高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

有机改性氧化锌对聚丙烯直流介电性能的影响

武志强[1], 黎琳欢[1], 马凤莲[2], 任瑞璋[2]

(1. 特变电工（德阳）电缆股份有限公司，四川 德阳 618000；
2 .哈尔滨理工大学 高效能特种电缆技术全国重点实验室，黑龙江 哈尔滨 150080）

摘要：为研究有机改性氧化锌对聚丙烯（PP）直流介电性能的影响，本文设计并合成了 N-降冰片烯十二酰胺酸锌，通过熔融共混改性的方法，制备不同浓度的聚丙烯/N-降冰片烯十二酰胺酸锌试样。采用扫描电子显微镜和差示扫描量热仪研究了聚丙烯的相态结构和熔融结晶特性。测试了聚丙烯的直流电导和空间电荷特性，并与聚丙烯/纳米氧化锌试样性能进行对比。结果表明，N-降冰片烯十二酰胺酸锌热分解后生成的有机改性氧化锌均匀分散在聚丙烯中。当 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加量为 0.4~1.0 phr 时，可以提高聚丙烯的结晶度。当添加量为 0.05~0.8 phr 时，N-降冰片烯十二酰胺酸锌通过改变聚丙烯结晶结构和相容性而显著抑制了电流密度，短路 6 s 时对空间电荷表现出明显的抑制效果。其中 PP/0.05 phr N-降冰片烯十二酰胺酸锌的空间电荷密度约为 1.2 C/m^3，抑制效果明显，表明有机改性氧化锌对聚丙烯直流介电性能有一定改善。

关键词：N-降冰片烯十二酰胺酸锌；纳米氧化锌；聚丙烯；空间电荷

伴随着高压直流输电技术的快速发展，对电缆绝缘材料的性能有了更高要求。聚丙烯（PP）因优异的加工性能和化学稳定性，成为其潜在的绝缘材料选择。但是因为空间电荷积聚导致电场畸变、击穿强度降低，严重限制了聚丙烯在高压电缆领域的应用[1]。一般认为空间电荷有两个主要来源：绝缘层中的杂质发生电离引起空间电荷。另一方面，聚合物在外施高电场时，电极发射电子和空穴通过隧道效应与肖特基效应从电极注入到材料中，成为空间电荷[2]。空间电荷引起电场畸变，在直流电缆极性反转时，空间电荷可导致绝缘中最大场强达到平均场强的 5-13 倍，所以抑制空间电荷成为高压直流电缆研究的热点。

聚丙烯属于半结晶高聚物，结晶形态对聚合物介电性能有所影响，不同晶型和结晶度会影响其空间电荷特性。在高温条件下，结晶成核较少，晶粒容易长大，从而得到晶粒数量较少的大球晶，这种结构导致空间电荷积聚增多[3]。为了减小空间电荷积聚量，可以在聚丙烯中添加纳米粒子异相晶核，改善晶核结构和尺寸。纳米粒子的加入诱导形成β晶型的晶粒，从而改善 PP 材料的介电性能，抑制空间电荷能力增强[4-6]。近 30 年，大量研究人员通过纳米复合的方法实现了聚丙烯空间电荷、击穿场强、介电常数、热导率等多种性能的显著提升[7-10]。由于无机纳米粒子与聚丙烯不相容，添加后容易发生团聚，从而影响纳米粒子对聚丙烯空间电荷的抑制能力。因此改善纳米粒子在聚丙烯中的分散性，也是研究的热点[11-14]。通过硅烷偶联剂等表面改性纳米粒子使其在 PP 基体中分散均匀，该过程在大规模生产实际中却很难做到和实验室中一样的效果，同时增加了生产工序和成本，还可能使产品其它性能产生诸多负面影响。

本文采用受热分解产生纳米氧化锌的自分散型有机羧酸盐：N-降冰片烯十二酰胺酸锌与聚烯烃

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0105
收稿日期：2025-07-26
基金项目：电缆实时发热线芯温度仿真分析（2026230001001230）
通讯联系人：马凤莲，主要从事聚烯烃类绝缘材料介电性能、机械性能、理化性能等相关特性研究，E-mail: mfldxx@163.com

分子熔融共混。N-降冰片烯十二酰胺酸锌受热后分解为有机改性氧化锌，与聚丙烯树脂具有较好的相容性，从而降低由于纳米氧化锌表面能太高而造成的聚集，使得纳米粒子均匀分布于聚丙烯分子链间隙。另外，对聚丙烯结晶形态有一定影响，从而影响聚丙烯介电性能。适量有机改性氧化锌能够诱导 PP 改变晶型结构和结晶程度，同时对空间电荷产生影响。采用自分散型有机改性氧化锌有望解决由于纳米粒子分散性不佳而导致纳米复合电介质难以大规模工业化应用的难题。

1 实验部分

1.1 主要原料

降冰片烯二酸酐，上海麦克林生化科技股份有限公司；十二胺，上海阿拉丁试剂有限公司；甲苯，上海凌峰化学试剂有限公司；氢氧化钠，上海阿拉丁试剂有限公司；氯化锌，上海麦克林生化科技股份有限公司，以上试剂纯度均为 AR。纳米氧化锌，阿拉丁试剂（上海）有限公司，纯度 99.8%，密度 5.6g/cm³，粒径 90±10nm。共聚聚丙烯(PP)，密度 0.9 g/cm³，熔融指数 2.5g/10min。熔点 165℃，牌号 K8003，中国石化生产。

