http://pmse.scu.edu.cn

共混改性聚丙烯电缆绝缘料的直流电气性能

陈珂馨[1]，王 照[1]，徐 曼[1]，侯 帅[2]，展云鹏[2]，傅明利[2]，廖雁群[3]

（1. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室，陕西 西安 710049；2. 南方电网科学研究院有限责任公司，广东 广州 510663；3. 广东电网有限责任公司珠海供电局，广东 珠海 519000）

摘要：聚丙烯因为具有低密度、高强度和高绝缘性能等特点，近年来作为绿色可回收电缆绝缘材料得到广泛的应用研究。为了探讨聚丙烯材料在高压直流电缆领域的应用潜力，文中以共混改性聚丙烯绝缘料为研究对象，研究了不同聚丙烯树脂（iPP1，iPP2）与弹性体形成的复合共混体系（PPB1，PPB2）的聚集态结构对其直流电气性能的影响。结果表明，与PPB2相比，PPB1的弹性体较小且分布较为均匀，结晶度较高，介电常数的温度依赖性较小，即PPB1的相态结构随温度的变化更稳定。共混改性后，由于PPB1的界面稳定性高于PPB2，其直流电气性能更好。具体表现为，PPB1在高场下的电导率较低且温度稳定性较高；在相同的直流电场作用下，PPB1和PPB2的空间电荷注入场强分别为22.13 kV/mm和19.04 kV/mm；PPB1空间电荷积累较少，在整个绝缘厚度内的电场分布更为稳定；PPB1的直流击穿强度高于PPB2，且90 ℃时，PPB1和PPB2的击穿场强分别下降了40.1%和43.2%。

关键词：聚丙烯电缆；弹性体；共混改性；相态结构；直流电气性能

中图分类号：TQ325.1+4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）08-0071-13

在“双碳”目标驱动下，构建以新能源为主体的新型电力系统是大势所趋。城镇化及大型城市群建设、清洁能源并网接入、海洋经济开发与岛屿供电、异步电网互联等，离不开高压直流电缆的技术支撑。与目前广泛应用于高压直流电缆领域的交联聚乙烯（Cross-linked polyethylene, XLPE）绝缘材料相比，聚丙烯（PP）的熔融温度和结晶度都较高，在热稳定性、绝缘性和力学强度等方面都具有出色的表现。同时，以聚丙烯材料为代表的绿色非交联电缆绝缘技术具有生产能耗低、运行温度高、可回收利用等特性[1,2]，据报道，聚丙烯绝缘电缆整个生命周期中全球变暖潜能值（Global warming potential, GWP）可降低40%左右[3]，且PP中没有易形成空间电荷的交联副产物，符合电网及其装备的绿色低碳化发展需求。PP绝缘电缆使用温度比XLPE绝缘电缆可提高10~20 ℃，输送容量可以提高10~20%。然而，纯PP存在模量高，力学韧性差和低温易脆断等缺陷，不利于电缆的生产、运输、铺设及使用，其直流电气性能也有待提高，以适应高温高压的运行环境[4]。

高压直流电缆绝缘料需满足直流下的特殊要求：电导率低，且电导率对温度和电场的变化不敏感，以降低热损耗以及避免热击穿；不易积聚空间电荷，有效降低绝缘老化速度和局部击穿发生的概率；击穿场强高，且击穿强度对温度变化不敏感等[5]。除了要满足上述电气要求外，在力学方面，要有一定的力学强度、韧性、耐低温冲击性能；在热学方面，需要有高熔融温度、高热变形温度和良好的热稳定性。为此，大量学者进行了广泛研究，通过改性来调控聚丙烯性能，其方法主要包括：共聚改性、共混改性、接枝改性、纳米掺杂、晶型调控等[6~10]。从改性的技术途径分析，各改性方式均能一定程度上优化聚丙烯的性能，但也存在各自的不足。其中，添加分子链柔

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0126
收稿日期：2024-07-04
基金项目：中国南方电网有限责任公司科技项目（GDKJXM20222136）
通讯联系人：徐曼，主要从事高电压与绝缘技术研究，E-mail: xumman@mail.xjtu.edu.cn

顺性更好的弹性体可以有效改善PP的柔韧性和低温脆性，使其接近XLPE的力学性能，因此，聚丙烯共混增韧改性是目前国内外聚丙烯电缆领域广为关注的方法之一。然而，较多弹性体的引入在提升聚丙烯力学性能的同时，其与PP所形成的相界面容易产生缺陷，造成改性材料体系电气强度的下降，如何平衡共混改性后聚丙烯绝缘料的力学与电学性能并使其协同提升是研究的关键。

弹性体共混改性聚丙烯在交流聚丙烯电缆中的应用研究已有不少[11,12]，聚丙烯树脂的直流特性也有报道[12,13]，但对于不同聚丙烯树脂与弹性体形成复合共混体系的聚集态结构对其直流电气性能的影响还未见深入研究报道。由于高压直流应用场合对共混改性后两相界面的要求更高，因此，本文在2种基本绝缘性能优良的等规聚丙烯（iPP）基础上，研究了其与弹性体形成不同共混体系的聚集态结构对直流电气性能的影响及作用机理，从而为聚丙烯应用于绿色环保高压直流电缆绝缘提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

iPP1：等规聚丙烯，牌号为PPH-T03，熔融指数为2.5 g/10 min，茂名石化；iPP2：等规聚丙烯，熔融指数为35 g/10 min，万马高分子；聚烯烃弹性体（Polyolefin elastomer，POE）：牌号为POE8450，熔融指数为3.0 g/10 min，美国陶氏；PPB1为以iPP1为基料（70% iPP1与30% POE）的共混聚丙烯绝缘料；PPB2为以iPP2为基料的110 kV聚丙烯电缆绝缘料，牌号为WMPP-J11，万马高分子。

1.2 试样制备

PPB1采用德国微型双螺杆挤出机设备（Hakke Process11）共混造粒，螺杆从进料口到挤出模口的温度依次设置为190 ℃，195 ℃，200 ℃，200 ℃，200 ℃，200 ℃和200 ℃。将iPP1，iPP2，PPB1和PPB2放在70 ℃的烘箱中真空干燥12 h，再采用平板硫化机将粒料压制成厚度为0.2 mm和1 mm的片材。成型条件如下：首先，将粒料在200 ℃预热10 min，然后在200 ℃，10 MPa条件下保压5 min。最后，放入另一个平板硫化机中加压冷却，降温速率约为60~80 ℃/min。

