强¹, 任俊¹, 于萌¹, 魏刚², 夏立超², 王丽²

(1. 淄博市检验检测计量研究总院, 山东淄博 255000; 2. 山东东岳未来氢能材料股份有限公司, 山东淄博 256401)

摘要: 通过对绝缘电缆用乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)绝缘料进行高温热氧加速老化试验, 系统探究了其在195 °C老化温度下结构与性能的演变规律。试验设置0, 168, 336 h及504 h四个老化周期, 并综合运用多种表征方法对老化过程中ETFE的微观结构及宏观性能进行了分析。研究结果表明, 随热氧老化时间的延长, ETFE试样表面逐渐生成大量含氧显色基团, 材料亲水性随之增强。在材料内部, 分子链同时经历断链、交联与重组等复杂竞争反应。其中, 交联结构的形成在一定程度上有利于ETFE热稳定性与力学性能的提升; 然而, 主晶区亦发生降解反应, 生成熔点较低的结晶聚集体, 导致分子量下降、分子量分布趋于分散、分子链规整性降低。基于热分析动力学方法, 进一步求得该ETFE绝缘材料的反应活化能为202.17 kJ/mol, 据此推算其在150 °C常规运行温度下的使用寿命可达2.3万年, 当出现局部过热、运行温度升高的不良环境, 其使用寿命出现显著降低, 具体表现为局部温度每升高20~25 °C, ETFE绝缘材料的寿命便会遵循阿伦尼乌斯模型呈指数级缩短, 使用寿命急剧衰减至数百年甚至数十年, 对设备的长期可靠性构成严峻挑战。

关键词: 乙烯-四氟乙烯共聚物; 老化; 微观结构; 力学性能; 寿命预测

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0176-09

Aging condition and life prediction of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer for insulated cables

GAO Xiang¹, JI Hui², WANG Yu², ZHANG Zhining¹, YU Junqiang¹, REN Jun¹, YU Meng¹, WEI Gang², XIA Lichao², WANG Li²

(1. Zibo Institute of Measurement Technology, Zibo 255000, China;

2. Shandong Dongyue Future Hydrogen Energy Materials Co., Ltd., Zibo 256401, China)

Abstract : Through high-temperature thermal-oxidative accelerated aging tests on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) insulation materials for insulated cables, the structural and performance evolution patterns at an aging temperature of 195 °C were systematically investigated. Four aging cycles 0, 168, 336 h, and 504 h were established. A combination of characterization techniques was employed to analyze the microstructure and macroscopic properties of ETFE during the aging process. The results indicate that as thermal-oxygen aging time increases, a large number of oxygen-containing chromophores gradually form on the surface of ETFE specimens, enhancing the material's hydrophilicity. Internally, molecular chains undergo complex competitive reactions including chain scission, crosslinking, and reorganization. The formation of crosslinked structures partially contributes to improving ETFE's thermal stability and mechanical properties. However, degradation reactions also occur in the main crystalline regions, generating crystalline aggregates with lower melting points. This leads to reduced molecular weight, broadened molecular weight distribution, and decreases molecular chain regularity. Based on thermal analysis kinetics, the reaction activation energy for this ETFE insulating material is further determined to 202.17 kJ/mol. According to this, its service life at a conventional operating temperature of 150 °C is estimated to reach 23 000 years. However, under adverse conditions such as localized overheating and elevated operating temperatures, its service life decreases significantly. Specifically, for every 20–25 °C increase in localized temperature, the lifespan follows the Arrhenius model and shortens exponentially, drastically reducing to merely a few hundred or even a few decades. This poses a serious challenge to the long-term reliability of the equipment.

Keywords : ethylene-tetrafluoroethylene copolymer ; aging ; microstructure ; mechanical property ; life prediction

通信作者: 王丽, 硕士, 正高级工程师, 研究方向为含氟功能材料

收稿日期: 2025-10-29

引用格式: 高翔, 季辉, 王瑜, 等. 绝缘电缆用乙烯-四氟乙烯共聚物的老化状态与寿命预测[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 176–184.

GAO Xiang, JI Hui, WANG Yu, et al. Aging condition and life prediction of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer for insulated cables[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 176–184.

乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)是一种高性能含氟聚合物,其分子链呈现出乙烯和四氟乙烯单体交替排列的结构。它不仅保留了含氟聚合物固有的高稳定性,还具有类似热塑性聚烯烃的熔融加工性能,便于成型加工^[1-2]。ETFE具备耐辐射、强耐腐蚀性以及宽温度范围内保持稳定等优异特性,因此被广泛应用于电线电缆的绝缘包装等领域^[3-4]。然而,在电缆的实际使用过程中,电缆绝缘层因长期暴露、密集敷设导致的散热不良等原因,容易受到高温、高电压等多因素耦合作用,引发老化问题,致使绝缘性能下降,甚至引发严重安全事故^[5]。因此,系统研究 ETFE 电线电缆材料的老化行为,准确评估该类材料的使用寿命对稳定安全生产、保护财产安全具有重要意义。

