

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.024

氧化锆对共混聚丙烯电缆绝缘料力学及电气性能的影响

张涛^{1,2}, 刘源禧¹, 张晋源¹, 智李^{1,2}, 王晓军³, 杜耀杰³

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002; 2. 三峡大学湖北省输电线路工程技术研究中心, 湖北宜昌 443002;

3. 湖北宝上电缆有限公司, 湖北宜昌 443002)

摘要: 纳米氧化锆(ZrO_2)因具备优异的力学性能、热稳定性和介电性能,被广泛应用于陶瓷工艺、航空航天部件和高频电容器等领域。为拓展 ZrO_2 在环保型电缆产品领域内的应用,以聚丙烯(PP)为基体、聚烯烃弹性体(POE)为增韧剂、硅烷偶联剂接枝改性后的 ZrO_2 为纳米填料,通过分步熔融共混,制备出 ZrO_2 /PP/POE 复合绝缘材料。通过改变 ZrO_2 的含量,研究其对复合材料微观形貌、热性能、力学性能、电气性能的影响。结果表明,经偶联剂接枝后纳米 ZrO_2 颗粒的团聚现象得到了明显改善,随着 ZrO_2 含量的增加,复合材料的结晶度有所提升,且不会对 PP 的晶体结构和熔融温度产生明显影响。相比于纯 PP 材料,共混 POE 后的 PP/POE 体系可实现断裂伸长率的显著增强,继续构建 ZrO_2 /PP/POE 三元体系提高了拉伸断裂强度,使得 PP 复合材料具有良好的力学性能。电学试验表明,复合材料的体积电阻率及交流击穿场强随 ZrO_2 含量的增加呈先增大后减小的趋势,而介电损耗因子则呈先减小后增大的趋势。当 ZrO_2 添加量为 1.5 份时, ZrO_2 /PP/POE 复合材料展示出最优的电气特性,其宽频域内的介电损耗因子小于 PP/POE 二元共混物;体积电阻率升至 $8.48 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$,交流击穿场强达到 114.6 kV/mm,均优于 PP/POE 材料。仿真计算表明,表面接枝处理后的 ZrO_2 能在复合材料内部形成深陷阱,捕获自由载流子,限制电荷的运动过程,从而达到电气性能的提升。本研究可为 PP 绝缘电缆的工程应用提供参考。

关键词: 纳米氧化锆;聚丙烯;聚烯烃弹性体;力学性能;电气性能;交流击穿场强

中图分类号: TQ325.1⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0189-09

Effects of zirconium oxide on mechanical and electrical properties of blended polypropylene cable insulation materials

ZHANG Tao^{1,2}, LIU Yuanxi¹, ZHANG Jinyuan¹, ZHI Li^{1,2}, WANG Xiaojun³, DU Yaojie³

(1. College of Electrical Engineering and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Hubei Transmission Line Engineering Research Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. Hubei Baoshang Cable Co., Ltd., Yichang 443002, China)

Abstract : Zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles are widely used in ceramic processes, aerospace components, and high-frequency capacitors due to their excellent mechanical toughness, thermal stability, and dielectric properties. In order to expand the application of ZrO_2 within the field of environmentally friendly cable products, ZrO_2 /polypropylene (PP)/polyolefin elastomer (POE) composite insulating materials were prepared by stepwise melt blending using PP as the matrix, POE as the toughening agent, and silane coupling agent graft-modified ZrO_2 as the nanofiller. By changing the content of ZrO_2 , the effects on the microscopic morphology, thermal properties, mechanical properties, and electrical properties of the composites were investigated. The results show that the agglomeration phenomenon of nano- ZrO_2 particles is significantly improved after grafting with coupling agent, and the crystallinity of the composites is improved with the increase of ZrO_2 content, and it does not significantly affect the crystal structure and melting temperature of PP. Compared with the pure PP material, the PP/POE system after blending POE can achieve a significant enhancement of elongation at break, and the continued construction of the ZrO_2 /PP/POE ternary system improves the tensile fracture strength, which results in the PP composites with good mechanical properties. Electrical tests indicate that with increasing

基金项目: 湖北省科技类技术开发项目(SDHZ20230508)

通信作者: 张涛, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高电压技术与电介质材料的研究

收稿日期: 2025-05-11

引用格式: 张涛, 刘源禧, 张晋源, 等. 氧化锆对共混聚丙烯电缆绝缘料力学及电气性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 189-197.

