http://pmse.scu.edu.cn

抗氧剂对聚烯烃绝缘材料电性能影响的研究进展

蔡源博[1], 张雅茹[1], 张 琦[1], 袁 浩[1], 李 琦[2], 何金良[2]

(1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013;
2. 清华大学电机工程与应用电子技术系 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 随着高压直流输电(HVDC)和电力电子技术的快速发展,绝缘材料电性能的长期稳定成为保障电网安全运行的核心要素。交联聚乙烯(XLPE)与聚丙烯(PP)因其独特的性能优势,分别主导了高压电缆与电力电容器两大关键领域。但材料会受到电场、热、氧、水分等因素的影响发生老化,导致电气性能下降。抗氧剂能抑制氧化副反应,不仅可延缓材料老化,还会对聚烯烃的空间电荷和电导特性产生显著影响,成为调控材料电性能的重要手段之一。文中聚焦 XLPE 和 PP 两类高需求聚烯烃材料,系统综述了抗氧剂种类对其电性能的影响及机理和基于结晶调控的抗氧剂与电性能关联机制,提出了抗氧剂功能化分子设计与界面稳定化和抗氧剂残留物定向消解 2 个未来的发展方向。

关键词: 抗氧剂;聚丙烯;交联聚乙烯;空间电荷;击穿强度
中图分类号: TQ325.1 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0169-12

高压直流输电系统是长距离、大容量输电的首选方式,其安全运行与电气设备的稳定工作密不可分,其中绝缘材料起到至关重要的作用。交联聚乙烯(XLPE)是目前广泛应用的电力电缆绝缘材料,但热固特性使得其退役后回收利用成本较高,且耐温等级不如聚丙烯(PP),因此,热塑性的 PP 绝缘材料逐渐受到科研人员的关注。PP 具有工作温度高(大于 90 ℃)、电导率低、击穿强度高、易于加工回收等优点,在电容器膜领域应用广泛,在输电电缆也有着较好的应用前景[1]。虽然 PP 表现出优异的电性能,但叔碳结构的存在使其在光、氧和热作用下容易发生老化,导致绝缘层的使用寿命降低[2]。

为了抑制聚合物绝缘材料的老化,通常会在聚合物中添加抗氧剂(AO)。根据作用机理,抗氧剂可分为主抗氧剂(自由基清除剂)、辅抗氧剂(过氧化物分解剂)和金属钝化剂(络合剂或螯合剂)[3]。主抗氧剂按化学结构式分为受阻酚类抗氧剂和受阻胺类抗氧剂[4],而辅抗氧剂,如有机硫或有机磷等,与主抗氧剂共同使用时可以发挥协同作用[5]。辅抗氧剂可以将氢过氧化物转化为非自由基衍生物,例如醇;另一方面,它们可以还原因氧化而失活的主抗氧剂[6]。金属钝化剂,如苯并三唑、N-水杨酸乙胺等,可作为表面成膜化合物或稳定的络合物形成剂(螯合剂),通过还原反应发挥作用[7]。

空间电荷积聚会引起电缆绝缘层中局部电场的畸变,加速绝缘老化及电树枝劣化,在极端情况下可导致绝缘击穿,降低电缆的使用寿命。聚合物内的杂质电离是空间电荷积聚的重要原因。由于聚合物绝缘难以做到完全纯净,当杂质(如交联剂、交联副产物、抗氧剂、氧化产物等)中的极性基团发生离解时,会导致电极附近出现异极性电荷积聚。研究人员对 XLPE 绝缘电缆在直流高压下的空间电荷变化进行监测,证实空间电荷的积聚是导致绝缘击穿的重要因素[8]。此外,空间电荷积聚所引发的电场畸变效应,也增加了在设计电缆绝缘时优化电场分布的难度。相较而言,纯 PP 的空间电荷积聚并不显

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0100
收稿日期: 2025-04-26
通讯联系人: 张雅茹, 主要从事绝缘材料开发方面的研究工作, E-mail: zhangyr.bjhy@sinopec.com

著,电荷注入的阈值电场较高,且在长时间去极化短路的过程中,这些电荷难以释放,表明 PP 具有较强的电荷束缚能力和较深的陷阱能级分布[9]。而在上述杂质中,抗氧剂的种类和用量会对聚合物绝缘材料的空间电荷积聚产生显著影响,进而影响材料的使用寿命。目前,绝大多数研究集中于抗氧剂如何有效地延缓聚合物氧化动力学[10,11],很少有研究讨论抗氧剂对聚合物绝缘材料电气性能的影响[12,13]。在低压电缆中,由于涉及的电场强度较低,电气绝缘层不需要过高的纯净度,抗氧剂的浓度可以高达 1.5 phr,而在高压直流绝缘材料中,抗氧剂的典型浓度通常约为 0.2 phr。因此,抗氧剂对聚合物绝缘材料电气性能的影响是需要深入研究的方向。

本文综述了抗氧剂对高压直流输电系统中绝缘材料电气性能的影响及机理,为开发聚合物绝缘材料时抗氧剂的选择提供重要参考。

1 抗氧剂种类对绝缘材料电性能的影响

1.1 主抗氧剂

主抗氧剂具有自由基捕获功能,可将氢(H·)捐献给聚合物材料氧化过程中产生的过氧自由基(ROO·),将自由基改性为氢过氧化物(ROOH),从而停止氧化链式反应。按化学结构式分为受阻酚类抗氧剂和受阻胺类抗氧剂。

受阻酚类抗氧剂的不同酚羟基取代位对聚丙烯电性能有不同的影响。Du 等[14]研究了分子结构相似的受阻酚类抗氧剂 AO300 和 AO736 对等规聚丙烯(iPP)电性能的影响。结果表明,低于 90 ℃时,两种 PP-AO 样品的电导率低于 PP 纯料(PP-neat),阈值电场较大,载流子迁移率较低;而高于 90 ℃时,PP-AO 样品电导率反超 PP-neat,阈值电场较小。空间电荷和电场分布研究发现,由于 PP-AO 表面的陷阱捕获正电荷形成反向电场屏蔽效应,其在阴极附近异电荷积聚更明显。量子化学计算结果表明,AO300 可以形成更深的电子陷阱,而 AO736 可以形成更深的空穴陷阱。抗氧剂中的酚羟基通过转移质子及时清除自由基,抑制了低密度区的形成,从而提高了 PP-AO 样品的击穿强度。与 AO300 相比,AO736 在 iPP 中引入了更多的局域态,更利于捕获高能电荷,且酚羟基上氢氧键的键解离能(BDE)更低,更容易清除基体中产生的自由基,所以,PP-AO736 具有更高的直流击穿强度和更好的抗氧化性能。