近年来,随着 ETFE 电线电缆的广泛应用,对材料老化机理的研究亦不断深入。刘智伟等^[6]利用常压空气等离子体处理对 ETFE 表面进行改性,通过表面刻蚀与引入极性基团,显著增强了 ETFE 的润湿性。结果表明,在 650 W 下处理 30 s 的工艺条件下,ETFE 与环氧树脂的黏接强度从 0.22 MPa 大幅提升至 1.78 MPa。此外,老化试验表明,经 336 h 放置后,试样的黏接强度仍保持在 0.93 MPa 以上。Zhang 等^[7]系统研究了热老化前后电子束辐照交联 ETFE 电线电缆的力学性能,发现随着老化时间延长,材料的拉伸强度与断裂伸长率未见显著变化,表明辐照过程中形成的交联结构有效抑制了 ETFE 主链在老化过程中的降解。Bas-Calopa 等^[8]通过分析 ETFE 绝缘线缆起始电压与光强度变化评估其退化程度,探讨了电缆电性能退化与表面放电光发射之间的关联,提出了一种适用于低压条件下电性能评估的测试方法。值得注意的是,在电缆实际运行中,电磁场与热场的共同作用往往导致绝缘老化从聚合物分子结构破坏开始,逐步演化为绝缘缺陷,并最终引发电缆整体性能劣化^[9-10]。目前,针对 ETFE 绝缘电缆老化的研究多聚焦于老化过程对材料力学性能、介电性能及阻燃性能的影响,然而,关于不同老化条件对电缆本体树脂 ETFE 性能影响的系统性研究仍较为缺乏。基于 ETFE 绝缘线缆的长期使用温度范围为-65~150 °C,而交联 ETFE 绝缘线缆则可适用于-100~200 °C 工况环境的情况^[11-12],本研究在 195 °C 条件下对绝缘电缆用 ETFE 进行人工加速热氧老化实验,系统考察了不同老化时间下

ETFE 结构与性能的演变规律,深入揭示其热老化机制,并进一步建立寿命预测模型,以期为绝缘电缆用 ETFE 材料的加工与应用提供可靠的数据支撑与理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

绝缘电缆用 ETFE 树脂颗粒:ET815L,熔体流动速率为 11.7 g/10 min,密度为 1.75 g/cm³,山东东岳未来氢能材料股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高温老化试验箱:HZ-2009B,东莞市力显仪器科技有限公司;

分析天平:X5105,瑞士梅特勒托利多集团;

数显白度计:WSB-2,上海平轩科学仪器有限公司;

接触角测试仪:JY-PHb,承德金和仪器制造有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX 70,德国 BRUKER 集团;

热重(TG)分析仪:TGA55,美国 TA 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC25,美国 TA 公司;

旋转流变仪:HR2,美国 TA 公司;

广角 X 射线散射(WAXS)仪:SAXSFocus3.0,安徽国科仪器科技有限公司;

电子万能试验机:UTM400,深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.3 试样制备

首先,采用压片机将 ETFE 树脂颗粒压制成厚度为 1~1.5 mm 的板材,成型温度为 290 °C,压力范围为 5~10 MPa。随后,将所得板材切割为标准哑铃形试样,尺寸为 55 mm×17.5 mm×1.5 mm,中间部分为 20 mm。将该系列试样置于高温老化试验箱中,在 195 °C 条件下分别进行不同时段的热氧老化处理。最终,选取老化时间分别为 0, 168, 336 h 和 504 h 的试样,用于后续结构与性能表征。

1.4 测试与表征

1.4.1 白度测试

依据 GB/T 15595-2008 进行测试,采用白度仪对不同老化时间的 ETFE 试样进行白度测定。测试前使用工作白板对设备进行校准。将试样置于工作台,待读数稳定后记录白度值,且每次测量前均重新执行校准程序。

1.4.2 接触角测试

参照 GB/T 24622-2009 进行测试,按照静态接触角测试法测试试样表面的亲水性。将去离子水滴落于样品表面,在 1 min 内完成图像采集与角度测量。

1.4.3 FTIR 测试

采用 FTIR 仪对系列老化试样进行测试。扫描波数范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率设为 4 cm^{-1} ,累计扫描 16 次。

1.4.4 TG 测试

将 5~10 mg 样品置于铂金坩埚中,在氮气气氛下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 650 $^{\circ}\text{C}$,记录样品质量随温度的变化。

1.4.5 DSC 测试

依据 GB/T 19466.1-2004 进行测试,使用 DSC 仪进行测试。调整样品吹扫气体流量为 40 mL/min ,并使用金属铟进行温度与焓值校准。将 5~10 mg 样品置于密闭铝坩埚中,首先以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,恒温 3 min,消除试样热历史;随后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 40 $^{\circ}\text{C}$,恒温 3 min,得到试样结晶曲线;最后再次以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,得到试样熔融曲线。

1.4.6 旋转流变仪测试

试样于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中平衡 24 h 后,采用旋转流变仪进行测试。根据应变扫描确定线性黏弹区范围,选定应变为 3%。随后进行频率扫描,测试条件为:25 mm 平行板夹具,温度 280 $^{\circ}\text{C}$,间隙 1 mm,角频率范围 0.1~628 rad/s 。

1.4.7 X 射线散射测试

采用 WAXS 仪测试不同老化时间试样的晶体结构。测试前使用山嵛酸银标准样品校正探测器距离。设置样品至探测器距离 50 mm,曝光时间调整为 300 s。

基于所得图谱,按式(1)计算试样结晶度^[13]。

$$X_c = \frac{\Sigma A_{\text{cryst}}}{\Sigma A_{\text{cryst}} + \Sigma A_{\text{amorp}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度, ΣA_{cryst} 为 ETFE 结晶区拟合区域面积, ΣA_{amorp} 为 ETFE 非结晶区拟合区域面积。

通过 scherrer 公式计算不同老化时间的 ETFE 试样(100)晶面的法向晶粒尺寸^[14-15],见式(2)。

$$D_{100} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: D_{100} 为晶面的法线方向晶粒尺寸,单位

nm; k 为微晶形状因子,通常取值为 0.89; λ 为入射 X 射线的波长,单位 nm; β 为晶面衍射峰的半峰宽,单位 nm。

1.4.8 拉伸力学性能测试

依据 GB/T 1040.2-2006 进行测试,使用电子万能试验机测试哑铃型试样的力学性能。测试参数设置为:标距 25 mm,拉伸速率 50 mm/min ,预张力 5 cN。