1.2 N-降冰片烯十二酰胺酸锌合成

1.2.1 N-降冰片烯十二酰胺酸的合成：在装有滴液漏斗、密封搅拌器的 500ml 四口烧瓶中加入 100mmol 降冰片烯二酸酐，200ml 甲苯，搅拌溶解。自滴液漏斗中滴加 102mmol 十二胺，室温反应 2 小时后抽滤。滤饼用甲苯洗涤两次，再用蒸馏水洗涤一次，于 80℃真空烘箱中干燥 12 小时，得到 N-降冰片烯十二酰胺酸白色固体，产率为 73%[15]。反应方程式如 Fig.1 所示。

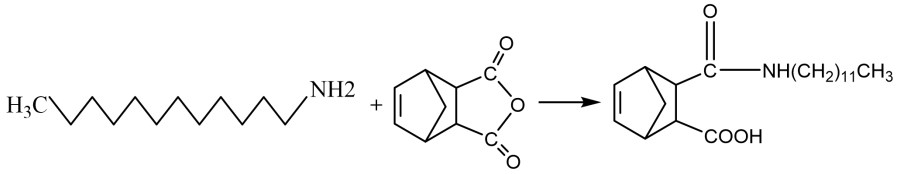


Fig. 1 Synthetic reaction equation for 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid

1.2.2 N-降冰片烯十二酰胺酸钠的合成：将 13.11g 降冰片烯十二酰胺酸与 NaOH(等摩尔比反应)加入至装有密封搅拌器的 250ml 三口烧瓶中，加入少量去离子水溶剂，搅拌混合。于 70℃反应 1h，停止加热。反应方程式如 Fig.2 所示，反应产率为 90%。

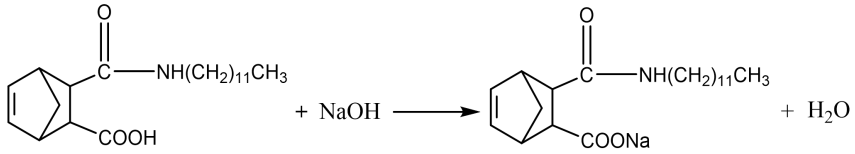


Fig. 2 Synthetic reaction equation for sodium salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate

1.2.3 N-降冰片烯十二酰胺酸锌的合成：将 9.15g N-降冰片烯十二酰胺酸钠和 2.55g $ZnCl_2$ 加入装有密封搅拌器的 250ml 三口烧瓶中，加入适量去离子水作为溶剂，搅拌混合。在 70℃下反应 1h，停止加热，抽滤。对滤饼使用去离子水洗涤 3 次，于 50℃真空烘箱中干燥 24 小时，得到 N-降冰片烯十二酰胺酸锌，产率为 82%，记为 N-Zn。反应方程式如 Fig.3 所示。

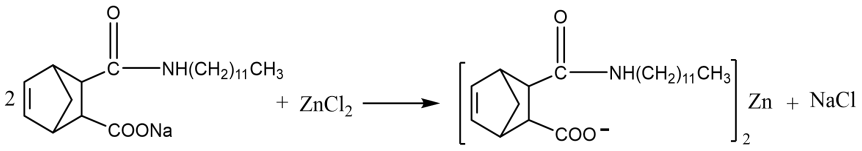


Fig. 3 Synthetic reaction equation for zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate

1.3 试样制备

将 PP 100phr 及合成的 N-降冰片烯十二酰胺酸锌按 0.05phr、0.2phr、0.4phr、0.8phr、1.0phr 混合，纯 PP 和加入 0.4phr 纳米氧化锌的 PP 作为对照组，在转矩流变仪中混炼。3 区温度达到 200℃后，将 PP 沿料筒加入转矩流变仪，以 50r/min 转速保持 5min。实时扭矩曲线平稳后，分别加入 N-降冰片烯十二酰胺酸锌和纳米氧化锌，继续混炼 12min 将材料取出，得到 0phr、0.05phr、0.2phr、0.4phr、0.8phr、1.0phr N-降冰片烯十二酰胺酸锌和纳米氧化锌共混改性的聚丙烯，记作 PP/0.05phr N-Zn、PP/0.2phr N-Zn、PP/0.4phr N-Zn、PP/0.8phr N-Zn、PP/1.0phr N-Zn 和 PP/0.4phr ZnO 试样。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱分析：为验证合成物质为 N-降冰片烯十二酰胺酸锌，使用德国布鲁克公司生产的 Bruker-EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪对合成的白色粉末通过溴化钾压片进行红外光谱测试；测试波数范围为 500~4000cm^{-1}，扫描次数为 128 次，分辨率为 2cm^{-1}。

1.4.2 扫描电镜表征：采用 HITACHI SU8010 型扫描电镜测试仪对纯 PP、PP/0.4phr N-Zn、PP/0.8phr N-Zn 和 PP/0.4phr ZnO 试样进行测试，试样经液氮脆断、喷金处理，测试加速电压为 3.0 kV。