1.3 测试与表征

1.3.1 相态结构表征：采用日本日立公司型号为S-2700的扫描电子显微镜（SEM）观察及分析材料的微观形貌及相态分布情况。将厚度约为1 mm的窄条状试样在液氮中脆断，再放入100 ℃的正庚烷溶液中刻蚀5 min，最后依次放入过氧化氢溶液、丙酮、去离子水中超声振荡清洗，以除去试样表面沉积的残留物。刻蚀完成后，将样品断面喷金置于显微镜下观察，加速电压设置为10 kV，放大倍数为1000倍。

1.3.2 熔融结晶行为分析：采用瑞士METTLER TOLEDO公司型号为Mettler DSC822E的差示扫描量热仪（DSC）对聚丙烯的熔融结晶行为进行研究。试样用量约为6 mg，氮气气氛，先以10 ℃/min升温到220 ℃，保温5 min后去除热历史后，以10 ℃/min降温至30 ℃，获得结晶曲线；再以10 ℃/min升温到220 ℃，获得二次升温的熔融曲线。

1.3.3 力学拉伸性能测试：采用美斯特工业有限公司的电子万能试验机CMT4503-5kN在室温对试样的拉伸性能进行测试。参照国标GB/T 1040.2-2022，拉伸速率为250 mm/min，试样为国标GB/T 528规定的厚度约1 mm的标准哑铃状试样，测试的有效样品不少于5个。

1.3.4 高温高压宽频介电谱测试：采用德国Novocontrol公司的Concept43高温高压宽频介电谱仪对试样的介电性能进行测试。测试频率范围为10^{-2}~10^{4} Hz，测试温度为30 ℃，60 ℃，90 ℃和110 ℃，外施电压为1 kV，试样厚度为1 mm左右。为确保试样与电极之间接触良好，对试样与上电极接触的表面喷镀直径为30 mm圆形金电极，与下电极接触的表面喷镀直径为40 mm圆形金电极。

1.3.5 直流电导测试：采用美国Keithley公司的Model 6517A高阻计，SPELLMAN SL300直流电源和自制的带有屏蔽功能的标准三电极系统测试试样的电导特性。测试场强分别为5 kV/mm，10 kV/mm，20 kV/mm，30 kV/mm，40 kV/mm和50 kV/mm，测试温度为25 °C和90 °C，试样厚度为(0.20±0.02) mm。测试时将电极系统及试样放入烘箱内，设定温度等待120 min后开始加压，记录加压30 min内的电流测量值，取最后1 min内电流信号的中位数计算电导率。

1.3.6 空间电荷测试:采用电声脉冲法(Pulsed electro-acoustic, PEA)测量材料中空间电荷和电场分布。脉冲发生器振幅为1400 V,输出脉冲宽度为10 ns,测试场强为30 kV/mm,加压时间为30 min,试样厚度为(0.20±0.05) mm。

1.3.7 直流击穿强度测试:采用长春智能仪器设备有限公司的电压击穿试验仪GJW-100E测试试样的直流击穿场强,实验装置为直径25 mm的球-球电极,实验温度为25 ℃和90 ℃,试样厚度为(0.20±0.02) mm。测试过程中将电极和试样浸入硅油中,测试装置整体置于热台上,试验前将热台温度分别设置为25 ℃和90 ℃,保温2 h后开始试验,实验过程中保持油温误差不超过3 ℃。升压速率为1 kV/s,直至样品击穿,每种试样分别进行不少于15次击穿,根据威布尔分布(Weibull)概率统计理论对击穿场强值进行分析。

2　结果与讨论

2.1　相态结构观察

利用SEM对经正庚烷刻蚀后各试样的断面进行相态结构分析,结果见Fig.1。在相同的放大倍数下,iPP1的脆断面有较多起伏,如Fig.1(a)所示;iPP2的断面光滑平整,具有脆性断裂特征,如Fig.1(b)所示。添加弹性体改性后的试样PPB1和PPB2的断面分布有大量的黑色孔洞,如Fig.1(c, d)所示,正庚烷刻蚀可使聚合物中分子链活动能力较强的增韧弹性体分子链溶于溶剂中,断面上的大量空洞和脱离树脂基体的颗粒正是由于增韧弹性体分子链的溶解形成的,在图中以连续相状态存在的是基体聚丙烯树脂,两相表现为典型的"海-岛"结构特征。

采用图像分析软件对弹性体粒子的大小和分布进行分析,得到PPB1和PPB2的弹性体粒径分布如Tab.1所示。可见,PPB1与PPB2中弹性体孔洞在图示相态结构中的占比相近,但PPB1中的弹性体粒子的分散性比PPB2更好,即具有较小的粒径和粒径分布标准差,可以更多且均匀地分布在聚丙烯晶体之间,使弹性体与非晶区(无定形区)间缠结比例更高、粘接力加强,有利于共混物力学性能的改善。

2.2　熔融结晶行为分析

本文选取样品结晶曲线和熔融曲线的峰值温度分别作为其结晶温度和熔融温度,Fig.2(a, b)分别为各试样的熔融结晶曲线,各试样的熔融结晶参数见Tab.2。其中结晶峰的半峰高宽度(ΔT_C)可以表征样品的结晶速率,结晶度(X_C)的计算公式如式(1)所示

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{1}$$

式中:ΔH_m——样品的实际熔融焓;ΔH_m^0——样品结晶度为100%时的标准熔融焓。聚丙烯α晶体的标准熔融焓为177.0 J/g,乙烯晶体的标准熔融焓为288.4 J/g。

从Fig.2中可以看到,iPP1的熔融曲线仅出现了1个峰,这是聚丙烯相中α晶体的熔融峰,其熔融温度较高,为165.6 ℃;而PPB1的曲线在低温处还出现了1个较小的熔融峰,这是PPB1的弹性体中乙烯晶

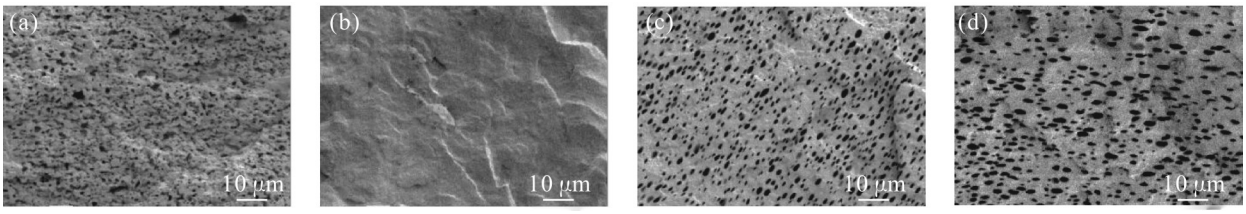


Fig. 1 Structural diagram of the sectional phase state of samples
(a): iPP1; (b): iPP2; (c): PPB1; (d): PPB2

Tab. 1 Distribution parameters of elastomers in samples

Samples	Average grain diameter/μm	Standard deviation of particles size distribution	Proportion of hole area/%
PPB1	1.99	0.76	19.22
PPB2	2.27	0.83	19.71