2 结果与讨论

2.1 老化性能分析

2.1.1 FTIR 分析

不同热氧老化时间下 ETFE 试样的 FTIR 谱图如图 1 所示,由图 1 可见,未老化 ETFE 试样的主要特征峰来源于 C—H 与 C—F 键的振动,波数 2 970 cm^{-1} 处吸收峰归属于—CH₂—的反对称伸缩振动,波数 2 850 cm^{-1} 处吸收峰为—CH₂—的对称伸缩振动,波数 1 452 cm^{-1} 处吸收峰对应于—CH₂—的对称弯曲振动^[16],波数 1 000~1 400 cm^{-1} 之间的强吸收信号与—CF₂基团相关^[3],744 cm^{-1} 处吸收信号为—CH₂—的面内摇摆振动峰,667 cm^{-1} 处的信号与—CF₂段的振动变形有关^[17]。通过对不同热氧老化时间下 ETFE 试样的主要特征峰位与峰形进行分析发现,在所研究的老化时间范围内,代表 ETFE 主体化学结构的特征吸收峰保持相对稳定,未出现显著变化或位移。

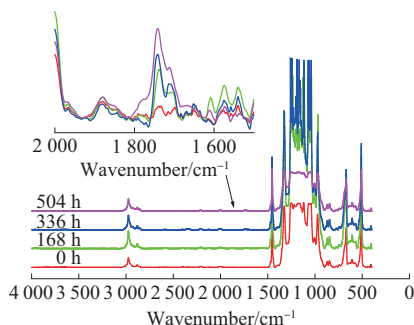


图1 不同热氧老化时间下 ETFE 试样的 FTIR 曲线

Fig. 1 FTIR curves of ETFE specimens with different aging times

表1 C=O 特征峰拟合结果

Tab. 1 Fitting results of C=O characteristic peak

t_a/h	RI_a	CI/%
0	0.003 3	0.641
168	0.014 4	3.293
336	0.020 8	4.781
504	0.028 5	6.387

Notes: t_a is thermal oxygen aging time; RI_a is relative intensity of C=O characteristic absorption peak; CI is carbonyl index.

与未老化样品相比,经过热氧老化过程的样品在波数 $1\,620, 1\,760\text{ cm}^{-1}$ 处出现新吸收峰。这两个吸收峰分别归属于 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[12]。 $\text{C}=\text{C}$ 是由于主链 $\text{C}-\text{C}$ 断裂后脱除氢化氟而形成的不饱和结构, $\text{C}=\text{O}$ 源于反应过程中氢过氧化物的生成^[18]。为定量评估氧化程度,将 $\text{C}=\text{O}$ 的峰面积与 $\text{C}-\text{F}$ 的峰面积的比值作为羰基指数 CI,见表 1,ETFE 试样的羰基指数与热氧老化时间呈现正相关性,表明在老化过程中氧原子逐步被引入 ETFE 分子链结构,材料氧化程度不断加深。FTIR 谱图中新特征吸收峰的出现说明 ETFE 材料的整体分子主链虽然并未发生根本性变化,但在材料的局部活性位点发生了选择性氧化反应,生成了含氧官能团。

2.1.2 表观性能分析

为模拟线缆实际运行环境,采用去离子水作为测试介质,在恒定液滴体积下测定了不同热氧老化时间 ETFE 试样的表面接触角,并结合白度测试结果绘制变化曲线,如图 2 所示。由图 2 可见,热氧老化作用显著影响 ETFE 的表观特性。与未老化试样相比,经历热氧老化的 ETFE 样品表现出明显的白度衰减及表面黄变倾向。与此同时,材料表面亲水性显著提升,具体表现为水接触角的系统性下降^[19]。当热氧老化时间达到 168 h 时,ETFE 的水接触角已从初始的 100.32° 降至 92.53° 。随着老化进程的持续,接触角数值进一步减小,反映出材料表面亲水性的持续增强。该现象与 ETFE 在热氧老化过程中含氧发色基团的生成行为具有显著关联^[20-21]。这些基团的形成不仅通过着色作用导致材料白度降低和视觉黄变,同时因其引入的极性特征而有效促进了表面亲水性的提升。

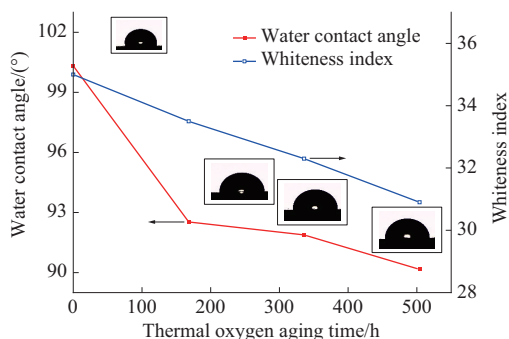


图 2 不同老化时间下 ETFE 试样的表面接触角及白度测试曲线

Fig. 2 Surface contact angle and whiteness test curves of ETFE specimens with different aging time

2.1.3 WAXS 分析

图 3 为不同老化时间下 ETFE 试样的 WAXS 测试曲线。由图 3 可以看出,未老化 ETFE 试样在 $2\theta=17.68^\circ$ 处呈现一个尖锐的衍射峰,对应于 ETFE 的 (100) 晶面^[22]。随着热氧老化实验的进行,衍射峰强度逐渐减弱,半高宽有所增加,表明热氧老化过程造成 ETFE 的晶体有序度下降,晶格完整性受到破坏。