1.4.3 差示扫描量热分析：采用瑞士梅特勒-托利多公司制造的 DSC822e 差示扫描量热仪(DSC)对聚丙烯(PP)及其共混改性试样进行 DSC 分析。测试过程在高浓度氮气保护下进行。实验中，将 5-10mg 圆形样品置于铝制坩埚内，以每分钟 20℃的速率从 30℃升温至 190℃，以消除热历史对分析的影响，并保持恒温 3 分钟。然后，分别以 50℃/min 快速冷却和 5℃/min 慢速冷却将样品冷却至 30℃，记录下结晶过程曲线。恒温 3 分钟后，以 10℃/min 的速率再次加热至 190℃，得到熔融曲线。

1.4.4 直流电导测试：直流电导测试采用三电极测试系统，该系统由三个组件构成：一为输出电压可在 0.3kV 至 3kV 区间调节的直流供电装置；二是型号为 101-2AB 的高低温循环实验箱，用于模拟不同温度环境；三是 EST122 型皮安级电流表，确保微小电流信号的精确采集。实验中所用电极为直径 50mm 的圆形结构。其中，用于电流密度测试的试样为 200mm 厚的圆形薄片。所有实验试样均需经过预处理工序：在 60℃恒温烘箱内短路处理 24h，以消除试样内部残留的空间电荷，避免其对电荷传输特性测试产生干扰。

1.4.5 空间电荷测试：采用电声脉冲法(PEA)测试空间电荷，测试装置示意图如 Fig.4 所示。试样厚度为 300μm，测试时上电极与半导电材料接触，下电极与试样上蒸镀的铝电极接触，通过数字示波器采集信号，与计算机实时通信进行数据存储与分析。实验时，试样两端加直流电压，保持电场强度为 40kV/mm 对试样极化处理，分别测试加压 60s、600s、1800s、3600s 时的空间电荷分布。加压极化过程持续 60min 后，移除外部电场。短路状态空间电荷特性测试时间为 30min，记录电极间短路 6s、60s、300s、1800s 时的空间电荷分布。

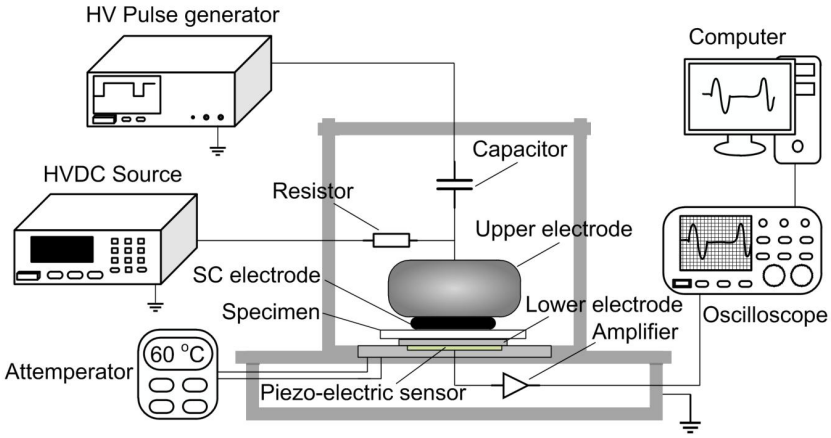


Fig. 4　Schematic of the PEA measurement system[16]

2　结果与讨论

2.1 红外光谱分析

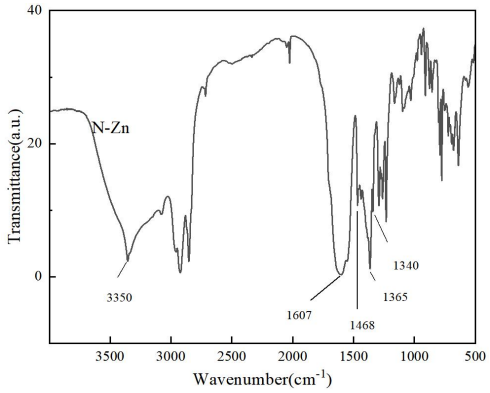
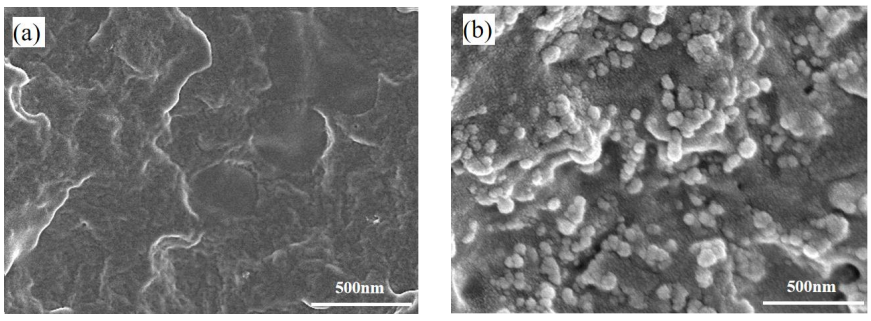