目前,XLPE 电缆使用的交联剂通常为过氧化二异丙苯(DCP),挤出加工温度为 120 ℃,局部温度过高可能会导致预交联现象的发生[15],不利于 XLPE 的挤出成型。而受阻酚类 AO 可通过质子转移过程捕获聚合物自由基,抑制预交联反应的发生[16]。此外,有研究表明,绝缘材料中加入 AO 能够引入极性基团,可以增加深陷阱,抑制电荷传输,从而提高其击穿强度[14,17]。Si 等[18]研究表明,添加 AO736 的绝缘材料延缓预交联的效果较好,AO736 与 AO2246-S 及 AO300 (Fig.1(a))相比,邻位取代的甲基和叔丁基使其具有较低的酚羟基 BDE 和较低的分子结构空间立体效应,具有更好的自由基消除和延缓预交联的能力。此外,AO736 可以产生深空穴陷阱,增强其俘获载流子的能力,从而减小其平均自由程,减弱碰撞电离对分子链的损伤,显著提高 XLPE 的直流击穿强度。

受阻胺类抗氧剂所含的基团和分子迁移能力对绝缘材料的电性能也有重要影响。侯兆豪[19]制备了含有 3 种不同受阻胺类 AO(添加量为质量分数 0.3%,Fig.1(b))改性的 PP/ULDPE(乙烯-1-辛烯共聚物)复合材料 PU622,PU770 和 PU944。受阻胺类 AO 分子中的氮氢键、碳氧键、三嗪基团等产生了对电荷有较强吸引和束缚作用的静电势,比 PP 或 ULDPE 有更大的电子亲和能和更小的电离能,3 种 AO 在改性复合材料中引入了大量深、浅陷阱能级,捕获了材料在击穿过程中产生的活性自由基,抑制了分子链降解,提高了改性复合材料的击穿强度。聚合物型 Chimassorb 944 的长支链限制了其在 PP 共混物中的迁移,引入的深陷阱对电荷束缚作用较强,因此,PU944 电导率较小,击穿强度高,绝缘性能最为优异。而单分子型 Tinuvin 770 及短支链型 Tinuvin 622 的迁移性大,导致材料的击穿强度下降。

1.2 辅抗氧剂

辅助抗氧剂具有过氧化物分解功能,可吸收 ROOH(氢过氧化物)中的氧,将 ROOH 改性为化学性质稳定的 ROH,从而阻止 ROOH 解离为 RO·和·OH,阻止聚合物材料的氧化降解。按化学结构可

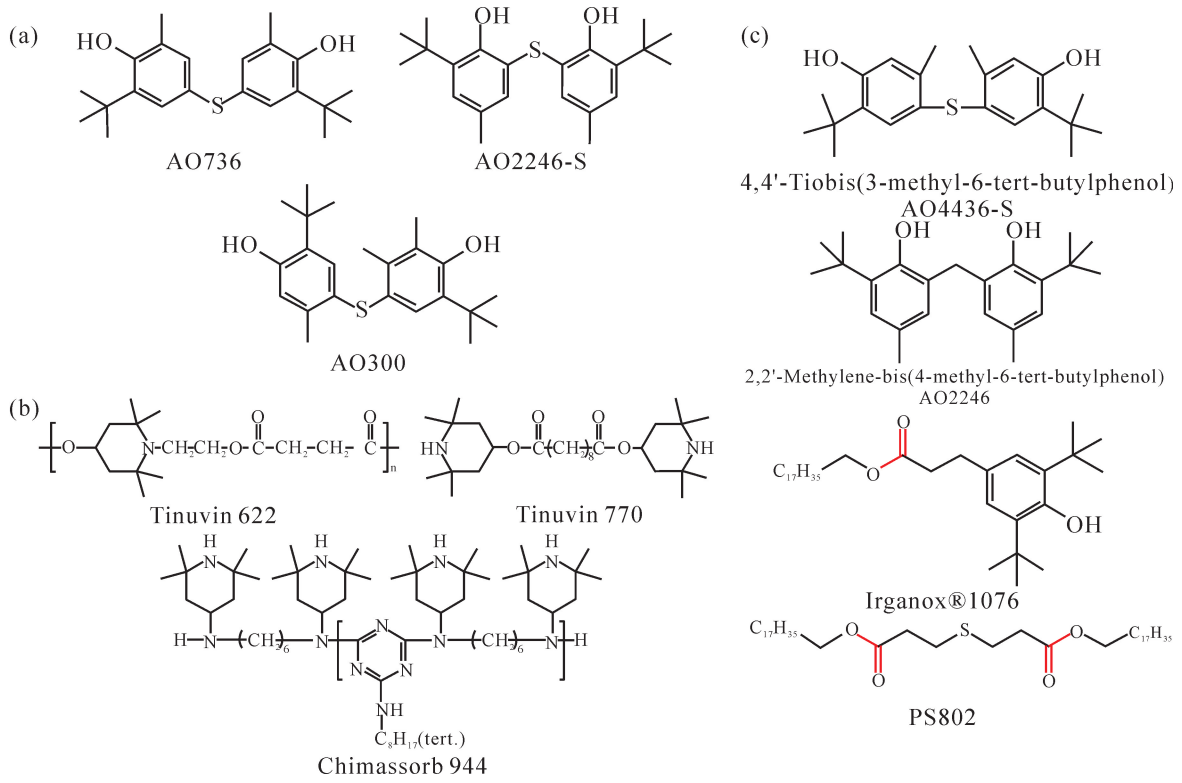


Fig. 1　Molecular structural formulas of different (a) hindered phenol antioxidant, (b) hindered amine antioxidant and (c) secondary antioxidants and their comparative antioxidants

分为有机硫类和有机磷类。

Sekii[20]研究表明,作为辅助抗氧剂的硫类抗氧剂 AO4436-S(Fig.1(c))可提高 XLPE 接地直流树枝的起始电压,比添加类似结构酚类抗氧剂 AO2246 的 XLPE 的泄漏电流更低,其对于在高压直流场景下的移动电荷具有很好的捕获效果。添加不同抗氧剂的 XLPE 的电导率比纯 XLPE 几乎小 1 个数量级。Suraci 等[21]研究了主抗氧剂 Irganox®1076(酚基)和辅抗氧剂 PS802(硫醚基)添加量(0.3 phr,0.6 phr 和 1 phr)对 XLPE 电性能的影响(Fig.1(c)),发现即使添加少量 AO 也会导致介电常数激增,且与频率无关。而高频(100 kHz)下的介电损耗则随 AO 浓度的增加呈指数上升,且加入辅助抗氧剂样品的介电损耗升高更为明显;低频(0.1 Hz)下介电损耗随 AO 浓度增加变化不大。当 AO 加入量不超过 1 phr 时,直流电导率与 AO 含量关系不大。由于 PE 的结晶区和非晶区之间的界面很小,因此其本身只有浅陷阱(<1 eV),而 Irganox®1076 和 Irganox®PS802 引入的陷阱深度分别为大于 1.4 eV 和约 1.2 eV,并且陷阱密度与 AO 的浓度成正比,但陷阱深度随 AO 的增加仅有小幅度增加。