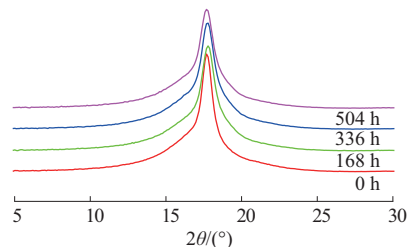


图 3 不同老化时间下 ETFE 试样的 WAXS 测试曲线

Fig. 3 WAXS test curves of ETFE specimens with different aging times

基于结晶区与非晶区拟合结果,定量分析 ETFE 试样的结晶度与晶粒尺寸,具体数据列于表 2。结果表明,随着老化时间的延长,ETFE 试样的结晶度呈下降趋势,而晶粒尺寸则略有增大^[13]。未老化试样的结晶度为 31.35%,晶粒尺寸为 9.46 nm;经 504 h 老化后,结晶度下降至 27.81%,降幅达 11.29%,而晶粒尺寸则增加至 10.27 nm,增幅为 8.56%。这一变化趋势说明,在热氧老化过程中,ETFE 的部分晶体区域发生解离,同时残留晶粒通过重组与合并实现尺寸增长,呈现出典型的晶体退化与重组并存的特征。

表 2 ETFE 特征峰拟合结果

Tab. 2 Fitting results of ETFE characteristic peak

t_a/h	$X_c/\%$	d/nm
0	31.35	9.46
168	30.27	9.78
336	29.63	9.96
504	27.81	10.27

Notes: t_a is thermal oxygen aging time; X_c is crystallinity; d is crystalline grain size.

2.1.4 动态流变分析

图 4 展示了不同热氧老化时间下 ETFE 试样的动态流变测试曲线。从复数黏度曲线可见,在所有测试样品中,动态黏度均与角频率呈负相关关系,明确显示出剪切变稀现象。这是由于分子链在剪切作用下发生滑移,增加了自由体积,削弱了链间相互作用,从而导致熔体黏度下降。随着热氧老化时间的延长,ETFE 试样在高频区的黏度值呈现系

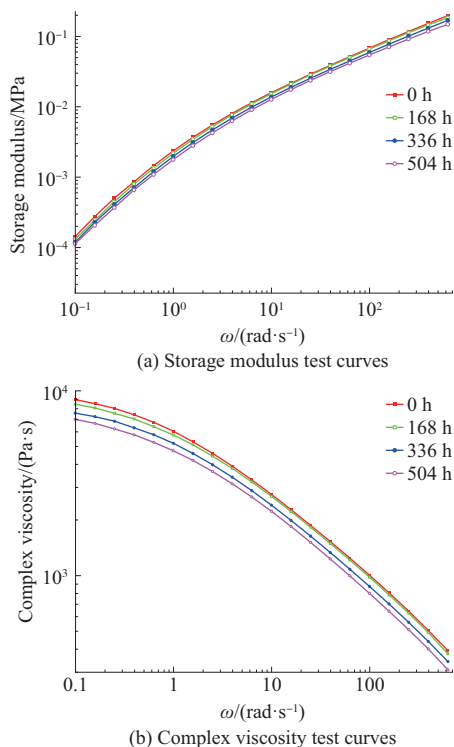


图4 不同老化时间下ETFE试样的动态流变测试曲线

Fig. 4 Dynamic rheological test curves of ETFE specimens with different aging times

统性降低,表明分子链在热氧作用下发生断链降解,导致分子量下降。与此同时,在低频区,储能模量曲线的斜率随老化时间延长而持续减小,反映出材料的结构特征发生变化。这一现象可归因于老化过程中短链分子间形成的交联结构增强了链段缠结作用,从而提升了材料对剪切形变的抵抗能力,减缓了储能模量的下降趋势。

通过对流变数据的进一步拟合发现,随着老化时间延长,ETFE试样的数均分子量(M_n)与重均分子量(M_w)均呈下降趋势,且 M_n 的下降幅度显著大于 M_w ,表明 M_n 对热氧老化过程更为敏感^[23]。 M_w 的降低证实了高分子主链的断裂行为;而 M_n 未因链段断裂而升高,则进一步验证了老化过程中同时存在交联反应,形成了新的网络结构。

2.1.5 结晶性能分析

图5展示了不同热氧老化时间下ETFE试样的DSC测试结果。由图5a可见,与未老化试样相比,经历热氧老化的试样在低于主熔融峰的温度区域(约213 °C附近)出现新的吸热峰,该峰归属于老化过程中因分子链断裂所形成的低分子量ETFE链段在热处理中形成的不完善晶体^[24]。随着老化时间延长,该次级熔融峰的焓值逐渐增大,表明低分子量

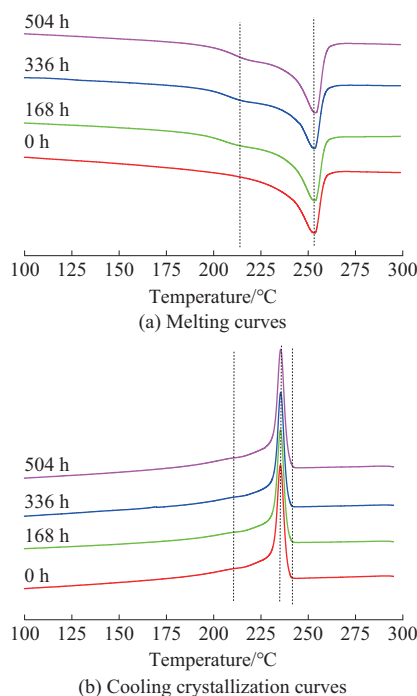


图5 不同老化时间下ETFE试样的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of ETFE specimens with different aging time

