

聚丙烯/聚烯烃弹性体复合材料 空间电荷和电导特性

曹丹¹, 梁启璐¹, 展云鹏², 侯帅², 廖雁群³, 曹安琪³, 何伟³, 吴锴¹, 吕泽鹏¹

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 南方电网科学研究院有限责任公司, 510080, 广州;

3. 广东电网有限责任公司珠海供电局, 519075, 广东珠海)

摘要: 针对聚丙烯(PP)经弹性体增韧后力学和电学性能发生变化,引入弹性体导致材料电学性能下降的问题,采用共混法在PP基体中添加不同质量分数的聚烯烃弹性体(POE)。结合复合材料力学及绝缘性能研究,提出力-电综合性能最优的POE配比,又进一步结合复合材料微观形貌、热转变特征及绝缘性能,分析高温下PP/POE复合材料的空间电荷积聚和电荷输运特性。研究发现,随着POE含量的增加,PP/POE复合材料的弹性模量降低,直流击穿场强随POE含量的增加下降,高电场下 w_{POE} 为40%复合材料的电导率是所有复合材料中最低的,约为PP电导率的3倍,其他复合材料电导率比PP大一个数量级,20℃下, w_{POE} 分别为50%、60%复合材料的异极性电荷积累量较大。高温下,PP和 w_{POE} 为40%复合材料直流击穿场强随温度升高下降,PP空间电荷性能较稳定, w_{POE} 为40%复合材料空间电荷积聚量随温度升高增加,尤其在60℃以上,内部空间电荷量剧增。研究揭示了PP/POE复合材料在高温下的空间电荷积聚和电导剧增,这是限制其绝缘性能的关键问题。

关键词: 聚丙烯/聚烯烃弹性体复合材料;空间电荷;电导;击穿场强

中图分类号: TM215 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202504006 **文章编号:** 0253-987X(2025)04-0060-10

Space Charge and Conductance Characteristics of Polypropylene/Polyolefin Elastomer Composites

CAO Dan¹, LIANG Qilu¹, ZHAN Yunpeng², HOU Shuai², LIAO Yanqun³,

CAO Anying³, HE Wei³, WU Kai¹, LÜ Zepeng¹

(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 510080, China; 3. Zhuhai Power

Supply Bureau, Guangdong Power Grid Corporation, Zhuhai, Guangdong 519075, China)

Abstract: In response to the changes in mechanical and electrical properties of polypropylene (PP) after toughening with an elastomer, which leads to a decrease in material's electrical performance due to the introduction of the elastomer, a blend method is employed to add different mass fractions of polyolefin elastomer (POE) into the PP matrix. Firstly, considering research on mechanical and insulation properties of composite materials, the optimal POE ratio for the best

收稿日期: 2024-09-20。 作者简介: 曹丹(1988—),女,博士生;吕泽鹏(通信作者),男,教授,博士生导师。

基金项目: 南方电网公司科技资助项目(GDKJXM20222136)。

网络出版时间: 2024-12-10

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20241209.1553.004>

overall mechanical-electrical performance is proposed. Furthermore, the space charge accumulation and charge transport characteristics of PP/POE composites at high temperature are analyzed based on the microstructure, thermal transition characteristics and insulation properties of the composites. The research shows that with an increase in POE content, the elastic modulus of PP/POE composites decrease, and the direct current breakdown strength decreases with increasing POE content. Under high electric fields, the electrical conductivity of the composite with $w_{\text{POE}} = 40\%$ is the lowest among all composites, approximately three times that of PP conductivity. Other composites exhibit electrical conductivities one order of magnitude higher than PP. At $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, composites with $w_{\text{POE}} = 50\%$, 60% respectively show significant anisotropic charge accumulation. At high temperatures, the DC breakdown strength of PP and the composite with $w_{\text{POE}} = 40\%$ decreases with increasing temperature. The spatial charge performance of PP is relatively stable, while the spatial charge accumulation in the composite with $w_{\text{POE}} = 40\%$ increases with temperature, especially above $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, leading to a significant increase in internal space charge. This research reveals that the accumulation of space charge and the dramatic increase in electrical conductivity of PP/POE composites at high temperatures are key issues limiting their insulation performance.

Keywords: polypropylene/polyolefin elastomer composites; space charge; conduction; breakdown strength

高压直流(HVDC)电缆因其成本低、容量大、易于控制等优点,具有很大的发展潜力^[1]。直流电缆是直流输电最重要的组成部分,其研究和制造一直是研究的热点^[2],高压直流电缆中应用最广泛的绝缘材料是交联聚乙烯。但是,交联聚乙烯作为热固性材料,使用期后不能回收利用,交联过程产生的交联副产物也可能造成安全隐患。因此,开发符合绿色环保理念的电力电缆,具有极大的发展前景^[3-5]。

聚丙烯(PP)作为热塑性材料,具有优异的电绝缘性能和较高的机械强度,并且可以回收利用^[6-7],PP由于良好的耐热性能,其长期工作温度可达 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,对于提高电力电缆工作温度和工作电压具有重要的研究意义^[8-10]。但是,PP材料韧性差、硬度高,在电缆加工、安装以及使用过程中容易开裂,对于电力系统电缆绝缘具有很大的安全隐患^[11-12],所以对聚丙烯材料增韧改性成为电缆绝缘材料应用方面研究的重点。

PP材料主要依靠化学改性和物理改性增韧,化学改性主要是在丙烯聚合过程中,引入嵌段共聚、接枝、交联等共聚单体。物理改性主要是将聚丙烯和弹性体等进行填充、共混改性等^[13-16],通过选择共混物的类型、结构以及多相填充等有效改善PP的力学性能^[17-18]。高猛^[19]研究了不同制备方法以及三元乙丙橡胶(EPDM)含量对PP/EPDM共混物性能的影响,发现利用塑炼共混和模压成型制备的共混物材料性能较好,EPDM质量分数为 40% 时材料