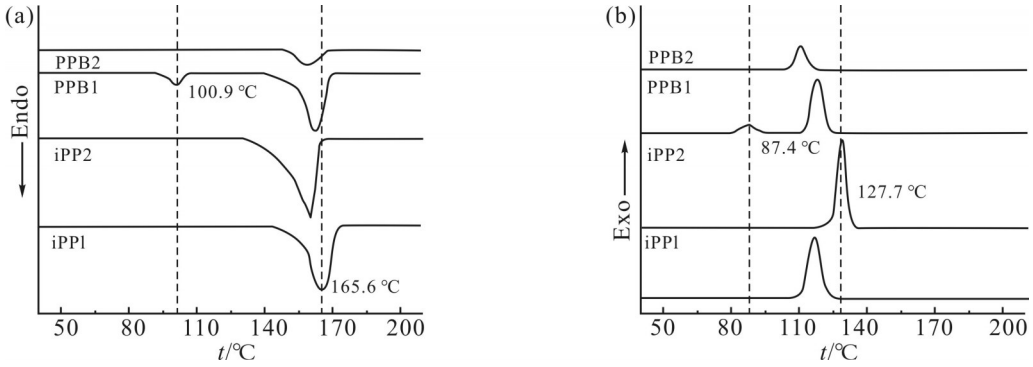


Fig. 2 Melting and crystallization curves of samples
(a): melting curve; (b): crystallization curve

Tab. 2 Melting and crystallization parameters of samples

Samples	Melting point/℃		Crystallinity/%			Crystallizing point/℃		ΔT_c of PP /℃
	POE	PP	POE	PP	Total X_c	POE	PP	
iPP1	/	165.6	/	51.16	51.16	/	116.0	6.4
iPP2	/	160.6	/	51.90	51.90	/	127.7	4.6
PPB1	100.9	162.8	4.02	34.99	39.01	87.4	116.7	5.4
PPB2	/	158.3	/	17.46	17.46	/	111.3	5.5

note: "/" indicates no such item

体的特征峰。共混弹性体后，PPB1的熔融峰向低温移动，熔融温度降低到162.8 ℃，结晶温度变化较小，结晶峰面积减小，X_C（即聚丙烯相和弹性体相的结晶度之和）相比iPP1降低了12.15%。

如Tab.2所示，iPP2的熔融温度较低，结晶温度较高，结晶度较高，为51.90%。PPB2的熔融和结晶峰的面积比iPP2小很多，结晶峰温度与iPP2相比降低了16.4 ℃，结晶度大幅降低至17.46%，说明PPB2中弹性体链段的含量较多，对iPP2的结晶具有较大的抑制作用。PPB2的熔融曲线中仅有1个峰，但其熔融峰宽度较宽，这可能是因为PPB2中第二相弹性体的熔点较高，与聚丙烯的熔融温度相近。

结晶峰的半峰高宽度可以表征样品的结晶速率，iPP1和PPB1的ΔT_C分别为6.4 ℃和5.4 ℃，iPP1的结晶速率偏小，容易生成尺寸较大的球晶；共混弹性体后PPB1的结晶速率有所升高，这是因为弹性体的引入使体系的结晶能力变差。iPP2和PPB2的ΔT_C分别为4.6 ℃和5.5 ℃，iPP2的结晶速率最快，生成的球晶尺寸将偏小且分布致密；PPB2的结晶速率相比iPP2有所下降，这是因为PPB2中较多的弹性体链段阻碍聚丙烯结晶。添加弹性体后，体系的结晶度下降，聚合物的晶区分布变得较为分散，在电场作用下聚合物内部的载流子更易于在晶区之间迁移，这会影响共混改性体系的电导特性和空间电荷积聚特性。

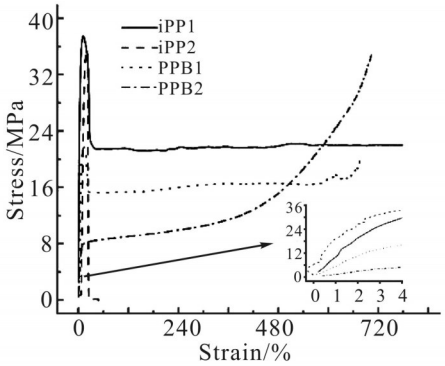


Fig. 3 Stress-strain curve of samples

2.3 力学拉伸性能

各试样的应力-应变曲线如Fig.3所示，相关力学性能参数见Tab.3。材料的应力-应变曲线一般主要

表现出弹性形变、屈服、应变软化、冷拉伸和应变硬化5个典型的变形阶段,可以看出,iPP1的延展性较好,断裂伸长率可达到861.69%,但拉伸强度较大,为32.72 MPa。iPP2基本只经历了弹性形变和屈服2个阶段,为脆性断裂,其断裂伸长率仅有35.44%,且拉伸强度达到37.46 MPa,弹性模量最大,力学表现为脆且强。PPB1和PPB2均经历了弹性形变、屈服、应变软化、冷拉伸和应变硬化5个阶段,相较于iPP1,PPB1的断裂伸长率仅有少量提升,但弹性模量下降了约47.1%。PPB2的断裂伸长率明显提升,达到了729.56%,且弹性模量大幅度降低,从870.54 MPa下降到了120.38 MPa,降低了约86.2%。但由于其细颈中存在应变硬化过程,在继续拉伸时细颈不再变细,而是使细颈长度继续发展到全部试样,拉伸强度提高,最终达到了35.62 MPa。

添加弹性体共混改性后,试样的力学性能均有所提升,这是由于当共混材料受到外力冲击时,分散的弹性体作为应力集中点,一方面会诱发产生大量银纹,消耗大量能量,另一方面会限制银纹的发展,抑制银纹蔓延,使其不致发展为具有破坏性的裂纹。同时,添加弹性体会影响聚丙烯的结晶过程,体系的结晶度降低,弹性体链段会缠绕在聚丙烯晶体的晶片上使球晶更加细化,有助于提高韧性。由拉伸试验结果可以看出,PPB2与PPB1相比具有更为优异的力学性能,但是结合DSC可知,由于在iPP2中引入了较多的弹性体相,PPB2的结晶相减少,结