Fig. 5　Infrared spectrum of N-Zn

Fig.5 为合成 N-降冰片烯十二酰胺酸锌（N-Zn）的红外光谱。由 Fig.5 可以看出，3350cm^{-1} 处为 N-H 的伸缩振动峰，1607cm^{-1} 处为 CONH 中 C=O 的伸缩振动峰，1365cm^{-1} 处为 N-H 的弯曲振动峰，1468cm^{-1} 和 1340cm^{-1} 处分别为-COO^{-}离子的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰。结果表明产物正确，生成了 N-降冰片烯十二酰胺酸锌[17]。

2.2 扫描电镜分析

Fig.6 为 PP、PP/0.4phr ZnO、PP/0.4phr N-Zn 和 PP/0.8phr N-Zn 试样的扫描电镜图。



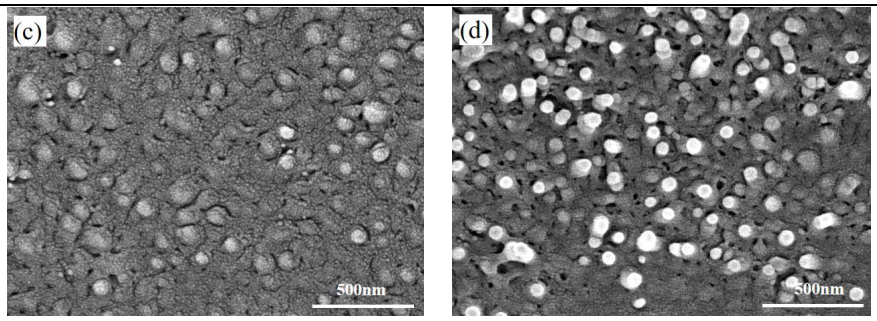


Fig. 6　Scanning electron microscope images of (a) PP, (b) PP/0.4 phr ZnO, (c) PP/0.4 phr N-Zn and (d) PP/0.8 phr N-Zn

聚丙烯与 N-降冰片烯十二酰胺酸锌在 200℃下熔融共混。熔融共混过程中，N-降冰片烯十二酰胺酸锌热分解转化为有机改性氧化锌，其热分解机理如 Fig.7 所示[18]。

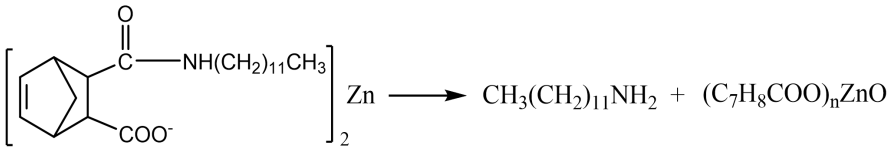


Fig. 7　Thermal decomposition mechanism of zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate

结合 Fig.6 和 Fig.7 可以看出，N-降冰片烯十二酰胺酸锌热分解后生成有机改性氧化锌，在聚丙烯中具有良好的分散性。随着 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加量增加，有机改性氧化锌在聚丙烯中含量增加，并且均匀分散于聚丙烯中。有机改性氧化锌与聚丙烯相容性好，长时间使用不易团聚，有利于提高聚丙烯长期稳定性。Fig.6(b)中，直接添加纳米氧化锌的聚丙烯试样，纳米氧化锌发生聚集，分散不均匀。

2.3 结晶特性分析

Fig.8 为 N-降冰片烯十二酰胺酸锌和纳米氧化锌添加到聚丙烯后的 DSC 曲线。

N-降冰片烯十二酰胺酸锌加入聚丙烯中，可以促进β晶生长。在恒定冷却速率条件下，降冰片烯十二酰胺酸锌的引入显著提升体系的结晶起始温度与结晶峰值温度。这一现象源于成核剂独特的异相成核机制：通过降低晶体生长的界面自由能，成核剂有效削减了成核过程所需的活化能垒[19]。根据经典成核理论，当体系中存在成核剂时，形核所需的临界半径减小，晶核形成的热力学条件更为有利，从而在较低过冷度下即可触发稳定晶核形成。这种高效的成核过程使得体系能够在相对较高温度区间完成结晶，最终导致结晶起始温度与结晶峰值温度显著提升。