目前的研究表明,使用磷酸酯类抗氧剂会增加 PP 薄膜的介电损耗。Li 等[22]研究了可在聚合物链间移动且具有扁平、柔韧结构的抗氧剂 1010,3114 和具有立体结构的抗氧剂 168,330,BHT 这两大类抗氧剂对油浸 PP 薄膜电容器电气性能的影响(Fig.2),并引入了迁移系数 η_m($\eta_m=\frac{E_{\text{bind-PP}}}{E_{\text{bind-oil}}}$,式中,$E_{\text{bind-PP}}$ 和 $E_{\text{bind-oil}}$ 分别表示抗氧剂分子与 PP 和油分子相互作用的结合能)表征抗氧剂从薄膜向油中迁移的能力。当 $\eta_m \leqslant 1$ 时,抗氧剂分子被束缚在 PP 中,不易迁移;而 $\eta_m>1$ 的层状结构抗氧剂分子会造成膜内空间电荷聚集且易发生迁移,导致绝缘油介电性能下降,击穿强度降低。不同 AO 间的协同作用可显著提高 AO 的抗氧化性能,AO 功效不足会导致 PP 发生严重氧化,进而导致击穿强度降低。而亚磷酸酯类抗氧剂 168 的磷原子上存在不成对电子,加速了电荷迁移,从而增加了导电性和介电损耗,进一步降低了电容膜的击穿强度(约 8%),对于电容器用 PP 树脂,应避免过量使用亚磷酸酯类抗氧剂。

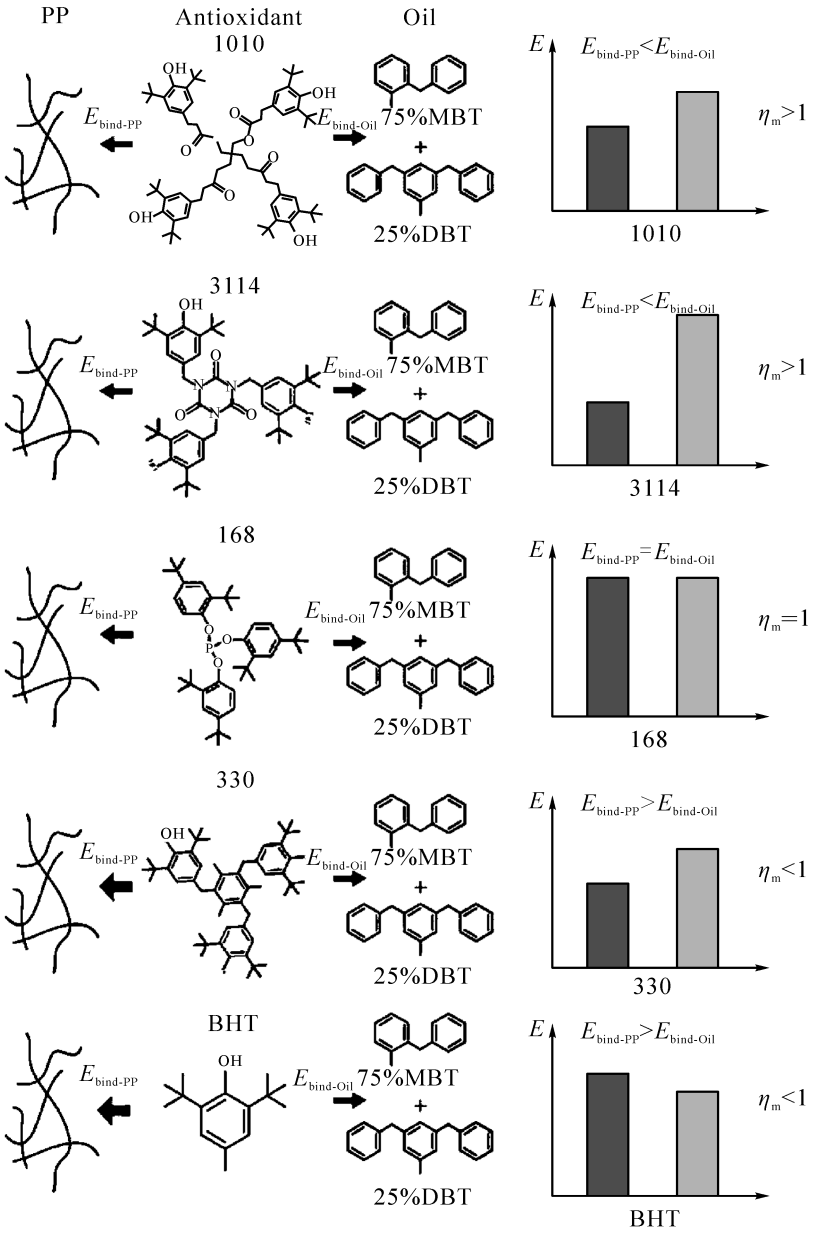


Fig. 2 Molecular structural formulas and binding energies of different antioxidants $E_{bind-PP}$ and $E_{bind-oil}$

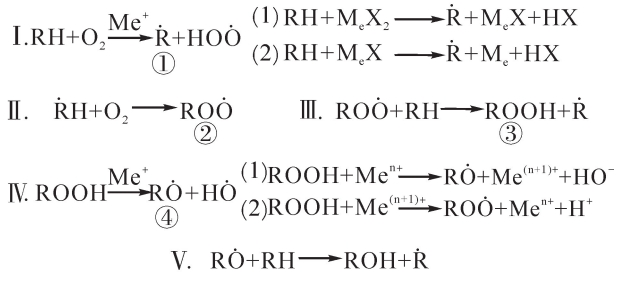
1.3 金属钝化剂

乙烯或丙烯的聚合是在催化剂体系的作用下完成的,催化剂不可避免地会残留在 PP 基体内部,成为金属灰分(如 Ti^{4+},Al^{3+}和 Mg^{2+})的重要来源。此外,在后续加工过程中,机械设备等外界环境也会引入金属灰分(如 Fe^{3+})[23]。金属灰分不仅会大大促进材料的热氧化降解,而且会加速抗氧剂的分解(Fig.3(a)),从而影响材料的长期稳定性,减弱其介电强度。电力电缆和电容器中的聚合物绝缘材料中往往会使用金属钝化剂,通过与金属灰分发生反应形成环状配合物来抑制金属灰分的活性[24]。然而,这些研究主要集中在聚合物的热稳定性上,很少有研究关注其对介电性能的影响。