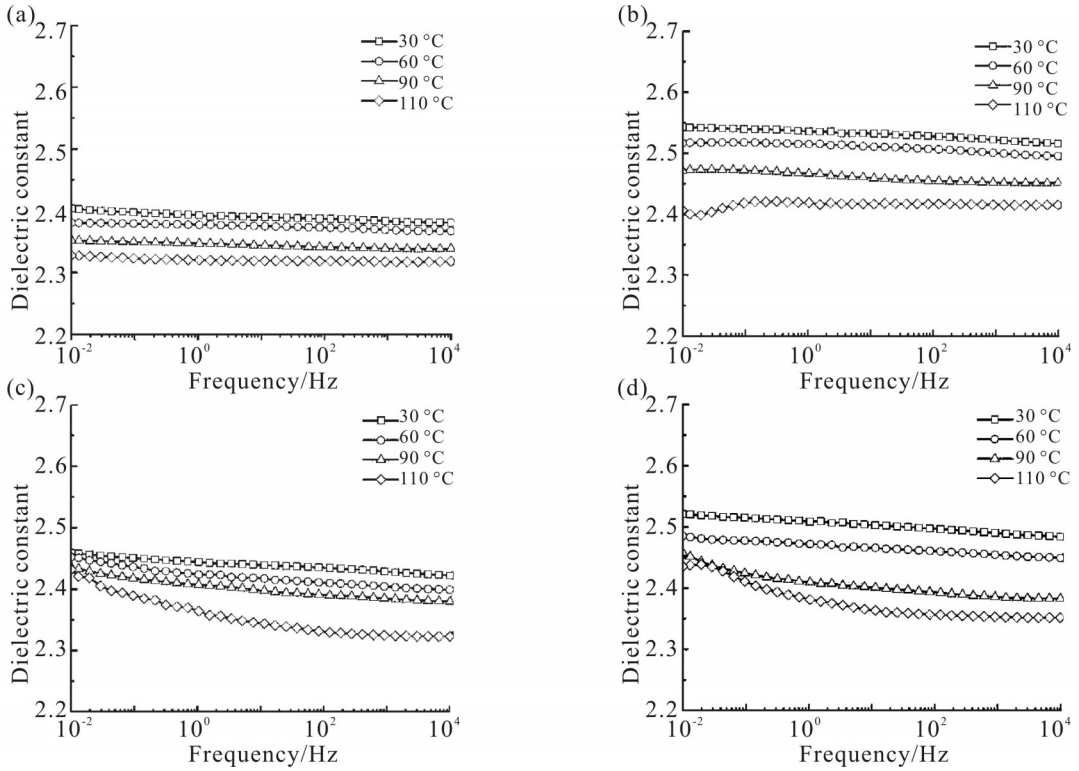


Fig. 4 Dielectric constant of samples at different temperatures
(a): iPP1; (b): iPP2; (c): PPB1; (d): PPB2

Tab. 3 Mechanical parameters of samples

Samples	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa
iPP1	861.69±56.69	32.72±2.63	713.05±101.67
iPP2	35.44±10.08	37.46±1.57	870.54±109.54
PPB1	882.92±66.05	21.50±0.75	377.56±54.89
PPB2	729.56±59.52	35.62±1.72	120.38±29.17

晶度大幅降低，且随着温度的上升，分子链运动加剧，弹性体链段和聚丙烯相间的结合逐渐松散，在电场的作用下聚合物内部的载流子更易于在晶区之间迁移，这会进一步影响材料的电导特性和空间电荷积聚特性。

2.4 不同温度的介电响应特性

聚丙烯树脂为非极性材料，在交变电场作用下，以电子位移极化为主。电子位移极化的形成时间极短，约10^{-15}~10^{-13} s（即在10^{15} Hz以下均会发生），因此聚丙烯的介电常数基本不受频率影响。而空间电荷极化与界面极化的建立时间较长，主要影响10^{-5}~10^{6} Hz间的介电性能，本文主要研究低频段的极化特性，以反映不同聚丙烯绝缘的界面结构特征。各试样的介电常数随温度变化的规律如Fig.4所示。

在30 ℃时，iPP1的介电常数为2.40，共混弹性体后PPB1的介电常数略微增大到2.46，这主要是由PPB1中PP相与弹性体相间界面造成的，两相的电导率差异过大，在外场作用下，电荷积聚在两相界面引发界面极化，使介电常数有所增大。iPP2的介电常数为2.54，PPB2的介电常数减小到2.52，变化趋势与PPB1相反，结合DSC的熔融峰分析，这可能是因为PPB2中除了iPP2以外还存在介电常数较低的其他聚丙烯树脂，使介电常数有所降低。

频率为10^{-2} Hz和10^{4} Hz时各试样在不同温度的介电常数如Tab.4所示，随着频率升高，PPB1和PPB2的介电常数整体呈现出先减小后稳定的趋势，在频率10^{-2} ~10^{0} Hz时介电常数逐渐减小，高温时下降明显，说明有偶极子基团在电场中的运动跟不上频率的变化，即共混改性后聚丙烯相与弹性体相间存在界面极化。90 ℃时10^{-2} Hz与10^{4} Hz各试样介电常数的比值说明，PPB1介电常数随频率的变化比PPB2稳定，即PPB1中界面极化较少，相态结构更为稳定。

随着温度升高，各试样的介电常数都有所减小，这是由于高温时材料体积膨胀，单位体积的分子数量下降，极化程度降低。iPP1的介电常数随温度变化较小，大致在2.32~2.40之间；PPB1的介电常数随温度升高大致在2.32~2.46之间变化，当温度升高至110 ℃时，可以看到PPB1的介电常数变化较大。结合DSC的结果可知，PPB1中弹性体相的乙烯晶体熔

Tab. 4 Dielectric constant of samples at different frequencies

Samples	Dielectric constant at 10^{-2} Hz				Dielectric constant at 10^{4} Hz				Ratio of the dielectric constant of 10^{-2} Hz and 10^{4} Hz at 90 ℃
	30 ℃	60 ℃	90 ℃	110 ℃	30 ℃	60 ℃	90 ℃	110 ℃	
iPP1	2.40	2.38	2.35	2.33	2.38	2.37	2.34	2.32	1.004
iPP2	2.54	2.52	2.47	2.41	2.52	2.50	2.45	2.42	1.008
PPB1	2.46	2.45	2.44	2.43	2.42	2.40	2.38	2.32	1.025
PPB2	2.52	2.48	2.46	2.44	2.48	2.45	2.38	2.35	1.034