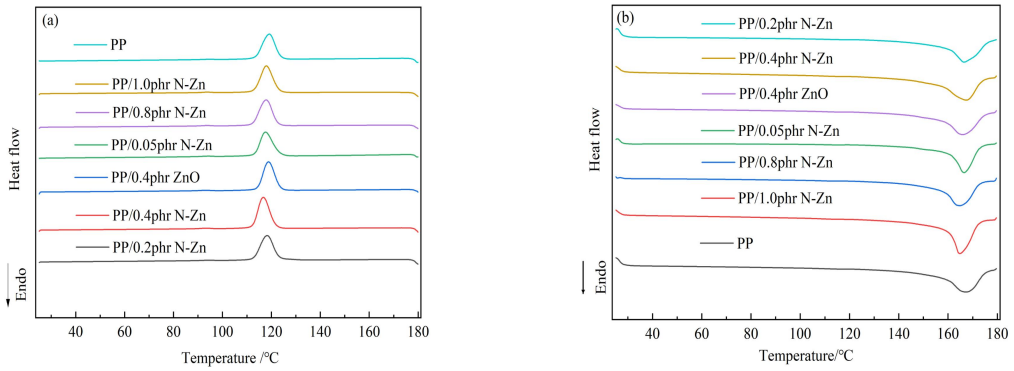


Fig. 8　DSC curves of different samples: (a) cooling curves; (b) heating curves

进一步探究 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加量对复合体系结晶行为的影响，发现当 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加量为 0.05phr 时，体系结晶热焓（ΔH_c）呈现出明显跃升。这一现象可归因于 N-降冰片烯十二酰胺酸锌对非晶相的诱导结晶作用[20]。在未添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌的体系中，部分高分子链段由于链缠结、分子链构象熵等因素，难以自发形成有序晶核，处于热力学亚稳无定形相状态。而 N-降冰片烯十二酰胺酸锌的引入为这些无序链段提供了结晶基质，促使原本无法结晶的无定形区域发生晶相转变，显著提升了体系的整体结晶度。结晶度增加意味着更多的分子链段参与结晶过程，相变过程中释放的热量相应增加，最终表现为结晶热焓的显著提高[21]。

通过 Fig.8 中 DSC 曲线计算出结晶度 X_c 如 Tab.1 所示，结晶度 X_c 计算公式如式(1)：

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中，ΔH_m 为材料在熔融过程中吸收的热焓，ΔH_0 为聚丙烯完全结晶时的平衡热焓，一般取 ΔH_0=209J/g[22]。

Tab. 1　DSC-related data for PP and PP/x

	T_m/°C	T_c/°C	ΔH_m(J/g)	X_c(%)
PP	167.0	119.2	51.03	24.4
PP/0.05phr N-Zn	166.4	117.7	48.54	23.2
PP/0.2phr N-Zn	166.0	118.2	46.26	22.1
PP/0.4phr N-Zn	167.7	116.8	51.48	24.6
PP/0.8phr N-Zn	164.7	117.7	54.69	26.2
PP/1.0phr N-Zn	164.4	117.9	59.97	28.7
PP/0.4phr ZnO	165.7	116.7	49.50	23.7

通过 Fig.8 中 DSC 曲线和 Tab.1 数据分析可知，N-降冰片烯十二酰胺酸锌的引入显著降低聚丙烯的熔融温度。对比纯聚丙烯起始结晶温度 119.2℃，当掺入 0.05phr-1.0phr 的 N-降冰片烯十二酰胺酸锌后，结晶起始温度呈现出明显下降趋势。主要是由于 N-降冰片烯十二酰胺酸锌热分解后的有机改性氧化锌作为异质晶核，大幅削减了聚丙烯分子链规整排列所需跨越的热力学势垒。在体系降温过程中，有机改性氧化锌表面成为分子链优先附着的位点，促使聚丙烯在更高温度范围便开启结晶过程，极大地缩短诱导期，加快了整体结晶速率。从 Tab.1 中结晶度计算来看，纯聚丙烯熔融热焓为 51.03J/g，对应结晶度 24.4%，而添加 1.0phr N-降冰片烯十二酰胺酸锌后，熔融热焓升至 59.97J/g，结晶度提升至 28.7%，表明有机改性氧化锌能推动分子链有序折叠，显著提高结晶度，且较高的熔融热焓值也意味着其结晶结构更加规整，晶区完善度得到明显增强。纳米氧化锌由于发生聚集，影响聚丙烯分子链有序排列，使聚丙烯结晶度有所减小。

2.4 直流电导性能分析

Fig.9 为 PP、PP/0.05phr N-Zn、PP/0.2phr N-Zn、PP/0.4phr N-Zn、PP/0.8phr N-Zn、PP/1.0phr N-Zn 和 PP/0.4phr ZnO 试样电流密度随电场强度变化曲线。

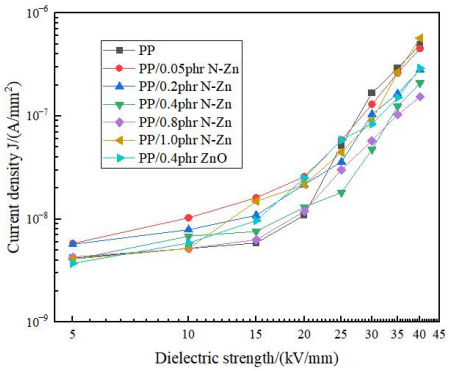


Fig. 9　Curves of test current density with electric field intensity

由 Fig.9 可见，N-降冰片烯十二酰胺酸锌对聚丙烯电流密度的影响呈现显著差异：以纯 PP 作为对照，其电流密度随电场升高呈典型依赖关系；添加不同组份 N-降冰片烯十二酰胺酸锌后的聚丙烯其电流密度变化较大。在低电场区，添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌后，聚丙烯电流密度增大。纳米氧化锌（0.4phr）作为无机填料，低电场下受界面势垒抑制，电流低于多数 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加试样。进入到高电场区，纯聚丙烯试样电流密度提高较快，可能是由于材料内部电场强度增加，载流子数量和迁移率增大，导致聚丙烯中电流密度急剧增大[23]。添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌的改性试样在电场强度为 15kV/mm 处出现明显拐点，中高电场下（对应≥10kV/mm 梯度）因结晶取向优化表现抑制电荷迁移优势，但过量添加（1.0phr）可能因团聚导致效果减弱，而纯 PP 和添加纳米氧化锌的试样电流密度曲线斜率持续上升反映其缺陷对电场更敏感。综合分析，0.05phr-0.8phr N-Zn 通过改善晶界结构和相容性显著抑制电流密度，尤其适用于高电场场景；纳米氧化锌对聚丙烯电流密度有一定的抑制作用，但高电场性能较弱，需注意氧化锌分散工艺以避免过量团聚导致性能下降。