ZHANG Tao, LIU Yuanxi, ZHANG Jinyuan, et al. Effects of zirconium oxide on mechanical and electrical properties of blended polypropylene cable insulation materials[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 189-197.

ZrO₂ content, the volume resistivity and AC breakdown field strength of the composite material both exhibit a trend of first increasing and then decreasing, while the dielectric loss shows a trend of first decreasing and then increasing. When the ZrO₂ content is 1.5 phr, the composite exhibits the most excellent electrical properties, and its dielectric loss in the wide frequency domain is smaller than that of the PP/POE binary blend; the volume resistivity rises to $8.48 \times 10^{16} \Omega \cdot m$, and the AC breakdown field strength reaches 114.6 kV/mm, which are all better than that of the PP/POE material. Simulation calculations show that the surface grafting treatment of ZrO₂ can form deep traps inside the composite material to capture free carriers and limit the motion process of charge, thus achieving the improvement of electrical properties. The work in this paper can provide a reference for the engineering application of polypropylene insulated cables.

Keywords : nano-ZrO₂ ; polypropylene ; polyolefin elastomer ; mechanical property ; electrical property ; AC breakdown strength

电缆的研发与生产中最为关键的问题是电缆绝缘材料的研发。目前,交联聚乙烯(XLPE)作为电缆主绝缘材料得到了广泛的应用^[1-2],但其属于热固性材料,在电缆退出运行后难以回收利用,不能满足当今绿色经济发展的要求。而聚丙烯(PP)作为一种热塑性材料,其生产过程无须交联工艺且具有熔融再利用的特性。此外,PP还具有更强的热稳定性与绝缘性能,已逐步实现在电力电缆绝缘领域内的工程应用^[3-4]。

尽管PP相较XLPE的环保性能更优,但纯PP刚性强、韧性差、低温脆断性大,难以满足电缆绝缘材料的力学性能要求,需要对其进行增韧改性。在工业领域,通常采用热塑性弹性体与PP熔融共混的物理改性方法,其中聚烯烃弹性体(POE)因具有链状结构与PP相近、易加工、耐老化等特性得到广泛应用^[5-6]。然而,POE与PP基体之间的界面相容性往往会降低共混体系的电学性能,不仅会造成电场畸变,还可能诱发局部放电现象,因此,如何实现PP力学与电气性能协同提升是目前研究的重难点。

近年来,为了进一步提高PP的电气性能,研究人员将SiO₂、MgO、TiO₂、ZrO₂等纳米颗粒掺杂在PP基体中进行改性^[7-8],相关实验与仿真表明,优化纳米掺杂含量、改进制备工艺方法可以有效提升PP复合材料的电气性能^[9]。其中,ZrO₂具有粒径小、熔点高、介电性能优异等特性,是改性PP电缆绝缘的理想材料。当ZrO₂充分分散于PP基体中,能够优化电场梯度,降低介电损耗;同时凭借自身高熔点特性提升复合材料在高温工况下的稳定性,进而有效延长电缆服役寿命。针对纳米ZrO₂提升绝缘材料性能的问题,国内外学者进行了大量研究。李亚莎等^[10]借助分子动力学模拟方法研究了ZrO₂改性PP热力学性能,计算发现不同ZrO₂/PP体系的内聚能密度与溶解度系数相近,从理论层面表明ZrO₂与PP

的相容性较好。国江等^[11]通过乳液包覆法改性ZrO₂ (g-ZrO₂),制备了PP/g-ZrO₂复合材料,改性后的g-ZrO₂分散性明显提升,当复合材料中g-ZrO₂质量分数为30%时,热稳定性与力学性能最佳。Cheng等^[12]通过熔融共混法制成PP/马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)/ZrO₂三元复合体系,通过正交实验发现,PP-g-MAH的极性基团能够提升介电常数,ZrO₂的引入优化了陷阱结构,实现了复合体系击穿场强的提升并保持低损耗。

已有文献表明,在单一填料改性的PP中掺入第二相填料,可以实现双填料的协同作用,借助复配改性提升材料多性能指标已成为电缆绝缘领域的研究热点^[13-14]。POE与ZrO₂对PP的改性分别在力学与电气性能方面展现出应用潜力,同时使用二者对PP进行共混改性,有望赋予PP更为优异的综合性能。基于此,笔者首先选用硅烷偶联剂KH570对纳米ZrO₂表面接枝改性,以抑制其团聚现象的出现。然后,将弹性体共混和纳米掺杂两种改性方法相结合,通过分步混炼加入改性后的ZrO₂,使ZrO₂均匀分布在PP/POE中,构建ZrO₂/PP/POE三元复合材料。分析ZrO₂掺杂量对PP复合材料热稳定性、力学性能及电气性能的影响,并对微观结构与宏观电学参数之间的关系进行了探讨,研究结果对促进ZrO₂在PP基电缆绝缘材料中的应用具有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