的力学性能最优。Hosier等^[20-21]选择聚乙烯PE02、PE12、PE40和聚丁烯PB12提高PP的韧性,发现除PE40外,共混材料的模量均达到 10^9 Pa 。Yan等^[22]研究了分别添加 40% 质量分数的聚烯烃弹性体(POE)和 40% 质量分数的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)的PP共混物,发现iPP/SEBS的抗拉强度和断裂伸长率分别比PP提高了 48.5% 、 273.4% 。Green等^[23]研究了等规聚丙烯和弹性体共混物的交流击穿强度,发现弹性体含量、弹性体中的乙烯含量以及共混物的冷却条件都会影响击穿电压的大小。Zha等^[24]证明了弹性体导致更多的空间电荷积累。Gao等^[25]研究发现,PP/丙烯基弹性体(PBE)和PP/POE的击穿强度分别比PP降低了约 15% 、 21.8% 。

研究表明,加入弹性体能有效改善PP材料的力学性能,但是弹性体的添加改变了聚丙烯的分子结构,导致空间电荷特性、电导率、击穿电压等电气性能发生变化,尤其在高压直流下,空间电荷积聚是影响电缆安全运行的重要因素。然而,目前对聚丙烯共混物电气性能的研究时间相对较短,对弹性体参数的选择认知不足,弹性体如何影响聚丙烯共混物的空间电荷特性,空间电荷积累如何影响聚丙烯共混物的电性能,以及高温下聚丙烯共混物的电气性能目前还不是很明确。因此,本文研究了添加不同质量分数POE的PP/POE复合材料空间电荷、电导、击穿场强等绝缘性能,讨论了POE含量对PP

绝缘性能的影响,初步探讨了高温下 PP/POE 复合材料击穿、电导以及空间电荷积聚问题。

1 材料及试验方法

1.1 材料与试样制备

PP 材料是中煤陕西榆林化工有限公司生产,熔体流动速率为 0.35 g/min,密度为 0.9 g/cm³。POE 的型号为 8150,美国陶氏化学公司生产,乙烯单体质量分数为 75%,熔体流动速率为 0.05 g/min,密度为 0.87 g/cm³,熔融温度为 55 ℃。

PP 作为基体材料,添加 POE 的质量分数分别为 20%、30%、40%、50%和 60%。采用双螺杆挤出共混,进料口到机头的温度为 185~230 ℃,螺杆转速为 100~110 r/min,共混后的 PP/POE 复合材料烘干、热压制成不同厚度和不同规格的样品。

1.2 聚丙烯复合材料性能表征

采用电子万能试验机,室温环境下测试材料力学性能。样品为长为 20 mm、宽为 4 mm、厚度为 1 mm 的哑铃状试样,拉伸速率为 50 mm/min,每个试样测试 5 组数据,然后计算平均值。采用直流击穿试验仪,测试材料直流击穿强度,击穿电极直径为 25 mm、边缘曲率为 2 mm 的圆柱形黄铜电极,样品厚度为 0.2 mm,升压速率为 1 kV/s,为防止表面闪络,将电极和样品浸入变压器油中,每个试样重复测试 10 组数据,用威布尔分布进行拟合。

电导电流测量平台由威思曼高压直流电源、静电计(精度可达 10⁻¹⁵ A)、保护电极、三电极系统和计算机采集控制台组成。样品厚度为 0.2 mm,室温下采用逐步升压方法,电场强度为 10~50 kV/mm,场强步长为 10 kV/mm,测试时间为 30 min,直至达到准稳态电流。空间电荷测试平台由电极系统、高压直流电源、纳秒脉冲源、温度循环系统和数据采集系统(包括放大器、示波器和电脑)组成,采用脉冲电声法测试不同质量分数的 POE 复合材料空间电荷分布^[26]。测试电极为圆柱形铝电极,在上电极和样品之间放置半导体层,样品厚度为 0.2 mm,采用逐步升压方法,试验电场分别为 10、30、50 kV/mm,加压时间和去极化时间均为 30 min。

采用扫描电镜,观察 PP 和 PP/POE 复合材料微观结构。试样在液氮中冷冻 30 min 脆断,在 100 ℃正庚烷溶剂中刻蚀 6 min 依次在过氧化氢、丙酮和去离子水中超声波清洗 3 min,试样断面喷金进行电镜观察。采用差示扫描量热分析仪,对 PP 和 PP/POE 复合材料进行热分析测试。以 10 ℃/min

的升温速率上升至 200 ℃时稳定 10 min 后,以 10 ℃/min 的降温速率从 200 ℃降至 25 ℃,获得结晶曲线。在 25 ℃时稳定 10 min 后,再以 10 ℃/min 的升温速率加热至 200 ℃,获得熔融曲线。

采用 Novocontrol TSDC 测试系统测量 PP 和 PP/POE 复合材料去极化电流,电极系统采用非对称电极,非对称电极的上电极直径为 20 mm,下电极直径为 30 mm,样品厚度 0.2 mm。试验参数如下:极化电压为 200 V,极化温度为 110 ℃,极化时间为 30 min,升温速率为 3 ℃/min。当电极系统冷却至 -60 ℃时,开始加热至 130 ℃,系统以 3 ℃/min 的升温速率线性升温,记录温度和电流。

2 聚丙烯弹性体共混材料力-电综合性能分析

2.1 力学性能

弹性模量是衡量材料力学性质的重要指标之一,在施加拉伸应力时,弹性模量越大,表示材料刚度越大,越难发生形变。PP/POE 复合材料弹性模量和拉伸强度随弹性体含量变化如图 1 所示。

