

热塑性聚丙烯基环保电缆绝缘材料的接枝改性及其电性能调控

王晶, 骆映津, 蒋薇, 韩卫芬

江苏星耀电缆有限公司, 江苏无锡

DOI:10.62836/environment.v3i3.1481

摘要: 聚丙烯是下一代环保型高压直流电缆绝缘材料的研究热点, 但纯聚丙烯存在空间电荷积聚严重等问题, 制约了其工程应用。本文采用接枝改性方法调控聚丙烯材料微观结构, 系统探究不同接枝工艺、接枝率对聚丙烯结晶行为、相界面结构的影响规律, 分析不同条件下聚丙烯绝缘击穿强度、空间电荷特性等电性能的变化机制, 阐明极性陷阱调控与结晶结构优化对聚丙烯电性能的耦合提升作用。

关键词: 聚丙烯; 接枝改性; 电缆绝缘; 空间电荷; 陷阱调控

Grafting Modification and Electrical Performance Control of Thermoplastic Polypropylene Based Environmentally Friendly Cable Insulation Materials

Jing Wang, Yingjin Luo, Wei Jiang, Weifen Han

Jiangsu Xingyao Cable Co., Ltd., Wuxi, Jiangsu

Abstract: Polypropylene is a research hotspot for the next generation of environmentally friendly insulation materials for high-voltage direct current cables. However, pure polypropylene has serious problems such as space charge accumulation, which restricts its engineering applications. This article uses grafting modification method to regulate the microstructure of polypropylene materials, systematically explores the influence of different grafting processes and grafting rates on the crystallization behavior and phase interface structure of polypropylene, analyzes the changing mechanism of electrical properties such as insulation breakdown strength and space charge characteristics of polypropylene under different conditions, and elucidates the coupling effect of polarity trap regulation and crystal structure optimization on the electrical properties of polypropylene.

Keywords: polypropylene; graft modification; cable insulation; space charge; trap regulation

1 接枝改性实验方案设计与性能表征方法

1.1 实验原料与试剂准备：热塑性聚丙烯与接枝单体

本次实验所用原料均为市售工业级试剂，未经过额外二次纯化处理。主体基材选用等规热塑性聚丙烯，采用熔融挤出造粒工艺制得实验用基础粒料，其熔融指数、拉伸强度、结晶度等基础物性指标符合高压电缆绝缘用基体树脂的性能要求。接枝改性所用极性单体选用含极性基团的乙烯基衍生物，相较于其他非乙烯基类极性单体，该单体的反应活性更适配聚丙烯自由基接枝改性体系，接枝效率更高，更易得到接枝率稳定的改性产物。此外，实验还准备了引发剂、抗氧剂等辅助试剂，其中引发剂用于引发聚丙烯分子链产生自由基，促进接枝反应发生；抗氧剂用于抑制接枝改性过程中聚丙烯分子链发生过度降解，避免材料力学性能大幅下降，保障最终改性产物的综合性能满足测试要求[1]。所有原料均密封储存于阴凉干燥环境中，实验前提前取出恒温平衡，消除环境湿度对实验结果的干扰。

1.2 熔融接枝/辐射接枝的不同改性工艺参数设置

熔融接枝法采用同向双螺杆挤出机完成反应接枝过程，预设挤出机从加料段到机头的各段温度，调控螺杆转速控制物料停留时间，按照配比预先将聚丙烯、接枝单体、引发剂和抗氧剂高速混合均匀后加入挤出机，完成接枝反应后挤出造粒，将所得粒料留待后续测试使用。辐射接枝法先将聚丙烯粒料加热压制成型为薄片，放入钴源辐射场中进行预辐照引发，随后将预辐照后的薄片浸入升温至设定温度的接枝单体丙酮溶液中，保温反应设定时长后取出提纯，去除未接枝的单体和均聚物，真空干燥后得到接枝产物留待测试，两种工艺分别设置多组梯度参数对比改性效果[2]。