等规聚丙烯(iPP):密度为0.905 g/cm³,熔体流动速率(MFR)为2.3 g/10 min,中国扬子石化有限公司;

POE:DF810,密度为0.87 g/cm³,MFR为1.0 g/10 min,美国陶氏公司;

纳米ZrO₂:粒径50~100 nm,上海中冶新材料有限公司;

硅烷偶联剂KH-570:化学纯,美国联碳公司;
环己烷溶液:化学纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双辊塑炼机:XK160-320,江都振邦试验机械厂;
平板硫化仪:XLB-D,青岛格瑞斯特机械有限公司;

真空干燥箱:KY-80B,上海凯晏检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):蔡司 G360,德国卡尔蔡司公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iZ10,赛默飞世尔科技公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)仪:STA449,德国耐驰公司;
万能拉力试验机:DLD-300KN,江都振邦试验机械厂;

介质谱分析仪:IDAX-300,美国 Megger公司;
高阻表:Keithley 6517B,泰克科技(中国)有限公司;

电压击穿试验仪:三峡大学自研。

1.3 试样制备

1.3.1 纳米 ZrO_2 的表面处理

配置浓度为10%的KH570溶液,称取10 g干燥后的 ZrO_2 粉末倒入100 mL的KH570溶液内,于常温下超声分散2 h。将分散后的液体转移至磁力搅拌装置,在60 °C条件下持续搅拌反应4 h。待上述溶液冷却至室温后过滤洗涤,并置于真空干燥箱内干燥12 h。最终获得表面接枝KH570的 ZrO_2 颗粒,经研磨过筛后密封保存。

1.3.2 PP复合材料制备

根据研究人员对POE增韧PP配比的研究^[15-17],先将iPP和POE以60:40的质量比置于双辊塑炼机内,于167 °C,45 r/min条件下熔融共混3 min得到二元共混物PP/POE。在此基础上,引入经KH570表面处理后的纳米 ZrO_2 颗粒作为功能填料,通过分步混炼将不同质量份的 ZrO_2 均匀分散于PP/POE中继续共混5 min,制得 ZrO_2 /PP/POE三元复合材料。同时制备纯PP作为对比试样。

利用平板硫化仪对其压片成型,硫化仪温度设定为200 °C,升压过程分三次进行,每次均从5 MPa

提升至15 MPa,升压结束后保压降温至90 °C,取片供性能测试使用。不同三元复合材料所对应的简称与配比见表1。

表1 ZrO_2 /PP/POE三元复合材料的简称与配比

Tab. 1 Abbreviations and compositions of ZrO_2 /PP/POE ternary composites

Samples	iPP content/phr	POE content/phr	ZrO_2 content/phr
P ₆₀	60	40	0
P ₆₀ -Z _{0.5}	60	40	0.5
P ₆₀ -Z _{1.0}	60	40	1.0
P ₆₀ -Z _{1.5}	60	40	1.5
P ₆₀ -Z _{2.0}	60	40	2.0

1.4 测试与表征

(1) SEM测试:采用SEM对所得试样进行微观形貌观测,观测前先将试样放置在液氮环境下脆断,然后使用环己烷溶液刻蚀掉脆断试样表面的聚合物,刻蚀温度30 °C,刻蚀时间4 h。

(2) FTIR测试:采用FTIR仪对改性前后的纳米 ZrO_2 进行扫描,波数范围为400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为16次。

(3) XRD测试:采用XRD仪分析复合材料中PP的晶体结构。测试范围为 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速度为5°/min。

(4) DSC测试:采用DSC仪分析试样的熔融-结晶过程。测试时,先升温至190 °C并保持5 min以消除热历史,而后以10 °C/min的冷却速率降温至20 °C记录结晶过程,之后再次以10 °C/min的升温速率升温至190 °C测定试样的熔融特性并计算结晶度。