结晶组分不断增加;而位于253 °C附近的主熔融峰位置及熔融焓均未发生显著变化,说明材料主体晶体结构在老化过程中保持相对稳定。从图5b可观察到,在考察的老化时间内,随着老化时间延长,结晶峰宽度呈现逐渐拓宽的趋势,说明试样中分子量分布范围扩大,不同链长的分子段在结晶过程中表现出更为分散的成核与生长行为。值得注意的是,在整个老化周期内,试样的结晶峰温度并未发生系统性偏移,说明老化过程中形成的交联网络有效限制了分子链的运动能力,从而对结晶过程的空间重排产生了抑制作用。

2.1.6 热分解性能分析

图6为不同热氧老化时间ETFE试样的TG分析曲线。由图6可见,得益于C—F键的高键能特性,ETFE材料展现出良好的热稳定性。未老化试样在400 °C前质量基本保持不变;温度超过400 °C后,键能相对较低的C—H键与C—C键开始断裂,产生游离自由基,释放氟化氢、烷烃等挥发性产物^[25-26];待温度超过500 °C后,试样的热分解过程基本结束。

随着热氧老化时间的延长,ETFE试样的热分解行为呈现阶段性变化特征。表3为不同老化时间的ETFE试样热分解特征值。由表3数据可知,在老化时间不超过336 h时,试样的初始分解温度($T_{5\%}$)保

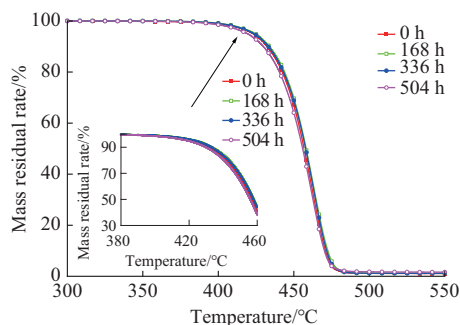


图6 不同老化时间ETFE试样的TG测试曲线

Fig. 6 TG test curves of ETFE specimens with different aging times

持在 423 °C 附近,特别在老化 168 h 时, $T_{5\%}$ 达到 424.45 °C,显示出热稳定性的轻微提升;然而,当老化时间延长至 504 h, $T_{5\%}$ 降低至 419.36 °C,反映出材料的热稳定性出现明显劣化。该现象反映了热氧老化过程中存在的竞争反应机制:老化初期形成的交联结构有利于维持并略微提升材料的热稳定性;而随着老化程度加深,分子链断裂等降解反应逐渐占据主导,最终导致聚合物骨架结构受损,热稳定性下降,热分解温度降低。

表3 不同老化时间下 ETFE 试样的热分解特征数据

Tab. 3 Characteristic data of thermal decomposition of ETFE specimens with different aging times

t_a/h	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residue rate at 550 °C/%
0	423.12	462.02	0.97
168	424.45	462.61	1.15
336	423.68	463.15	1.34
504	419.36	461.05	1.66

Notes: t_a is thermal oxygen aging time; $T_{5\%}$ is decomposition temperature of 5% of weight loss; T_{max} is temperature of maximum decomposition rate.

2.1.7 力学性能分析

图7为不同热氧老化时间 ETFE 试样的拉伸性能变化曲线。由图7可见,随着老化进行,试样拉伸

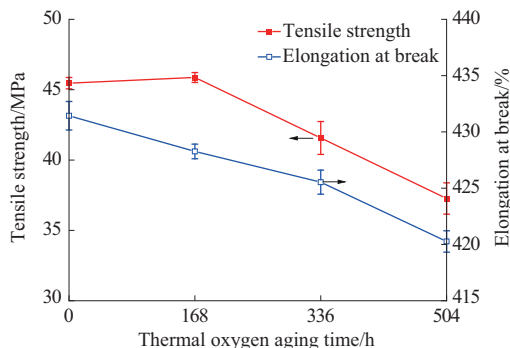


图7 不同老化时间下 ETFE 试样的拉伸性能测试曲线

Fig. 7 Tensile performance test curves of ETFE specimens with different aging time

强度与断裂伸长率的演变趋势截然不同。在热氧老化时间低于 168 h 期间, ETFE 试样的拉伸强度从 45.1 MPa 略微上升至 45.9 MPa;而在后续老化过程中,强度逐渐下降至 37.7 MPa。这一变化源于材料内部竞争性的结构演化机制:短期老化诱导的交联反应构建了局部网络结构,有助于增强材料对外力的抵抗能力;然而,随着老化持续,晶体结构逐渐破坏,同时部分未交联分子链形成有序性较差的局部结构,降低了材料的整体结构规整度,最终引起拉伸强度下降。断裂伸长率则在整个实验周期内持续降低,由初始的 431.2% 下降至 504 h 时的 420.3%。该趋势可归因于交联结构的形成限制了分子链的运动能力,同时主链的热降解反应降低分子链延展能力,两者的协同作用导致材料韧性不断衰减。

2.2 ETFE 材料的老化机理分析

ETFE 分子链的断裂遵循自由基链式反应机制,如图8所示,包括链引发、链增长、链传递与链终止四个基本阶段,同时伴随其他副反应及物质变化,共同构成一个复杂的热老化反应网络。其中,主链断裂、过氧化反应、交联反应及不饱和反应是主要反应路径^[18]。