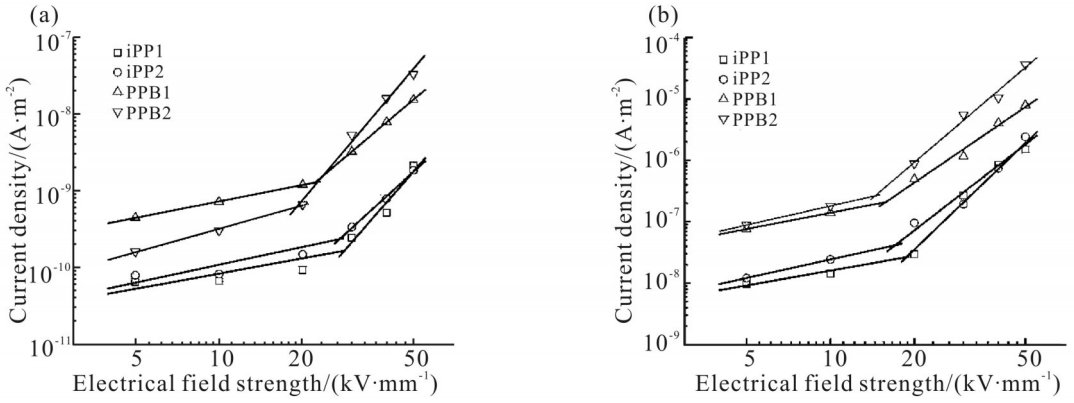


Fig. 5 High electrical field conductance of samples at different temperatures
(a): 25 ℃; (b): 90 ℃

Tab. 5 Characteristic parameters of high electrical field conductance of samples

Samples	25 ℃			90 ℃		
	k_1	k_2	Threshold electric field strength/(kV·mm^{-1})	k_1	k_2	Threshold electric field strength/(kV·mm^{-1})
iPP1	0.66	4.16	28.20	0.80	4.35	18.69
iPP2	0.78	3.31	27.15	1.00	3.51	17.09
PPB1	0.71	3.06	22.13	0.88	3.09	15.80
PPB2	1.02	4.30	19.04	1.03	3.88	14.47

点在100 ℃附近,随着温度升高,乙烯晶体预熔,链段松弛大幅加剧,促进了载流子在弹性体相中的迁移。iPP2的介电常数随温度的变化比iPP1大,大致在2.42~2.54之间;PPB2的介电常数随温度升高大致在2.35~2.52之间变化,与iPP2相同,PPB2的介电常数在温度升高到90 ℃时减小的幅度增大。由此可以得到,PPB1介电常数的温度稳定性比PPB2更好,即PPB1的相态结构随温度的变化更稳定。

2.5　直流电导率特性

双对数坐标下各试样在25 ℃和90 ℃时的*j*-*E*特性曲线,即电流密度随电场的变化曲线分别如Fig.5(a, b)所示。可以观察到,随着电场强度增加,电流密度呈上升趋势,所有试样的电流密度与施加场强线性相关。使用数据分析软件对实验数据进行分段线性拟合,基本可分为2段:低场缓慢增长区和高场快速激增区。其中k_1,k_2分别为低场区和高场区的斜率,低电场区域的斜率约为1,高电场区域的斜率大于2,2个区域间的拐点即为试样的空间电荷注入阈值场强,拟合参数如Tab.5所示。

在25 ℃时,iPP1的电流密度在低场区随电场强度的升高变化较缓,阈值场强最高,为28.20 kV/mm。PPB1的电流密度明显增大,这是由于共混改性后,体系的结晶度下降,晶区的分布变得较为松散,对电荷输运具有促进作用,阈值场强有所减小但高于PPB2,为22.13 kV/mm,可以说明虽然PPB1中的电荷输运增强,但是电荷注入势垒仍较高,空间电荷不易积聚。iPP2和PPB2电导率变化的规律与iPP1和PPB1类似,但其阈值场强偏低,分别为27.15 kV/mm和19.04 kV/mm。在90 ℃时,分子链运动加剧,弹性体链段和聚丙烯相间的结合逐渐松散,电极电荷注入势垒降低,电荷更易注入,iPP1和iPP2电流密度的变化趋势变陡,各试样的阈值场强都有所下降。相比于PPB1,PPB2的电流密度更大且变化趋势更陡,PPB1和PPB2在90 ℃的阈值场强分别为15.80 kV/mm和14.47 kV/mm。

在直流设备中,电场的分布受绝缘材料电导率的影响,电缆内部的温度梯度会造成不同位置绝缘材料电导率的变化,进一步影响绝缘内的电场分布,电导率随温度波动出现电场分布不均,严重时电缆绝缘层内的电场分布会发生“反转”[5],所以聚丙烯绝缘的电导率-温度稳定性是其直流特性中的重要性能之一。从Fig.5(b)中可以明显地看到,随温度和电场强度升高,PPB2的电导率明显增大,在约3个数量级间变化;温度升高90 ℃后,PPB1和PPB2的阈值电场均下降,但PPB1电流密度的变化趋势与25 ℃时相差不大,都在约2个数量级间变化,说明PPB1的电导率对温度的依赖性较小。结合SEM、DSC和介电谱的实验结果可知,共混改性后PPB1中弹性体相的粒径相比于PPB2较小且分散性较好,可以更多且均匀地分布在聚合物基体中,使聚丙烯相和弹性体相间的界面粘接力增强,且PPB1的结晶度和熔融温度都高于PPB2,相态结构的稳定性较高,在高压直流电缆绝缘中电场分布会更为均匀。

2.6　空间电荷分布特性

对各试样在30 kV/mm直流电场下的空间电荷特性进行测试,空间电荷积累和电场分布的测试结果如Fig.6所示,图中虚线为电极位置,左侧为阴极,右侧为阳极。取加压30 min的空间电荷密度进行分析,电场畸变率(δ)的计算式如式(2)所示,结果如Tab.6所示。