(5)拉伸性能测试:采用冲芯机处理不同 ZrO_2 掺杂浓度的试样,获得哑铃型样片,用于拉伸测试。按GB/T 1040.3-2006进行测试,测试过程中,拉伸速率设定为25 mm/min,记录样片断裂时的拉伸强度和断裂伸长率作为力学性能参数。

(6)介电性能测试:采用介质谱分析仪测试试样的介电性能。试样为半径65 mm的圆形薄片,厚度1 mm,测试频率范围 $10^{-3}\sim 10^3$ Hz,设置输出交流电压值为140 V。

(7)体积电阻率测试:采用三电极装置与高阻表对不同试样的体积电阻率进行测量。为消除环境对测试结果的影响,在测试前将试样置于干燥箱内4 h并用酒精擦拭其表面。测试电场强度为10 kV/mm,每种试样测试5次取平均值作为该试样的体积电阻率。

(8)交流击穿测试:采用直径为25 mm的球形电极测试试样在25℃下的交流击穿场强,试样厚度0.2 mm,升压速率设置为0.5 kV/s,测试过程中试样与球电极均浸入变压器油中。每组试样测得15个有效数据,通过Weibull分布拟合提取本征击穿场强并计算标准差。

2 结果与讨论

2.1 纳米ZrO₂接枝效果分析

图1为接枝前后纳米ZrO₂的FTIR谱图。分析表明,1 705,1 665 cm⁻¹和1 145 cm⁻¹处的特征峰分别属于偶联剂分子中C=O键的伸缩振动、C=C双键的骨架振动以及Si—O键的对称伸缩振动。在3 430 cm⁻¹附近出现的宽幅吸收峰对应于表面羟基的O—H伸缩振动,经偶联剂改性后该峰强度显著降低。这一现象表明,纳米ZrO₂颗粒表面的羟基基团与偶联剂分子间发生了化学键合作用,由此认为KH-570已通过脱羟基反应成功接枝至纳米ZrO₂颗粒表面。

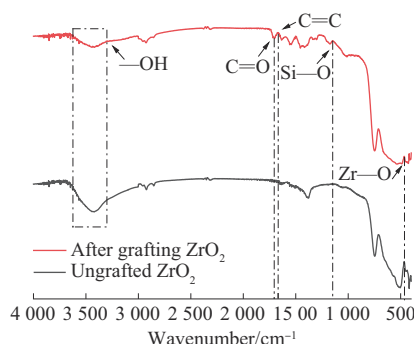


图1 纳米ZrO₂接枝前后的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra before and after grafting of ZrO₂ nanoparticles

2.2 XRD分析

为探究ZrO₂颗粒含量对PP晶型结构的影响规律,采用XRD技术对各个样品进行结晶结构表征,如图2所示。由图2可见,所有样品的XRD谱图均

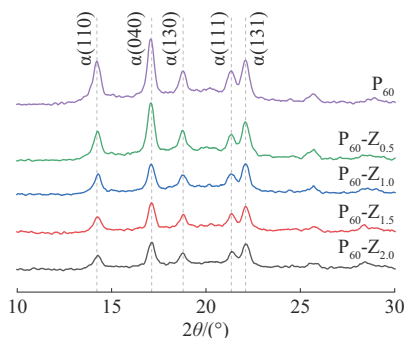


图2 样品的XRD曲线

Fig. 2 XRD curves of samples

清晰显示出PP的α型晶体结构特征,对应(110), (040), (130), (111)及(131)晶面的衍射峰分别稳定出现在14.22°, 17.10°, 18.78°, 21.30°和22.11°衍射角位置,未检测到β晶型(16.1°附近)和γ晶型(20.1°附近)的特征峰。需要注意的是,随着ZrO₂填充含量从0份增加至2.0份,各特征峰均未发生明显偏移,半峰宽也保持相对稳定,表明ZrO₂颗粒的加入并没有改变PP/POE体系的晶格参数及晶面结构。

2.3 DSC分析

复合材料的熔融曲线和结晶曲线分别如图3和图4所示。 T_c 为所测样品的结晶温度, T_m 为所测样品的熔融温度,复合材料的结晶度用 X_c 表示, X_c 的计算公式见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f \omega} \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为熔融过程中吸收的热焓,单位J/g; ω 为复合材料中PP的质量分数; ΔH_f 为结晶度为100%时PP的熔融焓,为209 J/g^[18]; X_c 为结晶度,单位%。