1.3 材料力学性能、热稳定性能表征方法

力学性能方面，拉伸测试遵循国家标准，将

改性后样品制成标准哑铃型试样，采用电子万能试验机测试材料的拉伸强度与断裂伸长率，每组参数重复测试五次取有效平均值，冲击性能采用摆锤冲击试验机完成测试，测试带缺口标准试样的冲击强度。热稳定性能通过热重分析仪测试，在惰性气氛下以恒定升温速率升至目标温度，记录样品质量随温度的变化，获取初始热分解温度、最大热分解速率温度以及高温残炭率，同时通过差示扫描量热仪测试样品的熔融结晶行为，分析接枝改性后聚丙烯结晶度与熔融温度的变化规律，明确改性工艺对材料热性能的影响[3]。

1.4 电性能测试：击穿强度、体积电阻率与空间电荷特性

击穿强度测试采用直流耐压测试仪开展，依照国家标准对不同改性参数制备的试样进行测试，将试样放入硅油中防止沿面放电，升压至试样击穿后记录击穿电压值，通过试样厚度计算击穿强度，多组平行测试后用威布尔分布统计得到特征击穿强度，保证结果统计可靠性。体积电阻率测试采用高阻计，测试前试样进行24小时干燥去湿处理，在室温条件下施加直流电压，稳定后读取电流值，计算得到材料的体积电阻率。空间电荷特性采用脉冲电声法测试，试样表面喷涂金属电极后施加直流电场，记录不同极化时间下试样内部的空间电荷分布，分析接枝改性对空间电荷注入和积聚行为的影响。

2 不同接枝体系对聚丙烯微观结构的影响分析

2.1 极性单体接枝对聚丙烯结晶行为的调控规律

通过X射线衍射、差示扫描量热法可系统表征不同接枝率下改性聚丙烯的晶型结构与结晶参数，明确极性单体接枝对聚丙烯结晶行为的调控作用。测试结果显示，极性单体接枝后，聚丙烯仍保持本征的 α 晶型，未出现新晶相；随着接枝率提升，聚丙烯结晶度呈先升后降趋势，结晶起始温度与熔融温度也发生梯度变化。接枝引入的极性基团可充当异相成核位点，促进聚丙烯结晶进程；当接枝率超

过临界值后，接枝侧链会阻碍聚丙烯分子链规整堆叠，反而会抑制结晶完善程度，降低结晶度[4]。

2.2 接枝率对材料相界面结构与自由体积的影响

采用正电子湮没寿命谱可测试不同接枝率改性聚丙烯的自由体积参数，结合扫描电子显微镜观测材料内部相界面形貌，分析接枝率对材料微观结构的影响规律。测试结果表明，当接枝率较低时，接枝极性基团均匀分散在聚丙烯基体中，与基体分子链形成致密规整的相界面结构，引入适量微小自由体积孔洞，尺寸分布均一；随着接枝率进一步提高，接枝极性基团发生团聚，导致相界面出现缺陷，自由体积平均孔径逐步增大，孔径分布宽度明显增加，过大的自由体积会为载流子迁移提供通道，同时会降低材料的结构致密性，为后续电性能变化提供微观结构层面的解释。

2.3 不同接枝工艺下产物结构的对比分析

选取熔融接枝、辐射接枝两种常用工艺分别制备极性单体接枝聚丙烯试样，对比相同接枝单体量下两种工艺产物的接枝率、结晶结构、相界面形貌与自由体积参数，分析制备工艺对产物最终微观结构的影响差异。结果表明，辐射接枝工艺的接枝反应引发效率更高，相同单体添加量下产物接枝率比熔融接枝更高，晶粒尺寸更小，自由体积平均孔径更大。熔融接枝工艺的反应条件更温和，接枝单体分散更均匀，接枝率相对偏低，结晶结构更完整，相界面缺陷更少，整体微观结构均一性更好。两种工艺的产物结构差异，会进一步带来电性能的区别，可根据实际需求选择对应工艺。

3 接枝改性聚丙烯基材料的电性能变化规律研究

3.1 接枝率对材料击穿强度的影响机制

对不同接枝率的接枝改性聚丙烯试样开展直流击穿强度测试，结合前文得到的微观结构特征，分析击穿强度随接枝率变化的内在规律与作用机制。测试结果显示，改性聚丙烯的直流击穿强度随接枝