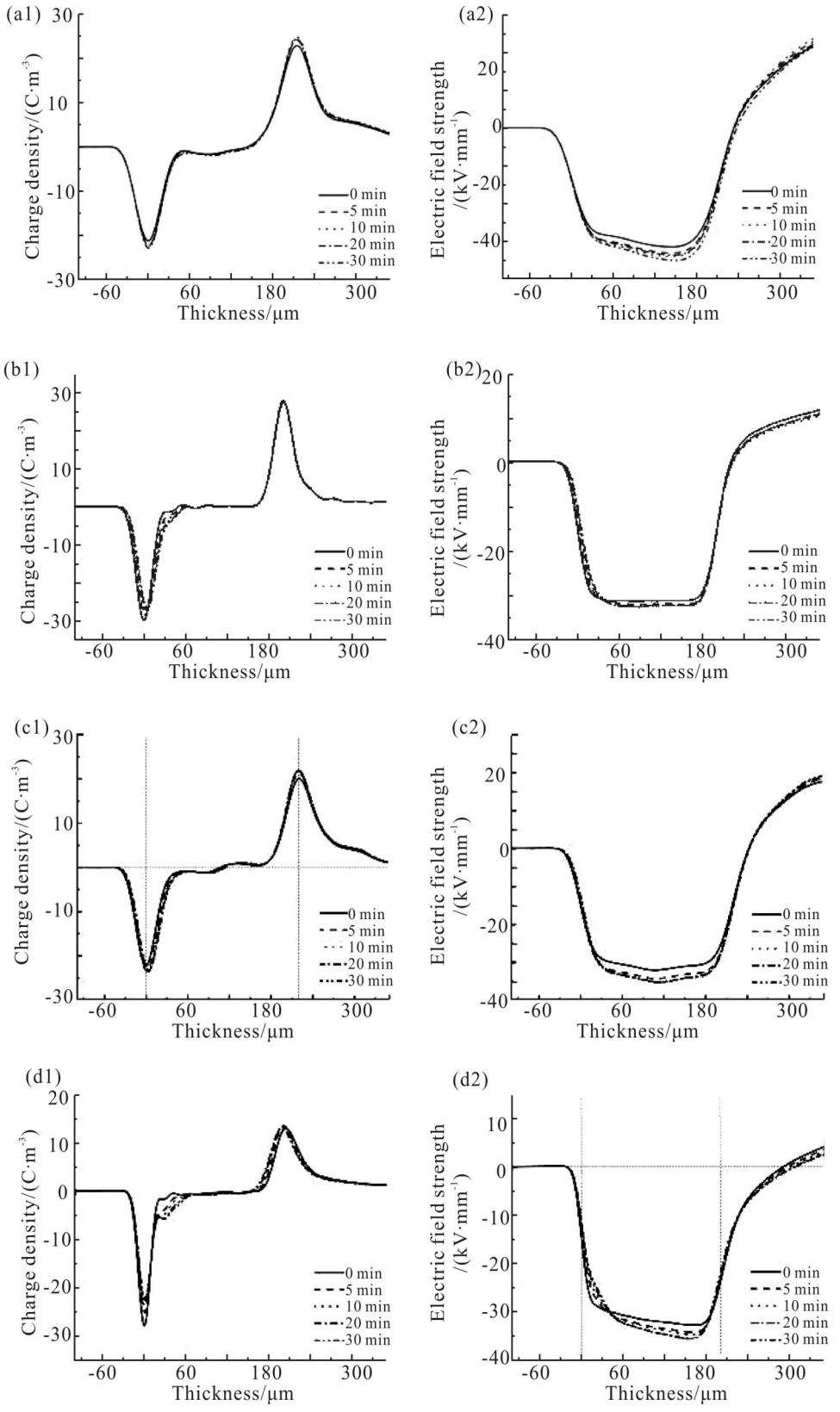


Fig. 6 Space charge and electric field distribution diagram of samples
(a): iPP1; (b): iPP2; (c): PPB1; (d): PPB2

$$\delta = \frac{|E_{max} - E_0|}{E_0} \quad (2)$$

式中：E_{max}——试样上电场畸变最大处电场强度，kV/mm；E_0——测试时试样上施加的直流电场平均值，kV/mm。

从Fig.6(a)可以看出，随着加压时间的延长，iPP1电极附近和试样内部的电荷增加，使得阴极和阳极的电场都有所增大，阳极表面的电荷积聚量较多且随着电荷向阴极方向迁移，最大电场出现在阳极附近。如Fig.6(c)所示，随着加压时间的延长，PPB1试样内部积累了大量的空间电荷，这是由于阳极注入同极性电荷而在介质内部形成正极性空间电荷包，导致阳极附近电场增大，而阴极附近电子积累增多，空间电荷积累产生的电场叠加，引起了试样内部电场畸变，畸变率达到17.36%，但和iPP1相差不大。

Tab. 6 Electric field distortion rate of samples

Samples	Electric field distortion rate/%
iPP1	16.87
iPP2	8.76
PPB1	17.36
PPB2	18.63

从Fig.6(b)可以看出，加压之后iPP2在阴极附近开始出现少量的同极性电荷，并逐渐增大且向阳极方向移动，试样内部基本无空间电荷积累，电场畸变程度不大。如Fig.6(d)所示，PPB2在阴极附近同极性电荷的积累相比于iPP2明显增多，同极性电荷会削弱阴极附近的电场分布，因此阴极附近电场呈现出先下降后上升的趋势。由于阴极附近大量的同极性电荷积聚，随着时间的增加，电荷缓慢向内部注入，试样体内靠近阳极处电场畸变较为严重，总体表现为阴极处场强降低，阳极处场强升高，电场畸变率从8.76%上升到18.63%。

在相同极化条件下，共混改性后空间电荷积聚量大于纯聚丙烯材料，这也与弹性体和聚丙烯形成的大量界面有关，界面处的电荷包括Maxwell-Wagner极化电荷和电极注入电荷[14~16]。一方面，聚丙烯和弹性体的介电常数和电导率均存在很大差异，其界面处会产生大量Maxwell-Wagner极化电荷。另一方面，添加弹性体后，由于基体相容性不稳定等原因，聚丙烯/弹性体共混物容易形成相界面，界面区域的电特性不同于基体，由于不同介质内电荷迁移速度不同且电极注入的电荷会受到界面势垒的阻挡作用，以及界面处材料表面态所导致的深陷阱，容易在界面处产生空间电荷的积聚[13,17]，导致材料的性能劣化。

结合2.5节中各试样的电导特性可知，改性后PPB1和PPB2的电导率都明显增大，电极注入的电荷更容易向试样内部传输，引起电场畸变。而PPB2的界面稳定性较差，阈值场强较低，在高场下的电导率较大，导致在长时间直流场的作用下，其阴极积累了大量同极性电荷，阳极附近产生了较大的电场畸变。由于PPB1的界面和电导率的温度稳定性较高，虽然其电场畸变率与PPB2相差不大，但在整个绝缘厚度内电场分布更为稳定。

对PPB2在60 ℃的空间电荷进行了测试，结果如Fig.7所示。在极化初始阶段，PPB2的阴极附近出

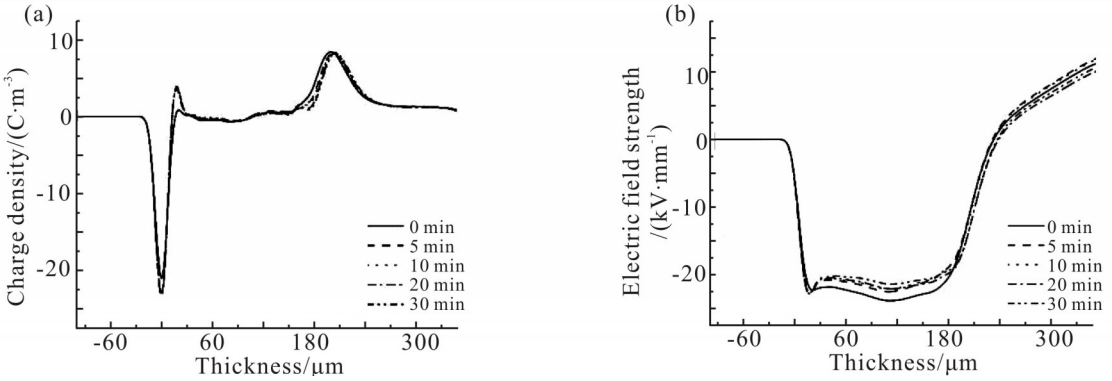


Fig. 7 Space charge and electric field distribution diagram of PPB2 at 60 ℃
(a): space charge; (b): electric filed distribution