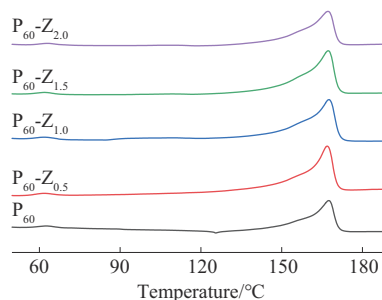


图3 样品的熔融曲线

Fig. 3 Melting curves of samples

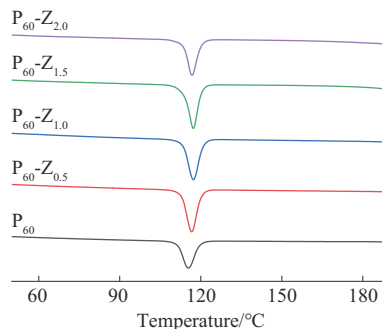


图4 样品的结晶曲线

Fig. 4 Crystallization curves of samples

不同样品的结晶温度、熔融温度以及结晶度见表2。由表2可以看出,ZrO₂纳米颗粒的引入不会影响PP/POE复合材料的熔融温度,ZrO₂/PP/POE三元复合材料仍能保证PP电缆在高温状态下的运行。同时,材料的结晶温度和结晶度随着ZrO₂含量的增

表2 样品的热学参数

Tab. 2 Thermal parameters of samples

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
P ₆₀	167.50	115.39	47.10	37.56
P ₆₀ -Z _{0.5}	167.98	116.77	51.50	41.07
P ₆₀ -Z _{1.0}	167.66	117.43	55.47	44.23
P ₆₀ -Z _{1.5}	167.32	117.27	57.41	45.78
P ₆₀ -Z _{2.0}	167.17	116.75	49.08	39.14

加先增大再减小,当ZrO₂的掺杂量超过1.5份这一阈值后,这两项热学参数均出现下降。PP材料作为半晶体聚合物,其结晶过程受到均相成核和异相成核双重机制调控。引入纳米ZrO₂颗粒后,其表面活性效应能够降低成核势垒,细化晶粒尺寸,加速均相成核进程;同时,高表面能的ZrO₂颗粒可作为异相成核位点,通过界面效应促进了结晶初期的晶核形成^[19],从而导致结晶度的提高。然而,随着ZrO₂含量的继续增加,其空间阻隔效应开始显现,这种效应阻碍了PP链段的扩散与重排,抑制了晶体的有序堆砌,使得结晶度降低。

2.4 微观形貌分析

图5为PP复合材料脆断面的SEM图像。观察图5a可知,PP/POE材料呈现出以PP为“海”相,POE为“岛”相的“海-岛”状结构分布。图5b至图5e显示的是掺杂纳米ZrO₂的样品断面图,发现纳米颗粒呈微小点状均匀分布在PP/POE共混物中,且未对弹性的分散性产生干扰。

图5f与图5g为接枝前后ZrO₂在PP中的微观分布。可以看出,未进行表面接枝改性的ZrO₂颗粒出现了团聚现象,而改性后颗粒的团聚现象得到明显缓解,粒径集中在30~50 nm区间内。因此,采用本实验的制备方法,在控制ZrO₂低添加量的条件下,可以得到纳米颗粒分散较为均匀的ZrO₂/PP/POE复合材料。

2.5 拉伸性能分析

图6和表3为不同样品的应力-应变曲线与力学性能。由图6可知,纯PP在经过屈服点以及应变软化阶段后发生断裂,符合典型的断裂曲线^[20];共混POE后,可以实现断裂伸长率的显著提升,拉伸断裂强度虽然有所下降,但仍保持在较高水平。引入不同含量的ZrO₂后,断裂伸长率进一步优化提升,同时拉伸断裂强度增加到与PP接近的水平,能够满足电缆绝缘力学性能的需求。