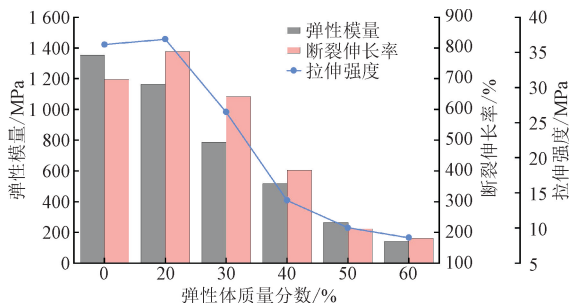


图 1 PP/POE 复合材料力学性能变化

Fig. 1 Mechanical property of PP/POE composites

由图 1 可知,PP 弹性模量为 1 353.52 MPa,弹性模量过高,且刚性大,这很难满足电缆制造的要求。随着 POE 含量的增加,弹性模量明显降低,说明添加 POE 后材料的韧性增加,并且 w_{POE} 分别为 20%、30%的复合材料断裂伸长率得到提升,但是 w_{POE} 为 40%复合材料的断裂伸长率和拉伸强度显著下降。这是因为 POE 质量分数低于 30%时,PP 和 POE 相容性较好,POE 分子结构中的辛基链构建成网状结构。当 POE 质量分数大于等于 40%时,两相材料相容性逐渐变差,材料间缺陷增加,导致局部应力集中,同时材料整体结晶度下降,分子链间相互作用力降低,材料容易断裂。

2.2 直流击穿场强

PP/POE 复合材料直流击穿场强的威布尔分布如图 2 所示,特征击穿场强变化如图 3 所示。

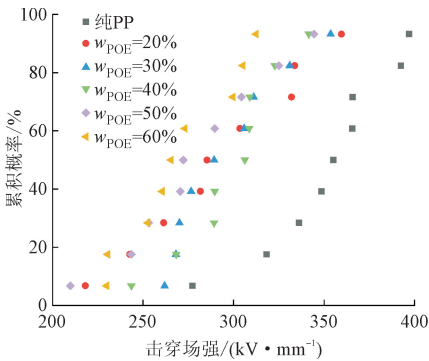


图 2 PP/POE 复合材料直流击穿场强威布尔分布
Fig. 2 Weibull distribution of direct current breakdown field strength of PP/POE composites

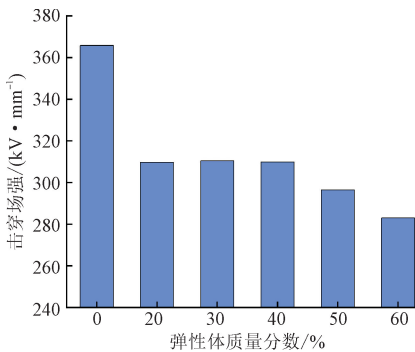


图 3 PP/POE 复合材料特征击穿场强
Fig. 3 Characteristic breakdown field strength of PP/POE composites

从图 2 可以看出,所有的数据都很好符合威布尔分布,并且在 95% 的置信区间内,威布尔分布的形状参数均大于 7,不同样品的击穿强度具有较小的数据分散性。从图 3 可知,PP 的特征击穿场强最高,为 365.8 kV/mm,PP/POE 复合材料的特征击穿场强均低于 PP,且随着 POE 含量的增加,有降低的趋势。其中 w_{POE} 分别为 20%、30%、40% 复合材料的击穿场强相近,比 PP 的约低 15%,当 POE 质量分数高于 40% 时击穿场强急剧下降,表明聚合物的击穿场强与 POE 的含量有关。PP 与 POE 两相界面处存在大量的非晶区和自由体积^[25],随着 POE 含量增加,材料结晶度下降,浅陷阱数量增加,电子被俘获的可能性降低,这可能是导致 PP/POE 复合材料击穿强度降低的原因。

2.3 电导特性

PP、PP/POE 复合材料的电流密度和电导率分

别如图 4、图 5 所示。

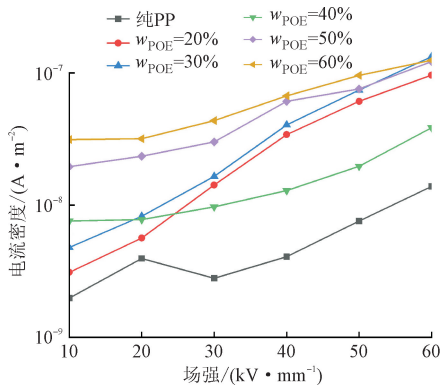


图 4 PP 和 PP/POE 复合材料电流密度
Fig. 4 Current density of PP and PP/POE composites

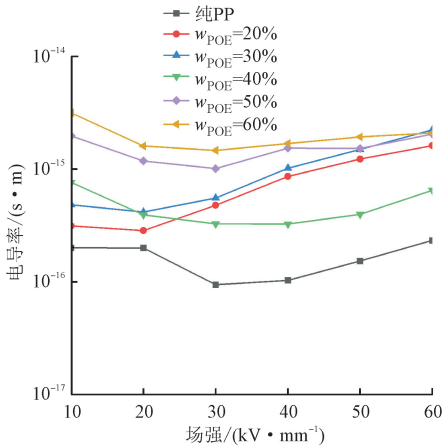


图 5 PP 和 PP/POE 复合材料电导率
Fig. 5 Conductivity of PP and PP/POE composites

从图 4 可知,电流密度随电场强度和 POE 含量的增加整体呈上升趋势。在 10 kV/mm 时,POE 含量越高,电导电流越大,电场强度大于 30 kV/mm 时, w_{POE} 为 40% 复合材料电导电流最小。从图 5 可以看出,PP/POE 复合材料的电导率随 POE 含量的增加整体上呈增大趋势, w_{POE} 为 60% 复合材料的电导率是 PP 的 20 倍以上。低电场范围内,电导率随电场变化较小,高电场范围内,电导率随电场增大而增大,其中 w_{POE} 为 40% 复合材料电导率比其他 PP/POE 复合材料小。在 30 kV/mm 以下,PP 和 w_{POE} 为 40% 的电导率随电场强度的增大而减小。宏观上看,主要是由于随着电场增加,PP 和 w_{POE} 为 40% 的电流密度上升幅度较小,利用电流密度除以电场强度得到的宏观视在电导率呈下降趋势;微观上看,这可能是由于电场强度升高,PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料内部同极性电荷密度增加,导致电极处电场强度下降,注入电流随之下降,并导致宏观视在电导