现了少量异极性电荷的积聚，随着极化时间增加，空间电荷量持续增大且向阳极方向迁移；阳极附近出现同极性空间电荷，随后空间电荷积聚量减小。材料内部的电场发生了严重的畸变，试样内部电场减小，靠近阳极处的电场畸变更为严重。温度升高后，PPB2的电导率比PPB1大近2个数量级，阈值场强下降，导致电荷更易注入和迁移，加重空间电荷积聚。

2.7 直流击穿特性

直流击穿试验数据采用威布尔分布进行处理，绝缘材料在电场强度(E)下发生击穿的概率可由式(3)进行计算。

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^{\beta}\right] \tag{3}$$

式中：P——累积击穿概率；E——测试击穿强度；E_0——尺度参数，击穿概率为63.2%时的击穿强度，也称为特征击穿强度；β——形状参数，可用来反映数据的分散性，数值越大，分散性越小。各试样在25 ℃和90 ℃的直流击穿强度的威布尔分布图如Fig.8所示，威布尔分布参数如Tab.7所示。

在25 ℃时，iPP1的击穿场强E_0为358.33 kV/mm，PPB1为342.11 kV/mm，下降了4.5%。iPP2的击穿场强E_0较高，为405.86 kV/mm，这与其较为致密的小球晶结构相关，PPB2的击穿场强E_0为308.70 kV/mm，下降了24.2%。对比说明弹性体链段的引入会导致聚丙烯电气强度劣化，添加的含量越多，劣化程度越明显。温度升高至90 ℃时，iPP1的击穿场强E_0为271.56 kV/mm，下降了24.2%；PPB1的击穿场强E_0为204.99 kV/mm，下降了40.1%。iPP2的击穿场强E_0为324.99 kV/mm，下降了19.9%；PPB2的击穿场强E_0为174.69 kV/mm，下降了43.2%。对比可以看出，PPB1的击穿场强高于PPB2，且温度依赖性较低。

目前普遍认为，聚合物的击穿特性受以下几个因素的影响：结晶度、空间电荷积聚、晶体间界面区、温度和自由体积。在电场作用下聚合物内部空腔或低密度区域的产生是引发电击穿的先行条件[18,19]。

Tab. 7 Weibull distribution parameters of DC breakdown of samples

Samples	25 ℃		90 ℃	
	E_0/(kV·mm^{-1})	β	E_0/(kV·mm^{-1})	β
iPP1	358.33	7.97	271.56	6.31
iPP2	405.86	21.66	324.99	8.66
PPB1	349.29	12.47	204.99	10.11
PPB2	308.70	16.43	174.69	5.17

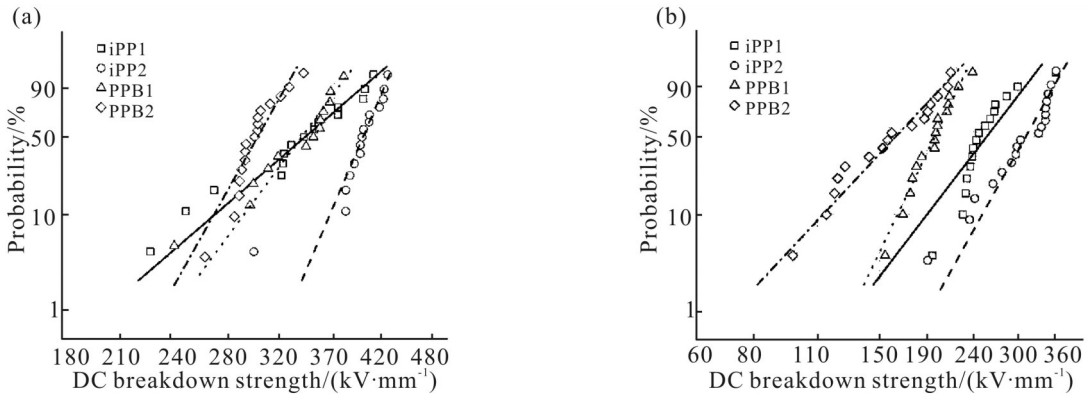


Fig. 8 Weibull distribution diagram of DC breakdown field strength of samples at different temperatures
(a): 25 ℃; (b): 90 ℃

电荷输运过程中入陷、脱陷及复合等行为会改变自身能态、向外释放能量,这些过程中释放的部分能量会轰击分子链,使其裂解,导致材料内部形成空腔或低密度区域。添加弹性体改性后,由于弹性体本身电气强度较低,且会导致结晶度下降,球晶间出现界面区,为载流子迁移提供了更加畅通的空间通道,同时空间电荷积聚,有利于低密度区域的形成和扩展,所以PPB1和PPB2的击穿场强都有所降低。而在高温时(90 ℃),聚丙烯非晶区自由体积增大,使电荷更易迁移和加速,从而造成击穿场强进一步降低。通过对比可以看出,PPB1的结晶度、相态结构稳定性和空间电荷积聚程度都优于PPB2,因此PPB1的击穿场强高于PPB2,且温度依赖性较低。

3　结论

(1)在共混改性聚丙烯绝缘中,聚丙烯进行弹性体增韧后体系的相态结构内主要包括晶区和无定形区,弹性体链段主要存在于无定形区,与聚丙烯链段互相缠结,部分缠结在聚丙烯晶体的晶界上。结合SEM,DSC和介电谱的实验结果可以得到,共混改性后PPB1中弹性体相的粒径相比于PPB2较小且分散性较好,可以更多且均匀地分布在聚合物基体中,使弹性体与非晶区(无定形区)间缠结的比例更高、粘接力加强。同时,PPB1的结晶度和熔融温度都高于PPB2(PPB1和PPB2的结晶度分别为39.01%和17.46%),有利于形成较为致密的晶区、减少界面极化,其相态结构的温度稳定性也较高。

(2)共混改性聚丙烯中稳定的相界面有助于抑制电荷在聚合物内的输运,分析各试样的直流特性可以得到,相态结构较为稳定的PPB1的电流密度随电场强度和温度的变化趋势较缓,阈值电场较高(PPB1和PPB2的阈值场强分别为22.13 kV/mm和19.04 kV/mm)。同时,由于PPB1的界面和电导率的温度稳定性较高,其空间电荷积聚较少,在整个绝缘厚度内电场分布更为稳定,有利于保持较高的直流击穿场强(PPB1和PPB2的击穿强度分别为342.11 kV/mm和308.70 kV/mm)。

(3)应用于高压交流电缆的聚丙烯成品绝缘料PPB2的力学性能优异,但过多的弹性体相使其在直流电场下的电气性能下降较多。为了满足高压直流化应用对共混改性聚丙烯电缆绝缘料的要求,结合本文对PPB1和PPB2相态结构与直流性能的研究分析,可以通过筛选合适的聚丙烯基体树脂和弹性体种类,优化体系中弹性体的分散状态,改善弹性体相与聚丙烯基体的相容性与界面稳定性来提升直流电场下聚丙烯绝缘的力电平衡。

参考文献:

[1] Huang X Y, Zhang J, Jiang P K, *et al*. Material progress toward recyclable insulation of power cables part 1: polyethylene-based thermoplastic materials[J]. Electrical Insulation Magazine, 2019, 35: 7-19.