Du 等[7]研究了金属钝化剂 MD1024 对电容用 PP 薄膜介电性能的影响,发现 MD1024 中的酰肼基团可以与金属灰分反应形成稳定的配合物结构(Fig.3(b)),明显抑制了金属灰分对降解反应的引发和加速作用;MD1024 中的羟基还可以减弱自由基的

活性,在一定程度上阻碍了降解过程[24]。因此,含有 MD1024 的复合样品的降解产物和 PP 中的低密度区得到明显抑制,介电性能得到增强。此外,MD1024 与金属灰分之间形成的稳定配合物结构抑制了金属的电离,减少了载流子数量,有利于抑制 PP 的电导损耗。MD1024 添加量为质量分数 0.3% 时,85 ℃时的击穿强度提高了 26%,导致储能密度提高了 64%。复合样品的电导率随电场和温度的恶化被大大抑制。

(a) Thermal oxidative degradation mechanism



(b) Reaction between MD1024 and metal ashes

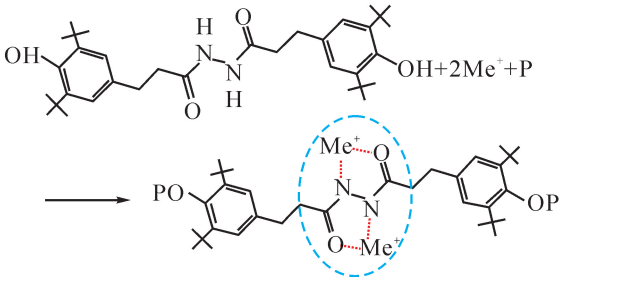


Fig. 3　Schematic diagram of (a) the thermal-oxidative degradation of PP affected by metal ashes and (b) the inhibition effect of the MD1024 on metal ashes

半导电屏蔽层(SC)是电缆的重要组成部分之一,SC 会影响 XLPE 中的电荷形成[25],而且 SC 中金属杂质向绝缘层的扩散还会降低电缆的击穿强度,加速水树老化。Li 等[26]研究表明,富铜杂质在热氧化反应中起到潜在的催化作用。热氧老化使富铜杂质周围 XLPE 的晶面间距和片层间距增大,结晶度降低。同时,富铜杂质引起的分支状裂纹使得 XLPE 的自由体积增大。Wang 等[27]系统研究了抗氧剂 MD1024(AO1)和 PS802(AO2)浓度对 SC 的力学、电学及热氧化稳定性的影响。研究发现,不同 AO 浓度下 SC 的力学性能基本不变,但随着 AO 质量分数从 0.1 AO1/0.1 AO2% 增加到 0.4 AO1/0.8 AO2%,抗热氧化能力显著增强,90 ℃时的预估寿命从 92 d 提高到 8041 d。较高的 AO 含量导致 SC/PP 界面处同型电荷积累量较高,但所有样品在室温都表现出非常低的场畸变率(<3.5%)。在较高温度下,AO 被电场电离,其浓度会强烈影响 SC 的热性能和高场电性能。较高的 AO 浓度可以延长 SC 的使用寿命,同时减弱高温时的空间电荷积累。

2　基于结晶调控的抗氧剂与电性能的关联机制

当材料的晶体密度增加,片晶厚度增加,结晶度提高,其直流击穿强度也会提高,另外,结晶对空间电荷积累、电导率和电树生长特性也有影响[28]。抗氧剂的加入可对聚合物绝缘材料的成核效率、结晶速率、结晶度和晶粒尺寸等产生影响。近年来,一些研究人员通过调控结晶形貌来改善 XLPE 材料的电性能[29],因此,研究抗氧剂对晶体结构的影响也是揭示抗氧剂对绝缘材料电性能影响机理的另一种角度。

加入到聚合物中的抗氧剂有时还起到成核剂的作用,其作为异相成核剂能提高结晶速度,降低形成临界核所需的自由能,成核密度的提高导致球形晶体结构无法发展,因此,在 XLPE 样品中不存在带状球晶,片层分布几乎是不规则的。含不同类型抗氧剂的 XLPE 材料,其微观形貌的差异主要是由于抗氧剂的成核能力不同造成的。Wu 等[30]在研究抗氧剂对电力电缆用 XLPE 晶体结构的影响时发现,AO1010 的异相成核能力最差,对聚合物的结晶有一定的阻碍作用,在 PP 材料的研究中也证明了 AO1010 对结晶的负面影响,即抑制晶核的形成,降低 PP 的结晶能力[29]。在 XLPE 交联过程中,抗氧剂抗氧化性能越好,其捕获自由基的能力越强,导致 XLPE 样品的交联度越低[31]。AO1081 和 Iragnox 300 的抗氧化性能较好,其制品的交联度较低,结晶度较高。相反,由于 Iragnox 1010 的抗氧化性能相对较差,其结晶度较低,甚至难以形成片层堆叠结构。随着抗氧剂含量的增加,其对交联的抑制作用加剧,有利于结晶的发展,束状片层聚集体变大。Wu 等[32]在研究抗氧剂对新型无副产物电缆材料的影

Tab. 1 Effect of different kinds of antioxidants on the electrical properties of XLPE and PP