率提升呈现先升高后降低的变化趋势。当接枝率处于较低水平时，接枝引入的极性基团可均匀引入深度陷阱，有效捕获电极注入的载流子，抑制载流子迁移过程，降低材料内部电场畸变程度，从而提升材料击穿强度。当接枝率超过临界值后，接枝极性基团发生团聚，增大自由体积孔径，增加相界面缺陷，反而为载流子迁移提供通道，引发局部电场集中，最终导致击穿强度逐步下降[5]。

3.2 空间电荷注入与抑制行为的接枝调控效应

通过空间电荷测试分析不同接枝率改性聚丙烯的电荷注入与积累特性，探究接枝结构对空间电荷行为的调控规律。未改性纯聚丙烯在高压直流下短时间内即出现明显的同极性电荷注入，且电荷会在电极-介质界面持续积累，引发严重的电场畸变。经接枝改性后，当接枝率处于优化区间时，极性基团引入的大量深陷阱可捕获注入电荷，将电荷束缚在材料表层，避免电荷向材料内部迁移积累，显著抑制空间电荷的积累效应。当接枝率过高时，陷阱密度过大反而会促进电荷的连续脱陷与入陷过程，加速空间电荷的迁移，提升内部空间电荷积累量。

3.3 温度场条件下电性能的稳定性分析

测试不同温度下不同接枝率改性聚丙烯试样的击穿强度与空间电荷特性，分析温度变化对电性能稳定性的影响规律。随着测试温度升高，聚丙烯基体分子链运动加剧，陷阱深度与陷阱密度均会发生改变，未改性聚丙烯的击穿强度快速下降，空间电荷积累程度显著提升。在适宜接枝率范围内，接枝改性引入的深陷阱受温度影响更小，仍可保持对载流子和空间电荷的束缚能力，击穿强度的下降幅度明显低于纯聚丙烯，空间电荷积累量也得到有效控制，整体电性能的温度稳定性更优，更适合在电缆运行的复杂温度工况下保持稳定绝缘性能。

3.4 材料力学与环保性能的综合适配性验证

开展不同接枝率改性试样的拉伸、冲击性能测试，验证接枝改性对材料基础力学性能的影响，同时检测改性产物的有害物质含量与可回收特性，验

证其环保性能。结果表明,在适宜接枝率范围内,接枝改性仅对聚丙烯原有结晶结构产生微小调整,没有破坏材料本身优异的力学性能,拉伸强度、断裂伸长率等核心指标均能满足电缆绝缘材料的使用要求。改性过程未引入卤素等有毒有害物质,材料仍可通过熔融加工实现二次回收利用,不会增加后续废弃物处理的环保负担,实现了电性能提升与力学可靠性、环保性的兼顾,适配电缆绝缘材料的实际应用要求。

4 接枝改性对电性能的调控机理分析

4.1 极性基团引入对陷阱分布特性的影响

通过热刺激电流法和等温表面电位衰减测试,对不同接枝率试样的陷阱参数进行定量表征,结果显示,未改性聚丙烯内部陷阱密度较低,整体陷阱深度偏浅,难以对注入的空间电荷形成有效束缚,大量载流子可在材料内部自由迁移,易引发空间电荷积聚与电场畸变。极性基团引入后,聚丙烯基体内部陷阱密度随接枝率提升显著升高,新增陷阱多为深度合适的深陷阱。这是因为极性基团本身带有较强的电负性,能够形成额外的电势阱捕获载流子,同时接枝基团引入带来的微观界面缺陷也会辅助陷阱生成。这类适度深陷阱可捕获自由电荷,限制电荷迁移与积聚,削弱电场畸变对绝缘结构的破坏,最终实现材料绝缘性能的提升。