链引发是 ETFE 热老化链式反应的起始阶段,其核心过程是生成具有高反应活性的自由基,为后续反应提供活性中心。链增长阶段是自由基不断与周围氧气分子反应,形成过氧自由基,推动分子链结构持续变化的过程,进一步攻击其他分子链,引发连锁反应。在此过程中,自由基不断传递与转化,热老化范围扩大,材料性能逐步劣化。链传递阶段体现为自由基在不同分子或基团之间转移,促使链式反应在材料中进一步扩展。这一过程使热老化反应由局部扩展至整体,加剧材料性能的衰退。链终止阶段是指自由基通过复合等反应生成稳定产物,活性自由基被消耗,链反应逐渐停止,热老化过程进入阶段性终结。

此外,热老化过程中还会生成交联结构^[27]。交联促使 ETFE 从线性分子结构向三维网络结构转变,从而影响材料的硬度与强度有所提高,但韧性往往下降,反映出热老化对材料性能的负面影响。

综上所述, ETFE 的热老化是一个以自由基链式反应为核心,涵盖链引发、链增长、链传递与链终止等多个步骤,并受温湿度、交联反应等多种因素共同作用的复杂过程。深入理解该反应机理,对抑

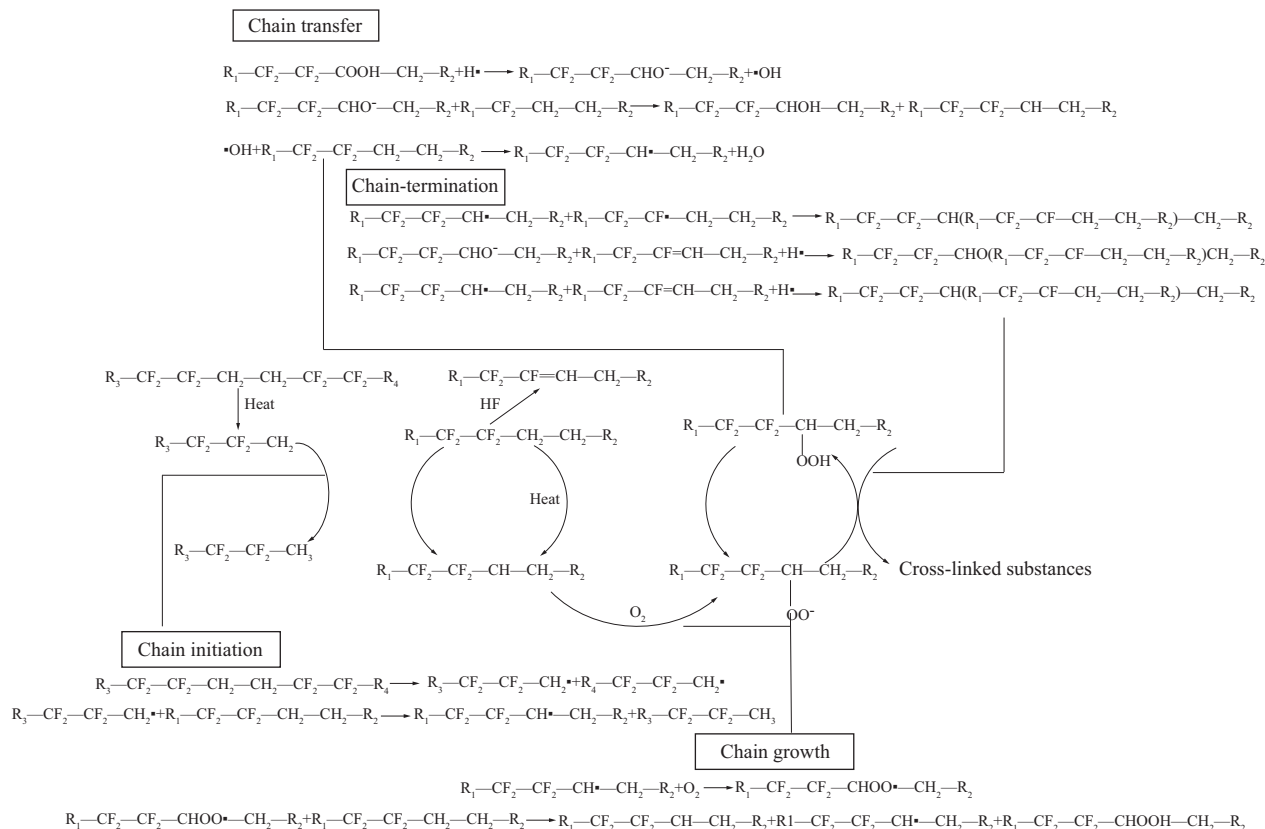


Fig. 8 ETFE specimen thermal aging mechanism

制ETFE热老化、延长其使用寿命及拓展其在高温苛刻环境中的应用具有重要的理论与实际意义。

2.3 材料使用寿命预测

鉴于电缆材料通常服役于户外环境,其使用寿命会受到多种环境因素的共同作用,包括光照、温度变化、湿度条件以及辐射等。这些因素相互叠加,加速了电缆材料的老化与性能衰退。因此,为保障电缆材料的长期可靠性,须通过老化试验对其使用寿命进行科学评估^[28]。在诸多评估方法中,TG寿命分析法以其测试效率高、样品需求量少等优势得到广泛应用^[29]。

在寿命评估中,反应活化能是量化温度应力对老化速率影响的核心参数。活化能值越低,意味着材料的老化失效过程越容易发生;反之,较高的活化能则表明材料对温度更为敏感,其老化过程在升温条件下会被显著加速^[30]。图9呈现了未老化ETFE试样在不同升温速率下的TG分析曲线。本研究依ASTM-E1649-07,将失重5%定义为寿命终点,并据此采用各升温速率 β 下的对应温度 $T_{5\%}$ 。通过绘制 $\lg\beta$ 与 $1/T_{5\%}$ 的关系图(见图10)并进行线性拟合,可根据公式(3)计算活化能 E 。