2.5 空间电荷性能分析

Fig.10 为 PP、PP/0.05phr N-Zn、PP/0.2phr N-Zn、PP/0.4phr N-Zn、PP/0.8phr N-Zn、PP/1.0phr N-Zn 和 PP/0.4phr ZnO 试样空间电荷测试结果，试样不同位置处的空间电荷密度。

由 Fig.10 可知，N-降冰片烯十二酰胺酸锌的引入显著降低空间电荷积聚量。与纯 PP 相比，无论是电极界面区域还是试样内部的电荷密度均呈现下降趋势，且抑制效果与 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添加量呈现显著的线性正相关关系。在短路条件下的空间电荷衰减特性研究中发现，添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌后聚丙烯（PP）的电荷消散过程更为迅速高效。经 30 分钟短路测试后，添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌的 PP 内部残留电荷几乎完全消散，纯聚丙烯短路后电极处电荷消散较缓慢，短路 6s 后，在聚丙烯中剩余电荷密度约为 3.15C·m^{-3}；PP/0.05phr N-Zn 试样，短路后，电极处电荷密度约为 1.2C·m^{-3}，但随着 N-降冰片烯十二酰胺酸锌添量增加，聚丙烯中空间电荷密度有所增加，但均小于纯聚丙烯中的电荷密度。可见，N-降冰片烯十二酰胺酸锌的加入能有效抑制聚丙烯中的空间电荷，可能是由于有机改性纳米氧化锌的引入，增加了陷阱能级，深陷阱捕获载流子，防止电荷输运，从而有效抑制空间电荷；添加纳米 ZnO 的聚丙烯试样，由于纳米 ZnO 在聚丙烯中发生聚集，造成聚丙烯中空间电荷增加，没有起到抑制空间电荷的作用。