Type	Antioxidant	Matrix	Dielectric properties			w/%	Ref.
			Conductivity (vs. matrix)	Charge traps /eV	Breakdown strength /(kV·mm^{-1})		
Primary antioxidant	AO736	PP	↓34%(30 ℃), ↑143% (90 ℃)	Deep trap energy level and density ↑	414 (30 ℃, Matrix 401) 284 (90 ℃, Matrix 206)	0.3	[14]
		XLPE		Hole trap depth ↑	538 (25 ℃)	0.2	[18]
	AO2246-S	XLPE		Hole traps exhibit deeper energy levels and higher densities	518, (25 ℃)	0.2	[14]
	AO300	PP	↓34% (30 ℃), ↑122% (90 ℃)	Deep trap energy level anddensity ↑, and density >AO736	406 (30 ℃), 244 (90 ℃)	0.3	[14]
		PP		Deep trap density ↑	521 (25 ℃, Matrix 462)	0.2	[13]
		XLPE		<AO736 and AO2246-S	523 (25 ℃)	0.2	[18]
	AO1010	PP		Deep trap density ↑	480 (25 ℃)	0.2	[13]
		PP			78.36 (AC)	0.2	[22]
	AO3114	PP			78.56 (AC)	0.2	[22]
	AO330	PP			77.13 (AC)	0.2	[22]
	BHT	PP			78.58 (AC)	0.2	[22]
	Irganox©1076	XLPE	No significant change	Deep traps 1.4		0.3	[21]
	Tinuvin 622	PP/ ULDPE	↓72% (30 ℃), ↑10× matrix (90 ℃)	Shallow traps 0.91 (matrix 0.95), deep traps 1.02 (matrix 1.02)	420 (30 ℃, Matrix 320) 360 (90 ℃, Matrix 315)	0.3	[19]
	Tinuvin 770	PP/ ULDPE	≈(30 ℃), 15× matrix (90 ℃)	Shallow traps 0.91, deep traps 1.025	455 (30 ℃) 350 (90 ℃)	0.3	[19]
	Chimassorb 944	PP/ ULDPE	↓ 50% (30 ℃), ≈ (90 ℃)	Shallow traps 0.91, deep traps 1.03	385 (30 ℃) 375 (90 ℃)	0.3	[19]
	AO4436-S	XLPE	↓10× matrix (25 ℃))			0.2	[20]
	AO2246	XLPE	No significant change			0.2	[20]
Secondary antioxidant	PS802	XLPE	No significant change	Deep traps 1.2, trap densityincreases with increasing concentration		0.3	[21]
	AO168	PP			↓8% (25 ℃)	0.19	[22]
Metal deactivator	MD1024	PP (35 μm film)	↓628% (25 ℃, 50 kV·mm^{-1})		632 (25 ℃, Matrix 493) 503 (85 ℃, Matrix 399)	0.1~0.3	[7]

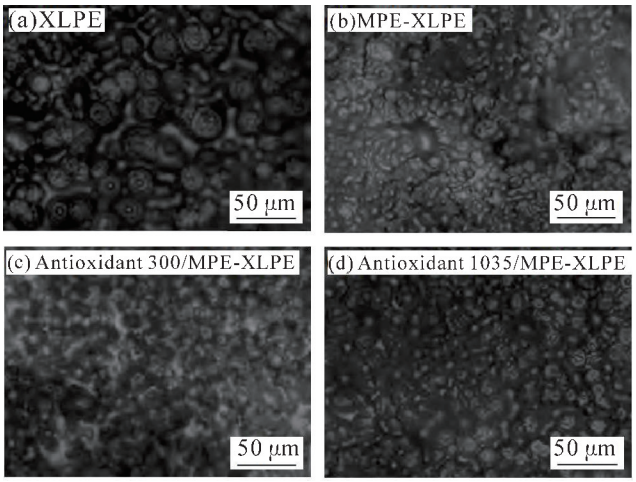


Fig. 4　Crystallization morphologies of (a) XLPE, (b) MPE-XLPE, (c) antioxidant 300/MPE-XLPE blend and (d) antioxidant 1035/MPE-XLPE blend

响时还发现,添加抗氧剂(AO300, AO1010 和 AO1076)的样品的结晶度高于未添加抗氧剂的样品,但添加不同抗氧剂的样品的结晶参数差异很小,他们认为除 AO 加入带来的深陷阱导致直流击穿场强提高外,结晶度的提高也有一定贡献。

研究人员在研究 AO 对茂金属聚乙烯-交联聚乙烯(MPE-XLPE)共混物绝缘材料水树枝生长规律的影响时[33]发现,抗氧剂 AO300 和 AO1035 都能抑制 MPE-XLPE 中水树枝的生长,且 AO1035 优于 AO300。这是由于含极性基团抗氧剂的加入,可以降低球晶尺寸(Fig.4),增大结晶度,提高亲水性,使水分不易在共混物中聚集成水滴,从而抑制水树枝的生长。

3　聚合物绝缘材料中抗氧剂研究的未来方向

3.1　抗氧剂功能化分子设计与界面稳定化

目前使用的抗氧剂大多为含有极性基团的低分子量化合物,在 PE 或 PP 结晶过程中会被逐出有序结晶区,聚集在非晶区,成为绝缘材料中杂电荷的重要来源[34]。抗氧剂用量较少时,绝缘材料具有较好的直流绝缘性能,但低分子量抗氧剂与 PE 或 PP 的相容性较差,在电缆生产、贮存及长期使用过程中易迁移,导致其有效浓度降低。为抑制空间电荷积累、减少抗氧剂迁移,通过接枝等手段对抗氧剂进行功能化设计并提高界面相容性是一种有效手段。

在 PP 上接枝受阻酚类抗氧剂,对解决物理共混的小分子迁移、抑制氧化过程、提高绝缘材料电性能具有重要的研究价值。Du 等[35]研究了受阻酚类抗氧剂 AO3052 熔融接枝对直流电缆绝缘 PP 电性能的影响。结果表明,接枝 AO 可以延长 PP 的氧化诱导时间,且由于接枝分子处的陷阱位点更深,AO 加入量为质量分数 0.5% 时能有效抑制空间电荷的注入,电场畸变程度由 10.51% 降低至 4.69%,且接枝 PP 的击穿强度相较于非接枝 PP 从 30 ℃到 90 ℃均有显著提高。

在 PE 分子链上接枝含有极性基团的反应性抗氧剂对抗氧化效果的影响研究较多,而对直流介电性能影响的报道则较为少见。Zhang 等[36]通过熔融接枝法将抗氧剂 N-(4-苯胺基苯基)马来酰亚胺(MC)接枝到 PE 上。接枝后可以降低传统(非反应性)抗氧剂加入所引起的空间电荷密度增加,其中的极性基团以一定的间距锚定在 PE 大分子链上,均匀密集地引入不易移动的深陷阱,捕获来自电极注入和杂质电离产生的电荷,对载流子进行散射,降低载流子的数量、迁移率和能量,从而抑制空间电荷的积累,降低传导电流密度,提高 PE 的击穿强度。此外,接枝 MC 的 PE 表现出更好的长期热氧化稳定性。