率下降。高场强下,界面电场和材料内部电场强度增加,载流子数量和迁移率均增大,导致材料电导率增加。

2.4 空间电荷特性

PP、POE 及 PP/POE 复合材料在 10、30、50 kV/mm 下的空间电荷如图 6 所示。

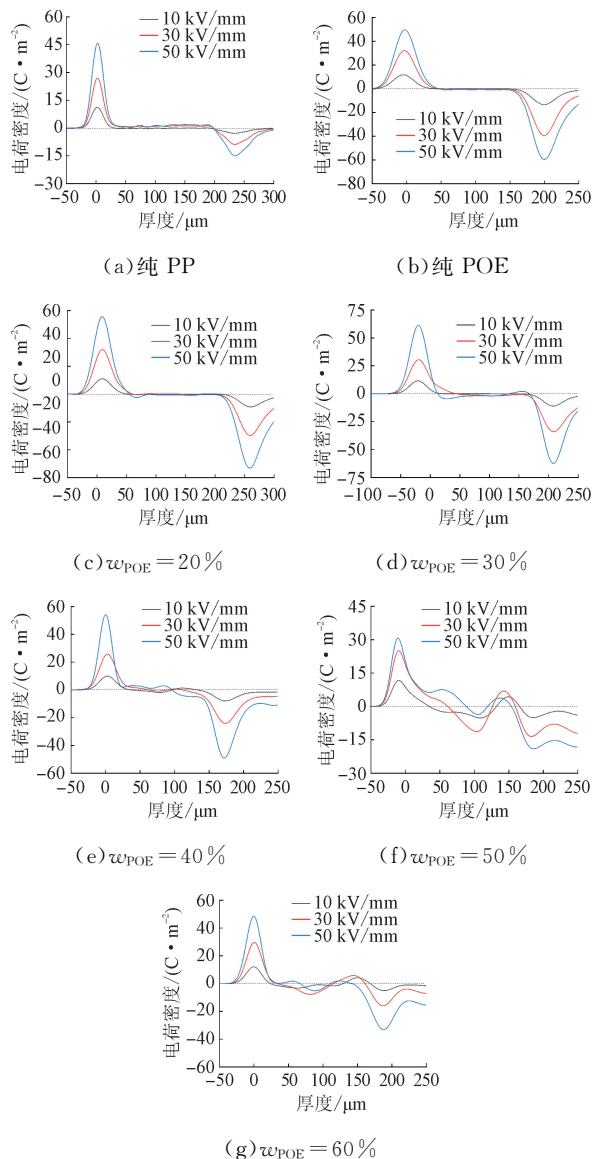


图6 PP、POE 及 PP/POE 复合材料空间电荷分布

Fig.6 Space charge distribution of PP, POE and PP/POE composites

从图 6 可以看出:PP 中电荷注入量很小,电离忽略不计,材料内部几乎没有空间电荷积聚;POE 中空间电荷量非常小,当电场大于 30 kV/mm 时,阴极附近只有少量的正电荷;复合材料中空间电荷的积累量随 POE 含量的增加而增加。在 10 kV/mm 时, w_{POE} 分别为 20%、30% 和 40% 的复合材料在阳极附近积

累少量负电荷,而 w_{POE} 分别为 50%、60% 的复合材料在两个电极上积累明显的异极性电荷,且 POE 含量越高,异极性电荷量越大。在 30、50 kV/mm 较高电场下, w_{POE} 分别为 20%、30% 的复合材料积累少量异极性电荷; w_{POE} 为 40% 复合材料中异极性电荷量随着电场的增大而减少,逐渐变为少量同极性电荷; w_{POE} 分别为 50%、60% 的复合材料中心积聚了大量的负电荷,异极性电荷量随电场的增大而增加。

PP/POE 复合材料中空间电荷积累原因可能因为 POE 相结晶度低,POE 的电荷注入和迁移速率都高于 PP,在 PP/POE 复合材料中,电荷在 POE 中运输更快,更易到达对向电极,形成异极性电荷,且 POE 含量越高,异极性电荷量越大。此外,由于 PP 和 POE 两相相容性较差,POE 与 PP 两相间界面可能为复合材料的缺陷,电荷沿界面的传输可能较快,随着 POE 浓度的增加,材料整体结晶度下降,无定形区增多,且 PP 和 POE 两相界面增多,电荷在无定形区和两相界面传输较快,在大量同极性电荷注入的情况下更易形成异极性电荷积累。

由图 6(e) 可知,在高场强下, w_{POE} 为 40% 复合材料在高场强下同极性电荷量增加,界面电场强度下降,载流子注入速率下降,因此电导电流降低,而 w_{POE} 分别为 50%、60% 的复合材料随场强增大,异极性电荷量增加,界面电场增大,注入电流和抽出电流均增大,电导电流增大。空间电荷积聚导致界面电场和材料内部电场强度增加,载流子数量和迁移率增大,使材料加速老化,最终导致击穿,与 2.2 节击穿场强数据一致。试验表明,添加不同比例 POE 的 PP/POE 复合材料中, w_{POE} 为 40% 复合材料具有更小的高电场电导率和空间电荷积累量。作为高压直流电缆运行时,电缆在长期运行以及高电压负载下,绝缘层温度可达 70 °C,故障情况下温度更高。在直流电场下,温度对电场分布和击穿电压影响很大,进一步研究了 w_{POE} 为 40% 复合材料在高温下的击穿场强和空间电荷特性,结合材料微观形貌、热转变特征以及陷阱特征,分析高温下 PP/POE 复合材料的绝缘特性和电荷输运特性。

2.5 高温直流下的绝缘性能

2.5.1 微观形貌分析

PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料微观形貌表征如图 7 所示。从图 7 可以看出,聚丙烯表面比较光滑平整, w_{POE} 为 40% 复合材料呈现典型的海岛结构,弹性体在聚丙烯基体中均匀分散,尺寸在微米级别。