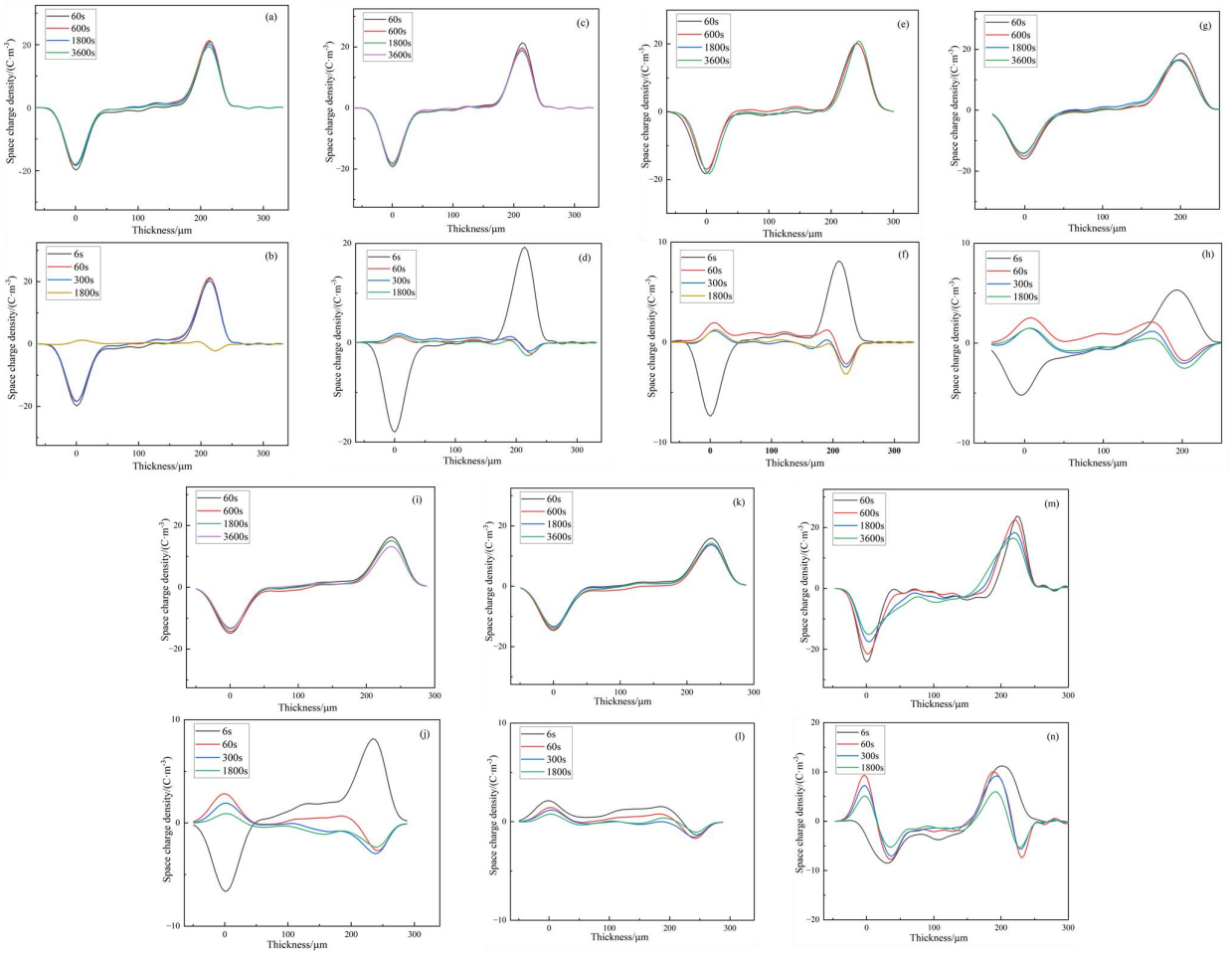


Fig. 10　Spatial charge characteristics of different samples: (a) PP polarization; (b) PP depolarization; (c) PP/0.05 phr N-Zn polarization; (d) PP/0.05 phr N-Zn depolarization; (e) PP/0.2 phr N-Zn polarization; (f) PP/0.2 phr N-Zn depolarization; (g) PP/0.4 phr N-Zn polarization; (h) PP/0.4 phr N-Zn depolarization; (i) PP/0.8 phr N-Zn polarization; (j) PP/0.8 phr N-Zn depolarization; (k) PP/1.0 phr N-Zn polarization; (l) PP/1.0 phr N-Zn depolarization; (m) PP/0.4 phr ZnO polarization; (n) PP/0.4 phr ZnO depolarization

3　结论

本文通过十二胺与降冰片烯二酸酐的酰胺化反应，结合锌离子配位成功制备 N-降冰片烯十二酰胺酸锌，通过熔融共混对聚丙烯进行改性，同时与聚丙烯/纳米氧化锌试样进行对照，分析其分散性对聚丙烯结晶行为和直流介电性能的影响，得到如下结论：

(1) N-降冰片烯十二酰胺酸锌热分解得到有机改性氧化锌，均匀分散于聚丙烯分子链中。有机改性氧化锌作为异相成核剂，在 0.4phr-0.8phr N-Zn 添加量可有效提高聚丙烯结晶度，其中 1.0phr N-Zn/PP 结晶度最大提高 17.6%。

(2) 添加 0.05phr-0.8phr N-Zn 能显著降低高电场下聚丙烯中的电流密度，提高聚丙烯绝缘性能，为聚丙烯高压直流电缆绝缘提供研究方向。

(3) 添加 N-降冰片烯十二酰胺酸锌后，聚丙烯中电荷消散率提高。PP/0.05phr N-Zn 试样短路 6s，

电极处电荷密度约为 1.2C·m^{-3}，抑制空间电荷效果明显，使聚丙烯更适用于直流电缆绝缘。

参考文献：

[1] Yuan H, Zhou Y, Zhu Y, et al. Origins and effects of deep traps in functional group grafted polymeric dielectric materials[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53: 475301.

[2] 樊林禛, 郝国辉, 张雯嘉, 等. 接枝苯乙烯对聚丙烯绝缘材料介电性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(13): 5251-5261.

Fan L Z, Hao G H, Zhang W J, et al. Effect of grafting styrene on the dielectric properties of polypropylene insulating material[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(13): 5251-5261.

[3] Gao J, Ju H, Yao Z, et al. Effect of zinc oxide nanoparticle size on the dielectric properties of polypropylene-based nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63: 2204-2217.

[4] 赵洪, 袁鑫, 杨佳明, 等. 弹性体/聚丙烯与塑性体/聚丙烯复合材料的力学及介电性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 44-50.

Zhao H, Yuan X, Yang J M, et al. Mechanical and dielectric properties of elastomer/polypropylene and elastomer/polypropylene composites[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2020, 36(10): 44-50.

[5] Zhou Y, He J L, Hu J, et al. Surface modified MgO nanoparticle enhances the mechanical and direct-current electrical characteristics of polypropylene/poly-olefin elastomer nanodielectrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 42863.

[6] 梁家杰, 王少杰, 罗臻, 等. 聚合物纳米复合电介质界面微区原位测试研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(8): 3055-3065.

Liang J J, Wang S J, Luo Z, et al. Research progress of in-situ testing of the interfacial region in dielectric polymer nanocomposites[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(8): 3055-3065.

[7] Cheng L, Chi X H, Yan C Y, et al. Polypropylene nanocomposite for power equipment: a review[J]. IET Nanodielectrics, 2018, 1: 92-103.

[8] Liu W F, Cheng L, Li S T. Review of electrical properties for polypropylene based nanocomposite[J]. Composites Communications, 2018, 10: 221-225.

[9] Adnan M, Abdul-Malek Z, Lau K Y, et al. Polypropylene-based nanocomposites for HVDC cable insulation[J]. IET Nanodielectrics, 2021, 4: 84-97.