4.2 结晶结构优化对电荷输运行为的作用机制

未改性聚丙烯具有较高的结晶度,结晶区与非晶区之间存在明显的相界面,载流子在输运过程中仅受到较弱的散射作用,可在材料内部实现长程迁移,更容易在电极附近形成空间电荷积聚。通过极性单体接枝改性后,接枝链段会在聚丙烯结晶过程中起到异相成核的作用,能够细化晶粒尺寸,让基体内部形成更多尺寸更小、分布更均匀的球晶结构。晶粒细化后,材料内部晶区与非晶区的相界面数量大幅增加,这些界面会对迁移过程中的载流子形成持续的散射作用,降低载流子的迁移速率,减少载流子长程迁移引发电荷积聚的可能性。同时,接枝改性带来的结晶度小幅下降,也会减少结晶

区内规整排列分子链中容易引发局部放电的固有缺陷,进一步降低电荷积累引发绝缘老化的风险。结合陷阱参数测试结果可以发现,结晶结构优化与极性基团引入形成协同效应,共同调控聚丙烯内部的电荷输运过程,在不破坏材料基础性能的前提下,有效提升了材料的绝缘稳定性。

4.3 多元影响因素的耦合作用模型构建

极性基团对陷阱分布的调控、结晶结构对输运路径的优化,两个过程并非相互独立,而是会形成相互支撑的耦合效应,共同提升聚丙烯材料的绝缘性能。一方面,接枝引入的极性基团为聚丙烯基体提供了大量本征电势阱,可直接捕获注入材料内部的自由载流子,降低可迁移电荷的整体浓度;另一方面,结晶细化产生的大量晶非晶相界面,会在载流子迁移路径中形成多重散射位点,既可以减慢载流子迁移速率,又能增加已捕获电荷脱陷阱迁移的阻力,进一步抑制电荷的长距离输运,避免大量电荷在材料内部局部积聚。

从能量变化的角度分析,极性陷阱对载流子的捕获会降低载流子的能量,削弱其脱陷的动力,而相界面散射作用会进一步消耗载流子的动能,两者形成递进式的调控作用,比单一因素对空间电荷的抑制效果更显著。同时,接枝过程不会改变聚丙烯的基础分子链骨架,只是在侧链引入极性基团,对结晶行为的调控也仅为细化晶粒而非改变晶型,因此不会破坏聚丙烯原本优异的力学性能和可回收特性,能够满足高压直流电缆绝缘对材料综合性能的要求。通过耦合作用模型可以明确,接枝改性通过调控陷阱与结晶结构实现电性能提升,为聚丙烯绝缘材料的性能优化提供了清晰的微观作用机制,也为后续高压电缆绝缘材料的分子设计提供了明确的理论方向。

5 结语

传统交联聚乙烯绝缘电缆难以回收利用,不符合双碳目标下电力装备行业绿色低碳发展要求,热塑性聚丙烯是极具潜力的环保型高压电缆绝缘替代材料,但其固有空间电荷积聚问题是制约其工程应用的核心瓶颈。本文以极性接枝改性为调控思路,系统研究

了接枝改性工艺、接枝率对聚丙烯微观结构与宏观电性能的影响规律，明确了极性陷阱调控与结晶结构优化对空间电荷抑制的耦合作用机制，制备得到的改性聚丙烯绝缘材料在保持良好力学性能、可回收性的同时，空间电荷抑制能力与击穿强度较纯聚丙烯显著提升，满足高压直流电缆的应用要求。

参考文献

[1]宋佳宁,杜斌,张振莉,等.聚丙烯基直流电缆绝缘材料的研

究进展[J].中国塑料,2022,36(11):174-182.

[2]樊林祺,李琦,袁浩,等.接枝对聚丙烯绝缘材料热氧老化的影响及机理[J].中国电机工程学报,2022,42(11):4227-4237.

[3]艾梁辉,王道娟,付晓,等.聚丙烯/聚苯醚绝缘材料的性能研究[J].塑料工业,2025,53(10):127-131+147.

[4]刘雄军,韩啸,奚谦逸,等.新型环保聚丙烯绝缘材料老化寿命的研究及测定[J].电线电缆,2024,67(04):1-6+13.

[5]黄勃.高压直流电缆用绝缘聚丙烯研究进展[J].合成树脂及塑料,2024,41(03):63-69.