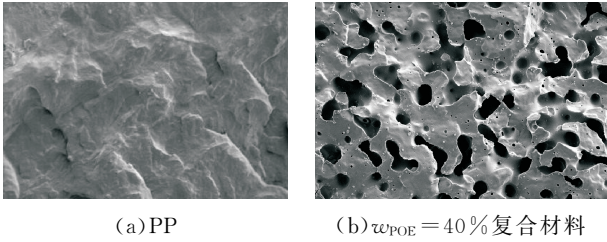


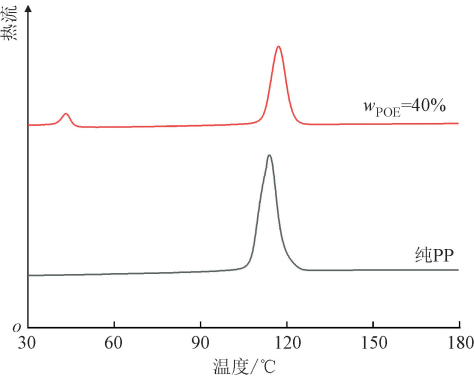
图 7 PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料微观形貌
Fig. 7 Microstructures of PP and w_{POE} = 40%

2.5.2 熔融结晶分析

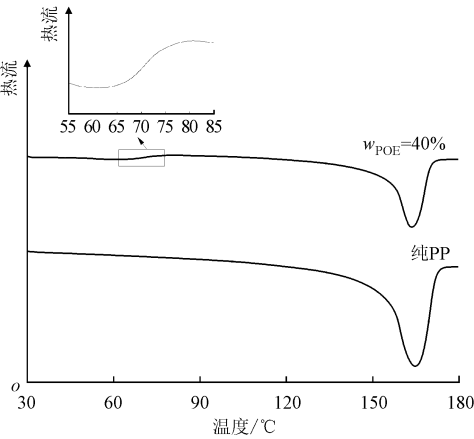
PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料结晶、熔融曲线如图 8 所示。聚合物结晶度 X_c 的计算式如下

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

式中: ΔH_{100} 为材料完全结晶时的熔融焓, 聚丙烯为 209 J/g。



(a) 结晶曲线



(b) 熔融曲线

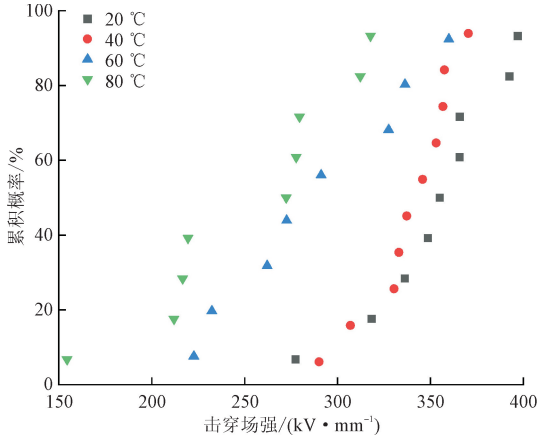
图 8 PP 和 w_{POE} 为 40% 结晶熔融过程曲线
Fig. 8 Crystallization and melting process curves of PP and w_{POE} = 40%

由图 8 可知: 纯 PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料的熔融焓, 纯 PP 的结晶度为 43.94%, w_{POE} 为 40% 复合材料的结晶度为 25.96%, 加入 POE 之后, 材料的结晶度下降了 40.92%, 说明 POE 的加入影响

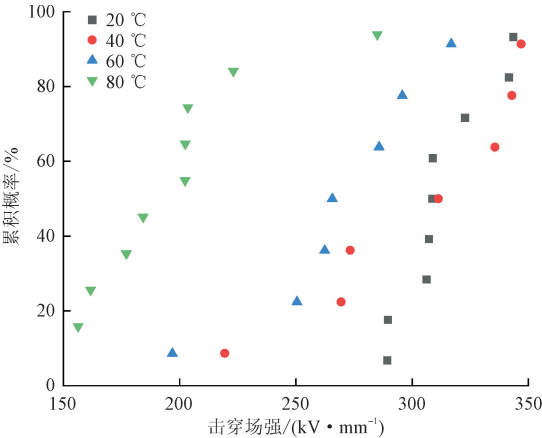
PP 材料的结晶状态; w_{POE} 为 40% 复合材料有两个结晶峰, 说明 POE 存在单独结晶过程, 温度大约为 43.3 °C; 在 80 °C 左右能看到有细小的熔融峰, 对应 POE 相的熔融过程, POE 相在 40~60 °C 之间发生软化, 分子链转变为无定形态, 无法有效阻断电荷传输; 结晶度下降导致产生更多的自由体积, 使电子在运动过程中积累更多动能, 电子与高分子链碰撞, 造成的损伤更剧烈, 大大减弱了材料的耐电击穿能力。

2.5.3 高温直流击穿场强

PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料直流击穿场强的威布尔分布如图 9 所示, 特征击穿场强变化如图 10 所示。由图 9 可知: PP 的威布尔分布形状参数均大于 6, 20、40 °C 下, 数据分散性很小; w_{POE} 为 40% 复合材料在 80 °C 下分散性较大。由图 10 可知: PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料特征击穿场强随温度升高均下降, 20~40 °C 之间下降幅度较小, 40 °C 以后场强下降明显; PP 在 80 °C 下场强下降到 271.7 kV/mm, 比 20 °C 时场强下降了 74.3%; w_{POE} 为 40% 复合材料在 80 °C 时场强下降到 208.6 kV/mm, 比 20 °C 时场强下降了 64.8%。