[2] 欧阳本红, 赵鹏, 黄凯文, 等. 热塑性聚丙烯电缆料研究进展评述[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 907-919.
Ouyang B H, Zhao P, Huang K W, *et al*. Review on progress of thermoplastic polypropylene cable materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 907-919.

[3] Fairhurst M, Gorwadia A, Stevens G, *et al*. Integrated development and assessment of new thermoplastic high voltage power cable systems[J]. CIGRE Session, 2012: 866-874.

[4] 胡世勋, 张雅茹, 邵清, 等.不同改性技术路线的聚丙烯基高压直流电缆绝缘材料综合性能比较[J].中国电机工程学报, 2022, 42(4):1243-1252.
Hu S X, Zhang Y R, Shao Q, *et al*. Comprehensive performance comparisons of polypropylene- based HVDC cable insulating materials adopting different modification technical routes[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(4): 1243-1252.

[5] 李盛涛, 王诗航, 李建英. 高压直流电缆料的研发进展与路径分析[J]. 高电压技术, 2018, 44(5): 1399-1411.
Li S T, Wang S H, Li J Y. Research progress and path analysis of insulating materials used in HVDC cable[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(5): 1399-1411.

[6] 杨凯,任颙若,李建英, 等. 乙烯共聚调控晶态结构对聚丙烯电缆绝缘料电气性能的影响[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 8.
Yang K, Ren H R, Li J Y, *et al*. Effect of regulating crystalline structure by copolymerizing with ethylene on the electrical performance of polypropylene cable insulation materials[J]. High

Voltage Engineering, 2023, 49(3): 8.

[7] Meng P F, Zhou Y, Yuan C, *et al*. Comparisons of different polypropylene copolymers as potential recyclable HVDC cable insulation materials[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26: 674-680.

[8] 陆奕权, 郭天浩, 刘涛, 等. 聚丙烯相对分子质量对以马来酸酐/苯乙烯为接枝单体的聚丙烯长链支化改性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 17-23.

Lu Y Q, Guo T H, Liu T, *et al*. Effect of molecular weight on modification of polypropylene with maleic anhydride and styrene [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 17-23.

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

[10] Zhang W, Xu M, Chen G H, *et al*. Effect of β-crystals on the mechanical and electrical properties of β- nucleated isotactic polypropylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26: 714-721.

[11] 展云鹏, 侯帅, 朱闻博, 等. 弹性体对聚丙烯基电缆绝缘材料力学及介电性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 111-117.

Zhan Y P, Hou S, Zhu W B, *et al*. Effect of elastomers on mechanical and dielectric properties of polypropylene based cable insulation materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 111-117.

[12] 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 plastomer/polypropylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10): 44-50.

[13] 徐航, 杜伯学, 李进, 等. 聚丙烯/弹性体复合材料机械与空间电荷特性[J]. 高电压技术, 2019, 45(10): 3214-3220.

Xu H, Du B X, Li J, *et al*. Mechanical and space charge properties of polypropylene/elastomer blends [J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(10): 3214-3220.

[14] Delpino S, Fabiani D, Montanari G C, *et al*. Polymeric HVDC cable design and space charge accumulation. part 2: insulation interfaces[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2008, 24: 14-24.

[15] Rogti F, Ferhat M. Maxwell-Wagner polarization and interfacial charge at the multi-layers of thermoplastic polymers[J]. Journal of Electrostatics, 2014, 72: 91-97.

[16] Chen G, Tanaka Y, Takada T, *et al*. Effect of polyethylene interface on space charge formation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11: 113-121.

[17] 王霞, 陈少卿, 成霞,等. 电声脉冲法测量聚合物绝缘表面陷阱能级分布[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(1): 127-132.

Wang X, Chen S Q, Cheng X, *et al*. Measuring energy distribution of surface trap in polymer insulation by PEA method [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(1): 127-132.

[18] Kao K C. New theory of electrical discharge and breakdown in low- mobility condensed insulators[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55: 752-755.

[19] Zakrevskii V A, Sudar N, Zaopo A, *et al*. Mechanism of electrical degradation and breakdown of insulating polymers[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93: 2135-2139.

Direct Current Electrical Characteristics of Blended Modification Insulation Materials for Polypropylene Cables

Kexin Chen[1], Zhao Wang[1], Man Xu[1], Shuai Hou[2], Yunpeng Zhan[2], Mingli Fu[2], Yanqun Liao[3]

(*1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Electric Power Research Institute, China Southern Power Grid, Guangzhou 510663, China; 3. Zhuhai Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Zhuhai 519000, China*)

ABSTRACT: Polypropylene (PP) has been widely used as green recyclable cable insulation material in recent years because of its low density, high strength and high insulation performance. In order to explore the application potential of PP material in the field of high-voltage direct current (HVDC) cable insulation, the influence of the composite blended system (PPB1 and PPB2) on the direct current (DC) electrical characteristics formed with different PP resin (iPP1, iPP2) and elastomers was studied. The results show that PPB1 has higher degree of crystallization, smaller elastomers size which are more uniformly distributed and lower dielectric constant compared with PPB2, which suggests that the phase structure of PPB1 is more stable with the change of temperature. DC electrical performance of PPB1 is also better due to the higher interfacial stability of PPB1 than that of PPB2. PPB1 has lower conductivity and higher temperature stability in high electrical field. In the same DC electrical field, the space charge injection field strengths of PPB1 and PPB2 are 22.13 kV/mm and 19.04 kV/mm, respectively. So the spatial charge is accumulated less in PPB1 and the electric field distribution is more stable throughout the insulation thickness. The DC breakdown strength (E_0) of PPB1 is also higher than that of PPB2, and E_0 of PPB1 and PPB2 is decreased by 40.1% and 43.2% respectively at 90 ℃.

Keywords: polypropylene cables; elastomer; blended modification; phase structure; direct current electrical characteristics