根据陷阱能级理论及国内外长期研究发现,将极性基团接枝到 PE 大分子链上,可以引入大量深陷

阱进而抑制空间电荷积聚,有效提升其介电性能[37]。因此,将含有极性基团的抗氧剂接枝到 PE 上则可能会同时发挥抗氧化和提高材料介电性能的作用。任强[38]分别将 0.3 phr,0.5 phr 和 1.0 phr 抗氧剂 MAE 接枝到 XLPE 分子链上,发现含不同质量分数抗氧剂 MAE 的 XLPE-g-MAE 材料均能明显抑制空间电荷的积聚。当测试温度为 80 ℃时,纯 XLPE 电场畸变率高达 139.5%,而 XLPE-g-MAE-0.5 的电场畸变率仅为 17.5%。将带有极性基团的抗氧剂 MAE 接枝到 XLPE 上引入了深陷阱,增大了 XLPE 内部陷阱的深度和密度,减少了材料内部空间电荷的积累,同时使 XLPE 材料的直流电导电流降低,并提高了直流击穿场强。

将含有极性基团且可交联的抗氧剂接枝到聚合物上有利于提升材料在高温处理后的电性能。Yuan 等[39]通过茂金属配位聚合生成羟基化聚丙烯中间体(PP-OH),然后将可交联的抗氧剂基团受阻酚(HP)接枝到 PP 上(Fig.5),并对其在不同温度退火处理后的电性能进行研究。PP 的初始降解发生在 250 ℃,而 PP-HP 则推迟到 325 ℃,具有交联网络结构的 PP-HP 具有比 PP 更高的热分解活化能。由于 PP-HP 中的结晶度较低及引入了更多的杂质(化学残留物、催化剂等),在较低退火温度(80 ℃)处理后,PP-HP 表现出比 PP 更高的漏电流。而在 190 ℃退火的 PP-HP 漏电流仅为 80 ℃退火的 PP 电流的 20%,绝缘性能更佳,且薄膜的充放电效率更高。在 PP-HP 中,HP 抗氧剂均匀分布在无定形相中,可以快速消耗新产生的自由基。此外,HP 与自由基之间的反应促进了交联网络的形成,进一步降低了电荷载体的迁移率,因此,接枝的 HP 大大提高了共聚物的热老化稳定性和介电稳定性。

3.2 抗氧剂残留物定向消解

尽管在材料加工阶段抗氧剂对于避免 PP 氧化降解发挥了重要作用,但过量的抗氧剂对最终产品的电击穿性能有不利影响。Rytöluoto 等[40]在制备 BOPP-SiO_2 复合膜时发现,含有质量分数 0.15%

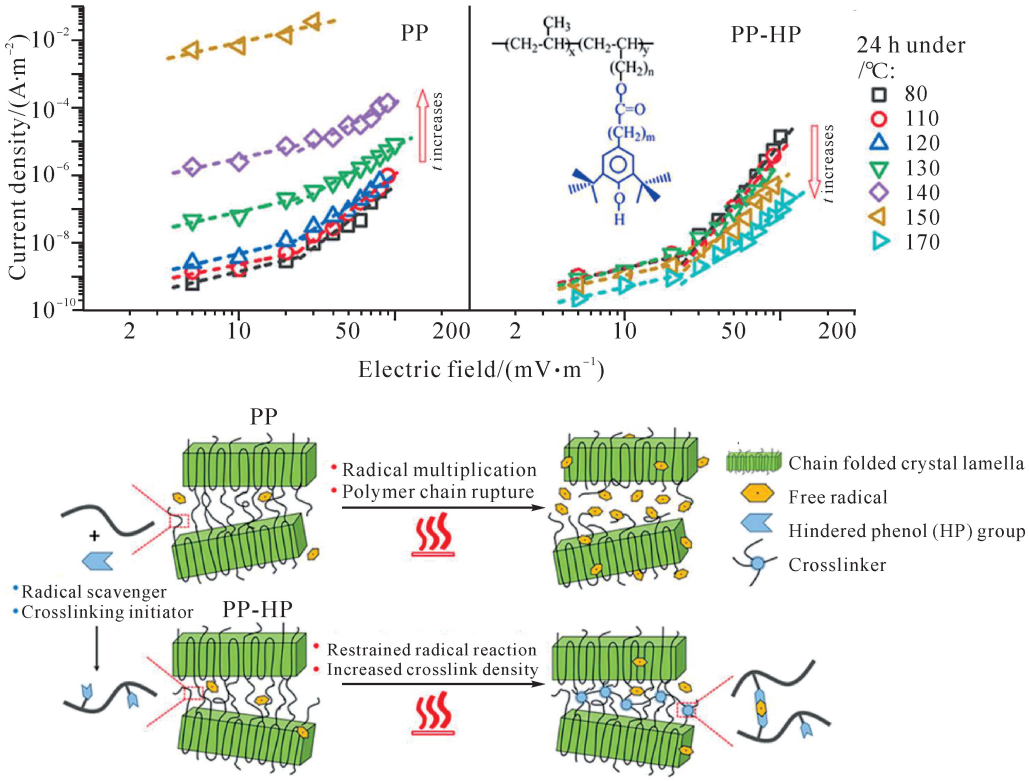


Fig. 5 Leakage current measurement for PP and PP-HP annealed under different temperatures for 24 h and schematic depiction of structural development upon thermal annealing

AO168 的 BOPP 膜主击穿分布没有明显偏离,但含有质量分数 0.35% AO168 的薄膜随着 AO168 含量的降低,击穿分布略微向更高的击穿强度方向移动。Suraci 等[41]在研究 AO 对 XLPE 材料的影响时发现,由于 AO 的化学消耗和物理损失,以及交联副产物的释放,在热老化早期,材料的电气性能普遍得到改善。抗氧剂的降解产物往往会降低电导率,产生深陷阱,增加电荷密度,如 AO1076 降解后产生的肉桂酸酯。因此,除考虑到多次加工和后期材料老化所必须的抗氧剂外,应尽可能降低过量抗氧剂在材料中的残留。Schneuwly 等[42]使用菜籽油浸渍 PP 电容膜,将抗氧剂等添加剂脱除,膜的介电击穿强度提高了 25%以上,但浸渍需要 20 d。Janet 等[43]使用紫外光照射金属化 BOPP 膜,仅需 15 s 便将膜中的抗氧剂 1010 消耗掉,使其转化为具有高电负性的对苯醌类结构,使 5%概率的击穿强度提高了 20%。因此,对于很多在厌氧环境中工作的不需要抗氧剂的绝缘材料来说,通过加工次数精确计算抗氧剂的用量,或采用更为高效、便利的手段将残余的抗氧剂消耗掉是一种改善绝缘材料电性能的有效方式。