纯PP刚性突出但柔韧性不足,受外力作用时晶界面易产生微小裂纹,并迅速发展为宏观裂纹直

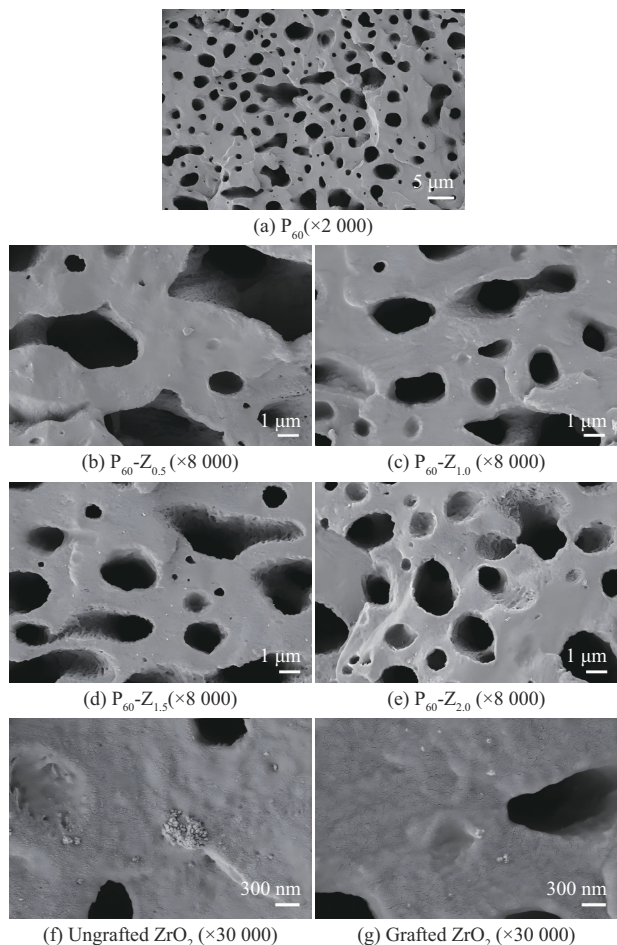


图5 不同样品脆断面的SEM图像

Fig. 5 SEM images of brittle fracture surfaces of different samples

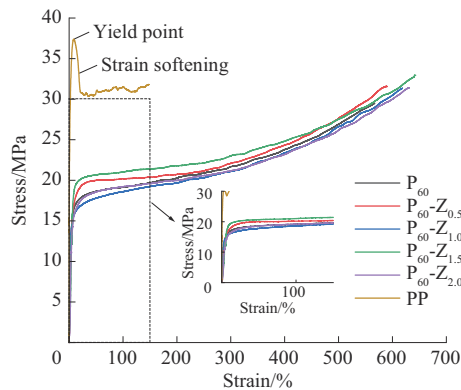


图6 样品的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of samples

表3 样品的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of samples

Samples	Elongation at break/%	Tensile fracture strength/MPa
PP	148.19±40.8	31.80±2.7
P ₆₀	569.18±22.7	29.51±2.5
P ₆₀ -Z _{0.5}	590.01±24.2	31.53±5.2
P ₆₀ -Z _{1.0}	618.54±44.6	31.33±4.2
P ₆₀ -Z _{1.5}	641.13±50.3	32.94±3.8
P ₆₀ -Z _{2.0}	631.53±17.2	31.40±2.3

至断裂。SEM表征结果发现,随着POE的加入,大量岛相区域能够作为集中应力点,通过诱发银纹或剪切带的方式阻碍裂纹扩展,从而达到增韧PP的效果^[21]。当ZrO₂加入PP/POE时,复合材料结晶度提升,作为物理交联点的结晶相数量增加,拉伸应力得以提高。同时ZrO₂能够诱导PP非均相成核,缩短结晶周期,促进PP大分子链定向有序排列,进而达到力学性能效果的改善。

2.6 体积电阻率分析

图7为不同样品体积电阻率的测试结果,可以看出样品的体积电阻率随着ZrO₂含量的增加呈现先上升后下降的趋势。PP/POE体系的体积电阻率为 $6.23 \times 10^{15} \Omega \cdot m$,经过0.5, 1.0, 1.5, 2.0份纳米ZrO₂掺杂后,复合材料的体积电阻率依次为 4.93×10^{16} , 7.35×10^{16} , 8.48×10^{16} , $5.42 \times 10^{16} \Omega \cdot m$,较未掺杂时提升约1个数量级。原因在于纳米ZrO₂与PP基体之间的界面作用会在导电路径中产生绝缘阻隔层,使得载流子在迁移过程中需多次穿越高势能界面结构,有效降低了电导电流,提高了复合材料的电阻率。