[10] 曾嘉凯, 李倬凡, 张妍, 等. 纳米氧化钛复合改性提升聚醚酰亚胺真空沿面闪络特性的物理机制分析[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(14): 5810-5820.

Zeng J K, Li Z F, Zhang Y, et al. Physical mechanism analysis of improvement of vacuum surface flashover performance by nano-TiO_2 composite modification[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(14): 5810-5820.

[11] Hu S, Zhou Y. Polypropylene nanocomposite[J]. High Voltage, 2020, 5: 249-255.

[12] Gao Y H, Huang X Y, Min D M, et al. Recyclable dielectric polymer nanocomposites with voltage stabilizer interface: toward new generation of high voltage direct cur- rent cable insulation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 513-525.

[13] Zhou Y, Hu J, Dang B, et al. Effect of different nanoparticles on tuning electrical properties of polypropylene nano-

composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24: 1380-1389.

[14] Li Z, Fan M, Zhou S, et al. BNNS encapsulated TiO_2 nanofillers endow polypropylene cable insulation with enhanced dielectric performance[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28: 1238- 1246.

[15] 姜昌泉. 基于碳五馏分的羧酸金属盐类聚丙烯成核剂的制备及成核效应研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 52-54.

Jiang C Q. Study on preparation and nucleation efficiency of carboxylate as nucleating agents of polypropylene based on C5 fraction[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 52-54.

[16] Zhang C C, Wang T T, Li C Y, et al. Temperature-dependent space charge and breakdown strength of aromatic amine antioxidant grafted crosslinked polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30: 56-64.

[17] 王菲. 酰胺羧酸盐类聚丙烯用β晶型成核剂的制备及成核效应研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

Wang F. Study on Preparation and nucleation efficiency of amide carboxylate as β nucleating agents of polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.

[18] Zhao S C, Liu K H, Zhou S, et al. A novel self-dispersed β nucleating agent for isotactic polypropylene and its unique nucleation behavior and mechanism[J]. Polymer, 2017, 132: 69-78.

[19] 罗梅. 高效成核剂的合成及其在聚丙烯发泡材料中的应用[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.

Luo M. The synthesis of efficient nucleating agents and their application in polypropylene foam materials[D]. Guiyang: Guizhou University, 2024.

[20] 张昊, 余莉花, 李荣群, 等. 立体异构生物基高分子材料成核剂的构效关系研究[J]. 中国生物工程杂志, 2024, 44(10): 1-9.

Zhang H, Yu L H, Li R Q, et al. Structure-property relationships of stereoisomeric nucleating agents for bio-based polymer materials[J]. China Biotechnology, 2024, 44(10): 1-9.

[21] 魏朋, 夏元清, 孙湘东, 等. 聚氨酯/碳纳米管复合纤维的制备与性能[J]. 上海纺织科技, 2025, 53(5): 39-42.

Wei P, Xia Y Q, Sun X D, et al. Preparation of polyurethane/carbon nanotube composite fiber and its properties[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2025, 53(5): 39-42.

[22] Na B, Wang K, Zhang Q, et al. Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2005, 46: 3190-3198.

[23] 曹丹, 梁启璐, 展云鹏, 等. 聚丙烯/聚烯烃弹性体复合材料空间电荷和电导特性[J]. 西安交通大学学报, 2025, 59(4): 60-69.

Cao D, Liang Q L, Zhan Y P, et al. Space charge and conductance characteristics of polypropylene/polyolefin elastomer composite[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2025, 59(4): 60-69.

Effect of Organic-Modified Zinc Oxide on the Direct Current Dielectric Properties of Polypropylene

Zhiqiang Wu[1], Linhuan Li[1], Fenglian Ma[2], Ruizhang Ren[2]

(1. Tebian Electric Apparatus Deyang Cable Co., Ltd, Deyang 618000, China; 2. State Key Laboratory of High-Efficiency Special Cable Technology, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

ABSTRACT: To investigate the effect of organic-modified zinc oxide on the direct current (DC) dielectric properties of polypropylene (PP), zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate was designed and synthesized in this study. Various concentrations of polypropylene/ zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate samples were prepared by melt blending modification. The phase structure and melt crystallization characteristics of the blend were studied through scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The DC conductivity and space charge characteristics of the sampes were tested and compared with the performance of the polypropylene/nano zinc oxide samples. The results indicate that the organic modified zinc oxide generated by the thermal decomposition of zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate is uniformly dispersed in polypropylene. When the amount of zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate added is between 0.4 phr and 1.0 phr, the crystallinity of polypropylene is improved. When the addition amount ranges from 0.05 phr to 0.8 phr, zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate significantly inhibits current density by changing the crystal structure and compatibility of PP, and has an inhibitory effect on space charge after a short circuit of 6 s. Among them, the space charge density of PP/0.05 phr zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate is about 1.2 C/m^3, and the effect of inhibiting space charge is significant, indicating that the organic modified zinc oxide has a certain improvement on the DC dielectric properties of polypropylene.

Keywords: zinc salt of 3-(dodecylcarbamoyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate; nano zinc oxide; polypropylene; space charge