4　结语

抗氧剂作为聚合物绝缘材料中的重要添加剂,在延缓材料老化、提高寿命和保持材料长期稳定性方面发挥了至关重要的作用。从目前研究现状看,加入少量抗氧剂(0.5 phr 以下时)可以在材料中引入深空穴陷阱,增强其俘获载流子的能力,减少电子对分子链的破坏,从而提高击穿强度。而当抗氧剂添加量较高时,多余的抗氧剂分子成为杂质,当其中的极性基团发生离解时,会使得电极附近出现异极性电荷积聚,进而导致电场畸变,成为导致绝缘击穿的重要因素,同时大量抗氧剂的存在也会使得绝缘材料的介电损耗增加。其次,可以证明主抗氧剂和辅抗氧剂及其各自不同的分子结构对于绝缘材料的电性能有不同的影响。具有更低 BDE 分子结构的抗氧剂更容易清除基体中的自由基,从而提高击穿强度。而应用于电容器的 PP 材料中应避免过量使用亚磷酸酯类抗氧剂。

目前抗氧剂对聚合物绝缘材料电性能的研究还存在以下问题:(1)当前的研究还存在不够细致、变量控制不够严格、影响电性能的抗氧剂种类和含量不够系统的问题;抗氧剂含有的不同基团对电性能的直接影响机理分析较少,往往是通过对老化过程的间接分析;对于多种抗氧剂复配后的电性能研究也较少。(2)抗氧剂迁移与界面相容性机制不够明确,迁移率与电性能的关联性研究较少,由此造成的电性能劣化影响因素复杂。传统添加型抗氧剂(如 AO300,1076)在 XLPE 中易因迁移析出导致局部浓度下降,降低长期抗氧化效果。硫代双酚类抗氧剂与基体树脂相容性差,易引发“喷霜”问题。如果抗氧剂在聚合物基体中分散不均匀,可能会形成局部浓度过高,引起电场分布不均匀、空间电荷积聚等问题,从而影响材料的电气性能。另外,抗氧剂在长时间运行过程中可能发生迁移或波动,导致其抗老化效果逐渐下降。

展望未来,随着 HVDC 输电技术的不断发展,聚合物绝缘材料的性能要求越来越高,这需要研究人员进一步优化抗氧剂的种类和用量,并结合机器学习构建抗氧剂消耗-电性能衰减关联模型,以平衡其抗氧化效果和电气性能;其次,需要深入挖掘抗氧剂与聚合物基体的相互作用机制,明晰抗氧剂中不同的基团对电性能的影响,探索如何减少其对绝缘材料电性能的不利影响;此外,利用纳米技术、接枝等功能化抗氧剂改性技术,开发抗氧化效果更强、与基体相容性更好、成本更低且对电性能影响更小的新型抗氧剂,为 HVDC 输电系统的长期运行提供更可靠的保障。

参考文献:

[1] Green C, Vaughan A, Stevens G, *et al*. Thermoplastic cable insulation comprising a blend of isotactic polypropylene and a propylene-ethylene copolymer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22: 639-648.

[2] Huang X, Fan Y, Zhang J, *et al*. Polypropylene based thermoplastic polymers for potential recyclable HVDC cable insulation applications[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24: 1446-1456.

[3] Souza V C M G A D, D'avila L A. Kinetic modeling of the effect of antioxidant additives on biodiesel oxidation stability[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 15428-15433.

[4] Abeyrathne E D N S, Nam K, Ahn D U. Analytical methods for

lipid oxidation and antioxidant capacity in food systems[J]. Antioxidants, 2021, 10: 1587.

[5] Pisoschi A M, Pop A, Iordache F, *et al.* Oxidative stress mitigation by antioxidants-an overview on their chemistry and influences on health status[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2021, 209: 112891.

[6] Loi M, Paciolla C. Plant antioxidants for food safety and quality: exploring new trends of research[J]. Antioxidants, 2021, 10: 972.

[7] Du B, Zhang J, Xiao M, *et al.* Improvement of dielectric properties of polypropylene films for capacitors based on metal-ash suppression[J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 104189.

[8] Matsui K, Tanaka Y, Takada T, *et al.* Space charge behavior in low density polyethylene at pre-breakdown[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12: 406-415.

[9] 李喆, 龚瑾, 操卫康, 等. 聚丙烯绝缘材料电导特性与空间电荷研究[J]. 高电压技术, 2015, 41(5): 1451-1457.
Li Z, Gong J, Cao W K, *et al.* Research of conductive characteristics and space charge on polypropylene insulation material[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(5): 1451-1457.

[10] 王航, 谭帼馨, 谭英, 等. 交联聚乙烯海底电缆绝缘层热老化寿命及理化性质分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 71-75.
Wang H, Tan G X, Tan Y, *et al.* Analysis of thermal aging life and physicochemical properties of crosslinked polyethylene seabed cable insulation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3): 71-75.

[11] Zheng Y, Long Y, Yi D, *et al.* Correlation between antioxidant depletion kinetic model and ageing behaviour of cross-linked polyethylene cable insulation[J]. High Voltage, 2023, 8: 231-238.

[12] Suraci S, Spinazzola C, Fabiani D. Analysis on the impact of additives on space charge behavior of thermally aged XLPE plaques [C]. Denver: 2022 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2022: 41-44.

[13] Yang X, Wang S, Jiang L, *et al.* Antioxidant for byproduct-free cable insulation material [C]. Phuket: 2024 IEEE 14th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2024: 271-274.

[14] Du B, Liu C, Li Z, *et al.* Effects of hindered phenolic antioxidants on space charge and breakdown properties of polypropylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28: 124-132.

[15] 侯帅, 傅明利, 黎小林, 等. 添加剂及其含量对交联聚乙烯高压电缆绝缘材料性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 58-65.
Hou S, Fu M L, Li X L, *et al.* Effects of additives and their contents on performance of XLPE high voltage cable insulation material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 58-65.

[16] Al M S, Riasat S, Lewucha C. Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 145: 11-24.

[17] Zhang C, Chang J, Zhang H, *et al.* Improved direct current electrical properties of crosslinked polyethylene modified with the polar group compound[J]. Polymers, 2019, 11: 1624.

[18] Si Z C, Li J C, Wang S H, *et al.* Effect of antioxidants on pre-crosslinking and DC breakdown characteristics of XLPE cable insulation[C]. Palermo: 2022 IEEE 4th International Conference on Dielectrics (ICD), 2022, 697-700.

[19] 侯兆豪. 高压直流聚丙烯电缆绝缘性能调控方法研究[D]. 天津: 天津大学. 2020.
Hou Z H. Insulation propertymodification methods of polypropylene for HVDC cable[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.