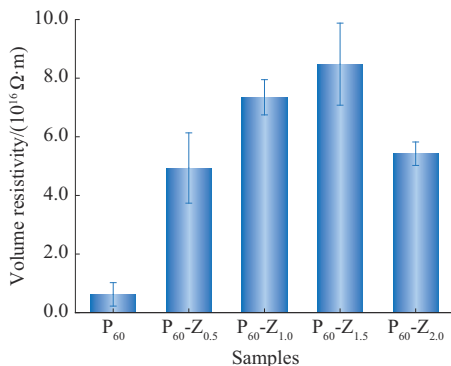
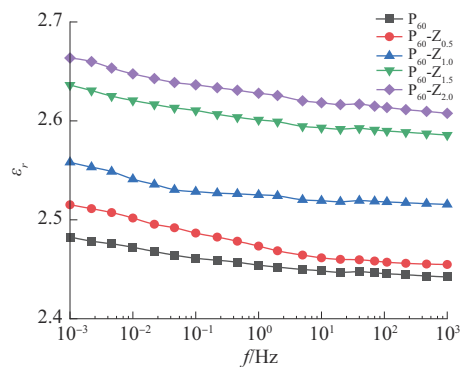


图7 样品的体积电阻率

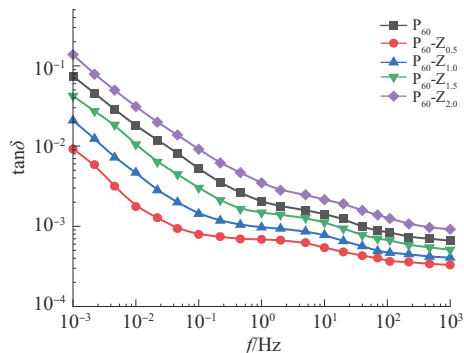
Fig. 7 Volume resistivity of samples

2.7 介电性能分析

图8a为不同样品的相对介电常数(ϵ_r)曲线。如图8a所示,复合材料的 ϵ_r 随着ZrO₂的掺杂而增大,且与ZrO₂掺杂量成正比。在工频 f 为50 Hz时, ϵ_r 由P₆₀的2.45增加至P₆₀-Z_{2.0}的2.62,数值稍高于文献^[22]中PP电缆用绝缘料的要求。分析认为,POE中乙烯链段相较于PP中丙烯链段活动性更强,POE的加入能够降低PP分子链间的相互作用力,从而增强PP分子链的运动能力,缩短松弛过程的特征时间。由于聚合物的 ϵ_r 往往与松弛过程中的极化响应特性相关,因此,PP/POE共混材料的 ϵ_r 偏高。同时,复合材料的 ϵ_r 也受到ZrO₂自身高介电常数的影响,ZrO₂



(a) Relative dielectric constant (ϵ_r) of samples



(b) Dielectric loss factor ($\tan\delta$) of samples

图8 样品在不同工频(f)下的介电性能

Fig. 8 Dielectric properties of samples at different power frequency (f)

与PP大分子链之间的介电常数失配效应增加了材料内部的界面极化,使得样品的介电常数再次上升^[23]。上述结果亦说明,ZrO₂掺杂PP电缆绝缘料的介电常数仍存在优化空间。

图8b为不同样品介电损耗因子($\tan\delta$)曲线。测试结果表明,适量ZrO₂的引入能够抑制复合材料的介电损耗。DSC分析表明,ZrO₂有效提升了PP的结晶度,晶区比例的增加抑制了非晶区偶极子的极化弛豫过程,从而降低弛豫损耗对 $\tan\delta$ 的贡献。体积电阻率测试显示,ZrO₂的加入使得复合材料体积电阻率大幅提升。根据电导率与电阻率的反比关系,电阻率升高直接导致电导率的下降,进而削弱电导损耗的强度。这种协同作用通过优化晶区结构减少极化损耗,通过高电阻率抑制电导损耗,共同实现复合材料 $\tan\delta$ 的降低。