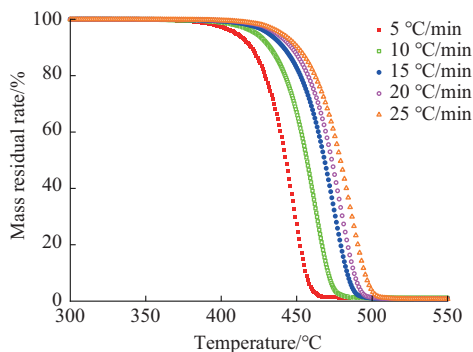


图9 未老化ETFE试样在不同升温速率下的TG测试曲线
Fig. 9 TG test curves of unaged ETFE specimens at different heating rates

$$E = -\frac{R}{b} \times \left(\frac{\Delta \lg \beta}{\Delta 1/T_{5\%}} \right) \quad (3)$$

式中: E 为活化能,单位kJ/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); b 为常数,取0.457; β 为升降温速率,单位°C/min; T 为失重5%时对应温度,单位K。

试验数据的线性拟合优度良好,相关系数达0.996,计算得到ETFE的活化能 E 为202.17 kJ/mol。参照ASTM E1649-07标准,以升温速率 β 为5 °C/min为例,计算 E/RT ,并通过查找对应表,求得积分

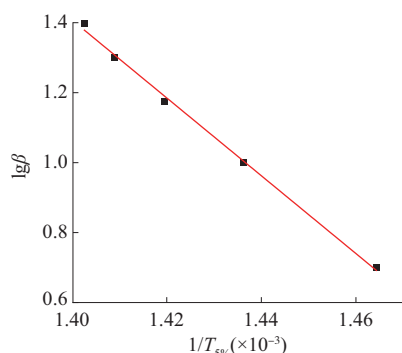


图10 ETFE试样在不同升温速率下的 $\lg\beta$ 与 $1/T_{5\%}$ 的线性关系
Fig. 10 Linear relationship between $\lg\beta$ and $1/T_{5\%}$ for ETFE specimens at different heating rates

常数 a 为18.566,具体见式(4)。

$$\lg t_i = \frac{E}{2.303RT_{5\%}} + \lg\left(\frac{E}{R\beta}\right) - a \quad (4)$$

式中: t_i 为失重5%时的预估寿命,单位min; a 为积分常数,由ASTM E1641-07中查表取值。

综上所述,绝缘电缆用ETFE试样的热寿命方程见式(5)。

$$\lg t_i = \frac{10558.81}{T_{5\%}} - 14.879 \quad (5)$$

应用此模型进行预测:在150℃的正常使用温度下,ETFE的预测寿命约为22 553.91年,当出现局部过热,温度升高至190℃时,寿命急剧下降至157.82年,若温度继续升高达到210℃时,其寿命则缩短至17.96年。

3 结论

本研究对绝缘电缆用ETFE树脂开展了系统的热氧老化实验,揭示了绝缘电缆用ETFE树脂的性能演化规律,得出以下结论。

(1)结构与表面特性变化:热氧老化导致ETFE试样表面氧化,随着老化时间延长,羰基指数显著升高,材料黄变加剧,亲水性增强。

(2)热性能与分子结构演变:适度的老化能促进交联结构形成,初期有益于热稳定性;但随着老化进一步加剧则会破坏主链结构,导致初始分解温度下降、残炭量增加,整体热稳定性劣化;同时,材料 M_w 降低,分子量分布趋于分散,并伴随新晶体的形成。

(3)寿命预测与应用指导:与正常使用温度相比,局部过热至190℃和210℃时,其寿命相分别缩短为0.7%和0.08%,表现出典型的温度依赖性老化特征,表明严格控制工作温度对于确保ETFE树脂

长期耐久性存在至关重要的意义。这一结论为其在绝缘电缆中的工程应用提供了直接的数据支持。

参考文献

- [1] NAHAR S, DOS SANTOS J G, FREIRE J, et al. ETFE characteristics in architecture: The case of large-scale construction project[J]. Key Engineering Materials, 2023, 970:79–86.
- [2] HORI H, HAMAURA J. Efficient mineralization of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer in superheated water with permanganate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2021.109621.
- [3] IGNATIEVA L N, MASHCHENKO V A, ZVEREV G A, et al. Study of the manufactured copolymers of ethylene with tetrafluoroethylene[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 231. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109460.
- [4] TASHMETOV M Y, ISMATOV N B, DEMIDOV S V, et al. Effect of gamma radiation dose on the crystal structure of the ethylene – tetrafluoroethylene copolymer[J]. High Energy Chemistry, 2024, 58 (2):236–241.
- [5] 周宇通, 张杰, 赵洲峰, 等. 高压电缆用交联聚乙烯热老化状态评估[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(6):35–37, 134. ZHOU Yutong, ZHANG Jie, ZHAO Zhoufeng, et al. Thermal aging evaluation of XLPE for high voltage cable[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(6):35–37, 134.
- [6] 刘智伟, 路伟涛, 黄倩, 等. 宇航用乙烯-四氟乙烯共聚物绝缘材料表面改性研究[J]. 功能材料, 2025, 56(5):5 214–5 219. LIU Zhiwei, LU Weitao, HUANG Qian, et al. Surface modification of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer insulating materials for aerospace applications[J]. Journal of Functional Materials, 2025, 56 (5):5 214–5 219.
- [7] ZHANG X D, CHEN F, SU Z M, et al. Effect of radiation-induced cross-linking on thermal aging properties of ethylene-tetrafluoroethylene for aircraft cable materials[J]. Materials, 2021, 14(2). DOI:10.3390/ma14020257.
- [8] BAS-CALOPA P, RIBA J R, MORENO-EGUILAZ M. Accelerated aging quantification of XL-ETFE wires in low pressure aircraft environments[C]//2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC). May 20–23, 2024, Glasgow, United Kingdom. IEEE, 2024:1–6.
- [9] 张思宇. 老化对航空电线电缆防火性能的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2022. ZHANG Siyu. Study on the influence of aging on the fire resistance of aviation wires and cables[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2022.
- [10] HUA X, WANG L, YANG S S. Multiscale analysis of the aging process of cable insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 30(1):238–246.
- [11] 桂观群. 宇航环境用线缆的性能要求及选用[J]. 电线电缆, 2023 (4):62–66. GUI Guanqun. Performance requirements and selection of cables for aerospace environment[J]. Wire & Cable, 2023(4):62–66.