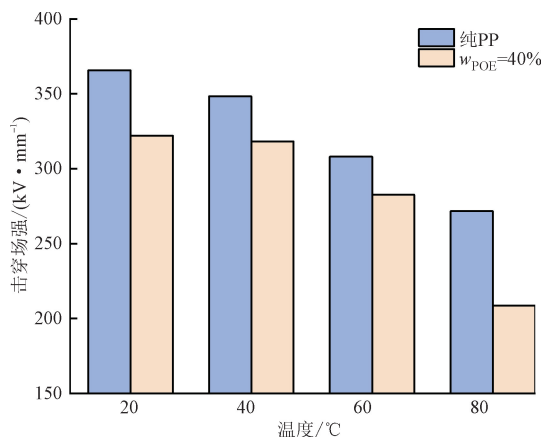


(a) PP 直流击穿场强威布尔分布



(b) w_{POE} 为 40% 直流击穿场强威布尔分布

图 9 PP 和 w_{POE} 为 40% 直流击穿场强威布尔分布
Fig. 9 Weibull distribution of DC breakdown field strength of PP and w_{POE} = 40%

图 10 PP 和 $w_{POE}=40\%$ 特征击穿场强Fig. 10 Characteristic breakdown field strength of PP and $w_{POE}=40\%$

w_{POE} 为 40% 复合材料在高温下击穿场强下降的主要原因可能是高温下 POE 软化熔融, 分子链无法有效阻挡电荷迁移, 导致电导电流增大, 更易导致材料击穿。POE 在 40~60 °C 之间熔融, 故 w_{POE} 为 40% 复合材料的击穿场强在 40 °C 以后下降显著。

2.5.4 高温空间电荷分布

高温下空间电荷试验温度为 40、60、80 °C, PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料高温空间电荷分布分别如图 11、图 12 所示。

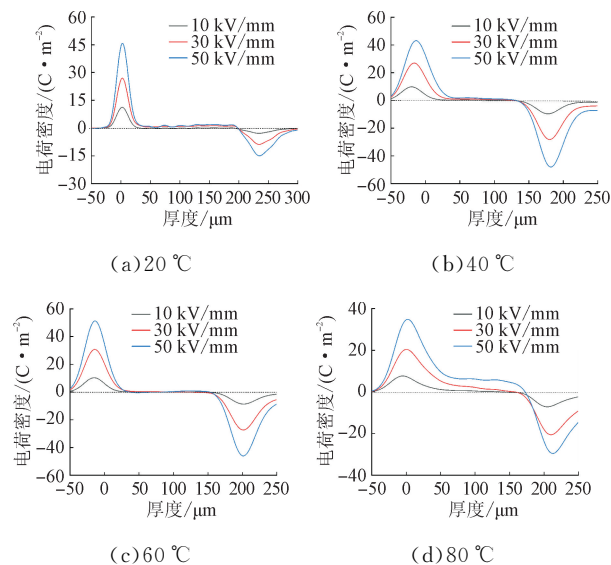
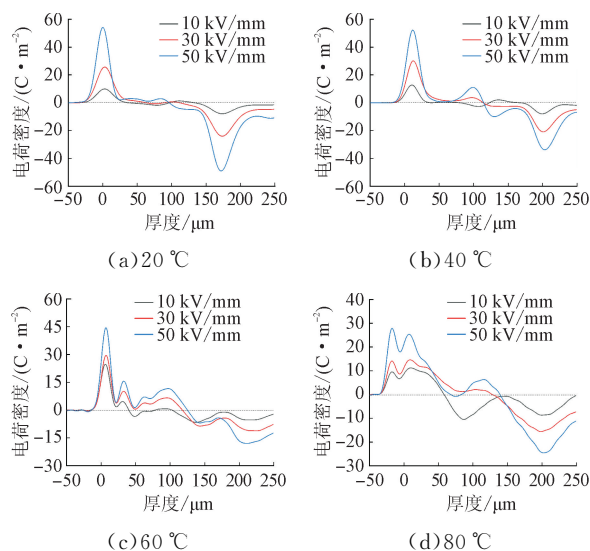


图 11 PP 高温空间电荷分布

Fig. 11 Space charge distribution of PP at high temperature

由图 11 可知: 20 °C 时 PP 内部几乎没有空间电荷积累, 在 40、60 °C 和场强为 30、50 kV/mm 时, 有少量的同极性电荷积聚, 可能来自于电极注入; 当温

度达到 80 °C 时, 同极性电荷积聚量随场强增大显著增加, 可能因为在外电场作用下, 电极向 PP 内部不断注入电子, 温度升高, 加快了电子运动, 阳极抽出的电子数增多, 在阳极附近留下大量的空穴形成了同极性电荷积聚。

图 12 $w_{POE}=40\%$ 高温空间电荷分布Fig. 12 Space charge distribution of $w_{POE}=40\%$ at high temperature

由图 12 可知: w_{POE} 为 40% 复合材料在 20 °C 和 10 kV/mm 时, 阳极附近积累少量负电荷, 随场强增大异性电荷量减少, 逐渐变为少量的同极性电荷; 40 °C 和场强为 10 kV/mm 时, 材料内部有少量异性电荷积聚, 当场强增加到 30、50 kV/mm 时, 仅在材料中间有一定量的同极性电荷分布; 在 60 °C、高场强下, 同极性电荷量大幅度增加; 80 °C、场强为 10 kV/mm 时, 阳极和阴极附近同极性电荷量剧增, 场强为 30、50 kV/mm 时, 阴极附近同极性电荷转变为负极性电荷, 且随场强增大, 电荷量增加, 正极性电荷注入速率逐渐大于负极性电荷注入速率。

w_{POE} 为 40% 复合材料空间电荷积聚量随温度升高显著增加可能和 POE 的熔点有关, POE 在 40~60 °C 之间熔融, POE 相转变为无定形态, 无法有效阻挡电荷输运; 其次, 温度升高加快了电子运动, 电荷的注入和抽出速率增大, 增加了载流子数量和迁移率, 形成大量同极性电荷注入和异性电荷积聚。