[20] Sekii Y H. Effects of phenolic and sulfur type antioxidants on polymeric dielectrics [C]. Bali: 2006 IEEE 8th International Conference on Properties & applications of Dielectric Materials, 2006: 619-624.

[21] Suraci S V, Mariani D, Fabiani D. Impact of antioxidants on DC and AC electrical properties of XLPE-based insulation systems[J]. IEEE Access, 2023, 11: 76132-76141.

[22] Li H, Wang Y, Huang Z, *et al.* Selection of antioxidants for capacitor grade polypropylene film: Insights into electrical performance of the oil-film system[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 160: 214116.

[23] Li K, Zhou H, Qin Y, *et al.* ω-Alkenylmethyldichlorosilane-assisted propylene polymerization with Ziegler-Natta catalyst to long chain-branched polypropylene[J]. Polymer, 2020, 202: 122737.

[24] Allen N S, Edge M. Perspectives on additives for polymers. 1.aspects of stabilization[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27: 5-27.

[25] Li S, Cao B, Li J, *et al.* Review of condition monitoring and defect inspection methods for composited cable terminals[J]. High Voltage, 2023, 8: 431-444.

[26] Li J, Li H, Wang Q, *et al.* Accelerated inhomogeneous degradation of XLPE insulation caused by copper-rich impurities at elevated temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(3): 1789-1797.

[27] Wang H, Luo Y, Zhou M, *et al.* Accelerated thermal ageing on performance of polypropylene-based semiconducting screen for high voltage direct current cable applications—effect of

antioxidants[J]. High Voltage, 2024, 9: 410-418.

[28] Sekii Y, Taya A, Maeno T. Effect of antioxidants on space charge generation in cross-linked polyethylene and EPR [C]. Bali: 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2006, 133-137.

[29] 刘先龙, 李娟, 伍玉娇, 等. 非等温结晶动力学研究不同抗氧剂对 PP/NA-11 性能的影响[J]. 塑料工业, 2015, 43(2): 5.
Liu X L, Li J, Wu Y J, *et al.* Effect of different antioxidants on properties of PP/NA-11 by non-isothermal crystallization kinetic[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(2): 5.

[30] Wu Y, Wang S, Zhou H, *et al.* Effect of antioxidants on crystalline structure of crosslinked polyethylene for power cables [C]. Shanghai: 2023 IEEE 4th International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE). 2023: 1-4.

[31] Liu H, Wang S, Li S, *et al.* Effect of thermo-oxidative aging on thermal elongation performance of XLPE insulation for high-voltage cables[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 210: 110291.

[32] Yang X, Wang S, Jiang L, *et al.* Antioxidant for byproduct-free cable insulation material [C]. Phuket: 2024 IEEE 14th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2024, 271-274.

[33] 张城城, 刘玉健, 范彩伟, 等. 抗氧剂对 MPE-XLPE 共混物水树枝特性的影响[J]. 复合材料学报, 2023, 40(6): 3331-3340.
Zhang C C, Liu Y J, Fan C W, *et al.* Effect of antioxidant on water tree characteristic of MPE-XLPE blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(6): 3331-3340.

[34] Suh K S, Lee C R, Zhu Y, *et al.* Electrical properties of chemicallymodified polyethylenes[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1997, 4: 681-687.

[35] Du B, Sun G, Wang H, *et al.* Hindered phenolic antioxidant grafting on tailoring the DC electrical characteristics of polypropylene cable insulation[J]. High Voltage, 2024, 9: 971-980.

[36] Zhang C, Wang T, Sun W, *et al.* Grafting of antioxidant onto polyethylene to improve DC dielectric and thermal aging properties[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28: 541-549.

[37] Yoshifuji N, Niwa T, Takahashi T, *et al.* Development of the new polymer insulating materials for HVDC cable[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7: 1053-1059.

[38] 任强. 抗氧剂 MAE 接枝对 XLPE 直流介电及热稳定性影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
Ren Q. Research on the effect of antioxidant MAE grafting on DC dielectric and thermal stability of crosslinked polyethylene[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2022.

[39] Yuan M, Zhang G, Li B, *et al.* Thermally stable low-loss polymer dielectrics enabled by attaching cross-linkable antioxidant to polypropylene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 14154-14164.

[40] Rytöluoto I, Lahti K, Karttunen M, *et al.* Large-area dielectric breakdown performance of polymer films-Part II: interdependence of filler content, processing and breakdown performance in polypropylene-silica nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22: 2196-2206.

[41] Suraci S V, Xu A, Colin X, *et al.* Electrical and chemical characterization of the antioxidant effects on thermal aging of crosslinked polyethylene (XLPE)[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2024, 31: 1890-1898.

[42] Schneuwly A, Groning P, Schlapbach L, *et al.* Breakdown behavior of oil-impregnated polypropylene as dielectric in film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1998, 5: 862-868.

[43] Ho J, Ramprasad R, Boggs S. Effect of alteration of antioxidant by UV treatment on the dielectric strength of BOPP capacitor film[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2007, 14: 1295-1301.

Progress on the Effects of Antioxidants on Electrical Properties of Polyolefin Insulating Materials

Yuanbo Cai[1], Yaru Zhang[1], Qi Zhang[1], Hao Yuan[1], Qi Li[2], Jinliang He[2]

(*1. Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China;*

2. State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: With the rapid advancement of high-voltage direct current (HVDC) transmission and power electronics technology, the long-term stability of electrical properties in insulating materials has emerged as critical factor for ensuring grid safety. Cross-linked polyethylene (XLPE) and polypropylene (PP), leveraging their unique performance advantages, are widely used in high-voltage cables and power capacitors, respectively. However, these materials undergo aging under combined effects of electric fields, heat, oxygen, moisture, and other factors, leading to electrical performance degradation. Antioxidants, by inhibiting oxidative side reactions, not only delay material aging but also significantly influence space charge distribution and conductivity of polyolefins, thereby serving as a key tool for regulating electrical properties. This review focused on two kinds of high-demand polyolefins, XLPE and PP, and systematically summarized the impact of antioxidant types on their electrical performance as well as the mechanisms linking antioxidants to electrical properties via crystallization regulation, and proposed future research directions: functional molecular design of antioxidants (emphasizing interface stabilization) and targeted degradation of antioxidant residues. These advancements aim to address current challenges and guide the development of next-generation high-performance insulating materials.

Keywords: antioxidant; polypropylene; cross-linked polyethylene; space charge; breakdown strength