- [12] ZHANG Y F, MA H Y, ZHANG X, et al. Irradiation, thermal and mechanical properties of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer for use in wings of unmanned aerial vehicle[J]. Iranian Polymer Journal, 2021, 30(4):393–399.
- [13] 占晓强. 乙烯-四氟乙烯共聚物的结构和性能表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- ZHAN Xiaoqiang. Characterization of structure and properties of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [14] TUAN N M, TUE N H M, YEN V T K, et al. Recognized ionic structures in large dimension of graft-type polymer electrolyte membranes using pair distribution function expanded for small angle X-ray scattering[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225(19). DOI:10.1002/macp.202400149.
- [15] 宋静楠, 詹俊哲, 张明, 等. 功能薄膜形貌表征技术[J]. 高分子学报, 2022, 53(12):1 552–1 566.
- SONG Jingnan, ZHAN Junzhe, ZHANG Ming, et al. Morphology characterization techniques of functional thin films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(12):1 552–1 566.
- [16] RUJNIC HAVSTAD M, TUCMAN I, KATANČIĆ Z, et al. Influence of ageing on optical, mechanical, and thermal properties of agricultural films[J]. Polymers, 2023, 15(17). DOI: 10.3390/polym15173638.
- [17] 闵峻. 乙烯-四氟乙烯共聚物绝缘电缆制备关键技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- MIN Jun. Research on key technologies for the preparation of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer insulated cables[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [18] NASEF M M, SAIDI H, DAHLAN K Z M. Electron beam irradiation effects on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 68(5):875–883.
- [19] JI Z H, ZHAO Y, ZHANG M, et al. Surface modification of ETFE membrane and PTFE membrane by atmospheric DBD plasma[J]. Membranes, 2022, 12(5). DOI: 10.3390/membranes12050510.
- [120] ALLEN N S, EDGE M, HUSSAIN S. Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: Inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilisation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 201. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109977.
- [21] CHEN S, WEI L, CHENG B X, et al. Effects of thermal-oxidative aging processes on tribological properties of polyformaldehyde and ultra-high molecular weight polyethylene: A comparative study [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(7). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109977.
- [22] TASHIRO K. A role of taut Tie chains in the heterogeneous stress distribution and mechanical deformation behavior of synthetic and natural fibers[J]. Journal of Fiber Science and Technology, 2021, 77(3):88–117.
- [23] 樊淋阳, 李恩泽, 李鸿环, 等. 不同老化方法对聚乙烯地膜结构和性能的影响[J]. 塑料工业, 2024, 52(3):104–109, 123.
- FAN Linyang, LI Enze, LI Honghuan, et al. Effect of different aging methods on the structures and properties of polyethylene mulch films[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(3):104–109, 123.
- [24] HAO L H, HIEU D T T, LUAN L Q, et al. Electron and gamma irradiation-induced effects in poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(29). DOI:10.1002/app.52620.
- [25] IGNATIEVA L N, MASHCHENKO V A, GORBENKO O M, et al. Low-molecular fluoropolymers: Structure and thermal properties[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2023, 17(6): 1 330–1 345.
- [26] 白云, 乐胜锋, 张梅. 乙烯-四氟乙烯共聚物的热降解活化能及逸出气研究[J]. 分析仪器, 2025(3):67–70.
- BAI Yun, LE Shengfeng, ZHANG Mei. Study on thermal degradation activation energy and escape gas of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer(ETFE) [J]. Analytical Instrumentation, 2025(3):67–70.
- [27] KOTERA S, YAMAGUCHI M. Rheological characterization on thermal degradation of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, 166:117–121.
- [28] 张建耀, 孙瑶, 包金芳. 电线电缆用交联聚乙烯老化研究进展[J]. 弹性体, 2024, 34(3):88–92.
- ZHANG Jianyao, SUN Yao, BAO Jinfang. Research progress on aging of cross-linked polyethylene for cable[J]. China Elastomerics, 2024, 34(3):88–92.
- [29] 吴昆, 樊亚勤, 沈倩, 等. 核电用聚四氟乙烯密封件老化状态研究及使用寿命预测[J]. 中国塑料, 2022, 36(10):98–103.
- WU Kun, FAN Yaqin, SHEN Qian, et al. Study on aging state and life prediction of PTFE seals for nuclear power stations[J]. China Plastics, 2022, 36(10):98–103.
- [30] 岳峰, 史志伟. 基于 Hallberg-Peck 模型的继电保护装置寿命评估及加速试验[J]. 电工技术, 2022(13):107–109.
- YUE Feng, SHI Zhiwei. Life evaluation and acceleration test of relay protection device based on hallberg-peck model[J]. Electric Engineering, 2022(13):107–109.