2.5.5 陷阱分布特性

PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料热刺激去极化电流随温度变化曲线如图 13 所示。

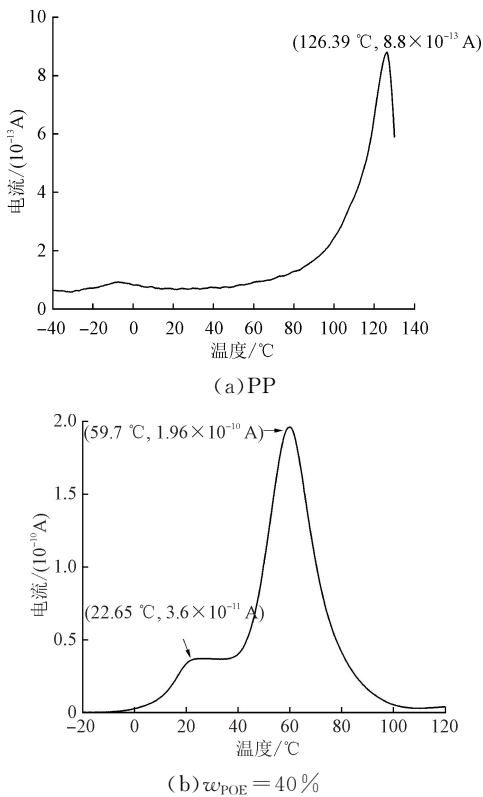


图 13 PP 和 $w_{\text{POE}}=40\%$ 热刺激去极化电流曲线
Fig. 13 Thermally stimulated depolarization current curves of PP and $w_{\text{POE}}=40\%$

由图 13 可知:PP 的陷阱峰值温度为 126.39 °C, 加入 POE 之后, w_{POE} 为 40% 复合材料的陷阱峰值温度下降至 59.7 °C, 并且在 22.65 °C 出现去极化电流小峰值, 对应的陷阱能级显著下降; PP 的去极化电流峰值约为 8.8×10^{-13} A, w_{POE} 为 40% 复合材料的峰值电流达到 1.96×10^{-10} A, 两者呈现显著差距; 在 120 °C 附近的去极化电流值与 PP 相近, 这显示 POE 加入 PP 后, 并没有改变原有的深陷阱能级, 而是在其基础上引入了更加大量的浅陷阱能级。这可能是由于 POE 中本身存在大量浅陷阱, 也有可能是在复合材料中, 两相界面相容性变差, 界面缺陷形成了大量浅陷阱。PP 的结晶温度为 117.07 °C, 该温度以上, PP 相结晶软化, 导致晶界被破坏, 因此在 126 °C 左右出现电流释放峰, 加入 POE 后, 复合材料中 POE 相熔融或者结晶温度显著低于 PP。POE 的结晶温度为 43.3 °C, 在 60 °C 时, 复合材料中 POE 相结晶软化甚至熔融, 导致 POE 中晶界形成的深陷阱被破坏, 无法捕获或者阻挡电荷输运, 从而在 TSDC 中 60 °C 左右形成电荷释放峰, 降低的深陷阱能级和陷阱密度使陷阱对电荷的捕获能力减弱, 导致材料载流子迁移率增加, 注入阈值场强下降。

因此, 在 PP/POE 复合材料中, 高温下空间电荷在 POE 相中迁移率剧增, 从而更加容易形成异性电荷。 w_{POE} 为 40% 复合材料空间电荷在 60 °C 下同极性电荷量大幅度增加, 这说明在此温度下, 材料内部陷阱分布促进了载流子的注入和迁移。

3 结 论

本文研究了添加不同含量 POE 的 PP/POE 复合材料的击穿场强、电导电流和空间电荷特性, 主要结论如下。

(1) 随着 POE 含量的增加, 弹性模量明显降低, 并且 w_{POE} 分别为 20%、30% 的复合材料断裂伸长率得到提升, 质量分数达到 40% 以上, 断裂伸长率和拉伸强度显著下降。这是因为当 POE 质量分数大于等于 40% 时, 两相材料相容性逐渐变差, 材料间缺陷增加, 导致局部应力集中, 同时材料整体结晶度下降, 分子链间相互作用力降低, 材料容易断裂。

(2) w_{POE} 分别 20%、30% 和 40% 的复合材料击穿场强相近, 均比 PP 低 15% 左右, w_{POE} 分别为 50%、60% 的复合材料击穿场强随 POE 含量的增加而快速下降。在低电场下, PP/POE 复合材料的电导率随 POE 含量的增加而增加。在高电场下, w_{POE} 为 40% 复合材料的电导率是所有复合材料中最低的, 可能是由于同极性电荷积聚降低了电极电场强度, 抑制了电导电流。

(3) w_{POE} 分别 20%、30% 和 40% 的复合材料空间电荷积累量小, w_{POE} 分别为 50%、60% 的复合材料异性电荷积累量大。这可能是由于 POE 结晶度低, 电荷注入和迁移速率较高以及 PP/POE 两相界面存在大量缺陷导致。高温下, PP 和 w_{POE} 为 40% 复合材料直流击穿场强随温度升高下降, 尤其 60 °C 以上, w_{POE} 为 40% 复合材料击穿场强下降明显。PP 在高温下空间电荷积聚量少, w_{POE} 为 40% 复合材料空间电荷积聚量在 60 °C 以上随温度升高增加显著。PP/POE 复合材料在高温下的空间电荷积聚和电导剧增可能是限制其绝缘性能的关键。

(4) POE 相在 40~60 °C 之间开始熔融, 并且 59.7 °C 是 w_{POE} 为 40% 复合材料的热刺激去极化电流峰值, 该温度下, POE 相结晶松动, 分子链运动加剧, 两相界面缺陷增加, 导致大量空间电荷积聚, 电场发生变化, 载流子数量增加, 导致材料容易劣化、击穿。

参考文献:

[1] ZHOU Yao, HU Jun, HE Jinliang. Space charge be-

- havior in polypropylene/polyolefin elastomer/MgO nanocomposites under temperature gradient [C]//2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2016: 599-602.
- [2] 王亚, 吕泽鹏, 吴锴, 等. 高压直流 XLPE 电缆研究现状 [J]. 绝缘材料, 2014, 47(1): 22-25.
WANG Ya, LÜ Zepeng, WU Kai, et al. Research status of HVDC XLPE cable [J]. Insulating Materials, 2014, 47(1): 22-25.
 - [3] ZHOU Yao, HU Jun, DANG Bin, et al. Effect of different nanoparticles on tuning electrical properties of polypropylene nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1380-1389.
 - [4] HUANG Xingyi, ZHANG Jun, JIANG Pingkai, et al. Material progress toward recyclable insulation of power cables: part 1 polyethylene-based thermoplastic materials; dedicated to the 80th birthday of professor Toshikatsu Tanaka [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2019, 35(5): 7-19.
 - [5] 邵满智, 万玉鑫, 牛越, 等. 电压稳定剂接枝改善聚丙烯基绝缘材料性能研究 [J]. 绝缘材料, 2022, 55(5): 35-41.
SHAO Manzhi, WAN Yuxin, NIU Yue, et al. Properties of polypropylene based insulating materials improved by grafting voltage stabilizer [J]. Insulating Materials, 2022, 55(5): 35-41.
 - [6] 闫伟涛, 党智敏, 徐海萍. 聚丙烯/聚偏氟乙烯共混复合材料的介电性能的研究 [J]. 绝缘材料, 2007, 40(3): 45-47.
YAN Weitao, DANG Zhimin, XU Haiping. Study on dielectric property of the PP/PVDF blending composites [J]. Insulating Materials, 2007, 40(3): 45-47.
 - [7] 彭倩, 吴广宁, 张星海, 等. 机械应力对聚丙烯薄膜局部放电性能的影响 [J]. 高电压技术, 2008, 34(6): 1261-1266.
PENG Qian, WU Guangning, ZHANG Xinghai, et al. Influence of mechanical stress on polypropylene film partial discharge [J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(6): 1261-1266.
 - [8] ZHENG Changji, YANG Jiaming, ZHAO Hong, et al. AC performance, physical and mechanical properties of polypropylene/polyolefin elastomers blends [C]//2018 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2018: 910-913.
 - [9] HOSIER I L, VAUGHAN A S, SWINGLER S G. An investigation of the potential of polypropylene and its blends for use in recyclable high voltage cable insulation systems [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11): 4058-4070.
 - [10] CHI Xiaohong, CHENG Lu, LIU Wenfeng, et al. Characterization of polypropylene modified by blending elastomer and nano-silica [J]. Materials, 2018, 11(8): 1321.
 - [11] 杜伯学, 侯兆豪, 徐航, 等. 高压直流电缆绝缘用聚丙烯及其纳米复合材料的研究进展 [J]. 高电压技术, 2017, 43(9): 2769-2780.
DU Boxue, HOU Zhaohao, XU Hang, et al. Research achievements in polypropylene and polypropylene/inorganic nanocomposites for HVDC cable insulation [J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2769-2780.
 - [12] 王帆, 刘小燕, 周玲, 等. 抗冲共聚聚丙烯的结构与性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(1): 58-62.
WANG Fan, LIU Xiaoyan, ZHOU Ling, et al. Structure and properties of IPC [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(1): 58-62.
 - [13] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料: 结构表征 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 71-76.
ZHOU Tonghui, RUAN Wenhong, WANG Yuelin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization: structure characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 71-76.
 - [14] 王鉴, 王绪文, 李安莲, 等. 聚丙烯化学改性方法 [J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(6): 55-59.
WANG Jian, WANG Xuwen, LI Anlian, et al. The way of chemical modification of polypropylene [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(6): 55-59.
 - [15] 石璞, 陈浪, 钟苗苗, 等. 高组分纳米碳酸钙填充聚丙烯及增韧机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 69-74.
SHI Pu, CHEN Lang, ZHONG Miaomiao, et al. Toughening mechanism of polypropylene with high components of nano-calcium carbonate [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(10): 69-74.
 - [16] DASARI A, YU Zhongzhen, MAI Y W. Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46(16): 5986-5991.
 - [17] 周梦思. 不同弹性体增韧聚丙烯的研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
 - [18] 欧阳本红, 黄凯文, 赵鹏, 等. 电力电缆聚丙烯材料

- 的研究进展 [J]. 绝缘材料, 2022, 55(8): 6-15.
- OUYANG Benhong, HUANG Kaiwen, ZHAO Peng, et al. Research progress of polypropylene materials for power cables [J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(8): 6-15.
- [19] 高猛. EPDM/PP 热塑性弹性体的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [20] HOSIER I L, REAUD S, VAUGHAN A S, et al. Morphology, thermal, mechanical and electrical properties of propylene-based materials for cable applications [C]//Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2008: 502-505.
- [21] HOSIER I L, COZZARINI L, VAUGHAN A S, et al. Propylene based systems for high voltage cable insulation applications [C]//Journal of Physics: Conference Series. Bristol, UK: IOP Publishing, 2009: 012015.
- [22] YAN Zhimin, YAN Hongda, LI Wenpeng, et al. Effect of blending modification on the mechanical and dielectric properties of polypropylene for environment-friendly cable insulation [C]//2022 IEEE/IAS Industrial and Commercial Power System Asia. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2022: 997-1001.
- [23] GREEN C D, VAUGHAN A S, STEVENS G C, 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(2): 639-648.
- [24] ZHA Junwei, WANG Ying, LI Weikang, et al. Electrical properties of polypropylene/styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/MgO nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(3): 1457-1464.
- [25] GAO Y, LI J, LI Y, et al. Effect of elastomer type on electrical and mechanical properties of polypropylene/elastomer blends [C]//2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2017: 574-577.
- [26] ZHOU Yao, HE Jinliang, HU Jun, et al. Evaluation of polypropylene/polyolefin elastomer blends for potential recyclable HVDC cable insulation applications [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(2): 673-681.

(编辑 赵炜)