2.8 交流击穿场强

击穿场强是评价PP绝缘材料电气性能的关键指标,采用Weibull分布模型对所测数据进行分析,得到各样品的特征交流击穿场强。Weibull分布模型见式(2)。

$$P(E) = 1 - e^{-(E/E_0)^\beta} \quad (2)$$

式中: P 为样品累计失效率; E 为实际测试所得

击穿场强; E_0 为特征击穿场强,对应累积击穿概率为63.2%时的击穿场强; E 为实验所得击穿场强值; β 为形状参数,表示击穿数据的分散性。

各个样品于室温下交流击穿场强的Weibull拟合图如图9所示,取63.2%概率处击穿场强作为样品的交流击穿场强,数据见表4。可以得知,PP/POE材料的击穿场强较纯PP更低,而随着 ZrO_2 的加入, ZrO_2 /PP/POE复合体系短时交流耐受能力开始优于纯PP。当 ZrO_2 含量为1.5份时,复合材料的击穿场强达到最高,为114.6 kV/mm,与纯PP击穿场强91.4 kV/mm相比升高幅度为25.4%。这一现象表明, ZrO_2 颗粒的引入能够在PP基体内提供深陷阱位点,一部分由外施电场注入的载流子被深陷阱捕获,入陷的载流子难以脱陷,使得载流子浓度减少,从而提高了复合材料的击穿场强。但当 ZrO_2 的含量增至2.0份时,击穿场强出现一定程度的降低,这是因为纳米含量增多引发了部分团聚现象,容易形成局部物理缺陷和空间电荷堆积,造成局部电场的畸变^[24]。

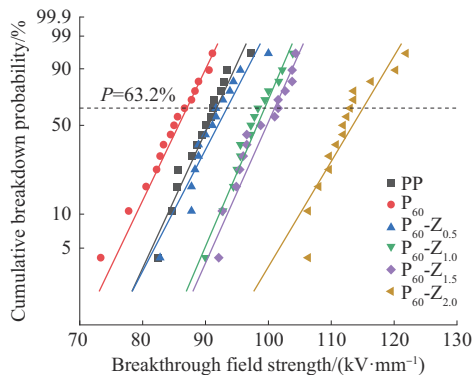


图9 不同样品的交流击穿场强Weibull分布图

Fig. 9 Weibull distribution of AC breakdown field strength of samples

表4 样品的Weibull参数

Tab. 4 Weibull parameters of samples

Samples	AC breakdown field strength/(kV·mm ⁻¹)	Shape factor
PP	91.4	25.2
P ₆₀	86.6	22.9
P ₆₀ -Zr _{0.5}	92.9	22.7
P ₆₀ -Zr _{1.0}	99.1	29.6
P ₆₀ -Zr _{1.5}	114.6	24.4
P ₆₀ -Zr _{2.0}	100.7	28.9

2.9 ZrO_2 改性PP/POE共混物电气性能的作用机理

2.9.1 静电势分布与能带结构

通过2.6节和2.8节测试得到了体积电阻率与击穿场强的变化规律,掺杂 ZrO_2 后,体积电阻率与击穿场强均呈现先增高后降低的趋势。为了理解实验结果,研究 ZrO_2 掺杂对载流子迁移行为的影

响,使用Materials Studio软件中Dmol3模块建立PP,POE和接枝 ZrO_2 (kh- ZrO_2 ,下同)的分子模型,计算不同分子的静电势结构,如图10所示。由静电势等值面可见,PP与POE因化学结构简单且具有较高的相似性,其分子静电势分布较为接近;而kh- ZrO_2 所含极性基团略多,静电势分布呈现局部特性,笼型骨架周围分布着深红色高正电势区域,氧原子位点处则出现深蓝色强负电势区域。具有强正和负电势的区域可用作深陷阱,吸引和捕获载流子,从而改善电学性能。

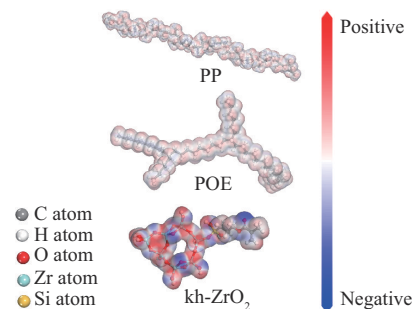


图10 不同分子的静电势分布

Fig. 10 Electrostatic potential distribution of different molecules

进一步研究极性基团对载流子捕获机制的影响,基于密度泛函理论(DFT)对三种分子的能带结构开展计算,结果如图11所示。从图11可以发现,PP与POE的最低未占据轨道能级(LUMO)为1.04 eV与1.50 eV,而kh- ZrO_2 的LUMO为-2.51 eV,可以认为kh- ZrO_2 的引入在材料内部建立了低势阱区,从阴极发射的电子更偏好于保留在kh- ZrO_2 周围。相应地,计算可得PP,POE和kh- ZrO_2 的禁带宽度分别为7.63,7.98 eV和3.61 eV。相比于PP和POE,kh- ZrO_2 禁带更窄,具有更丰富的束缚态充当载流子捕获位点^[25],通过库伦力将载流子束缚在特定位置,

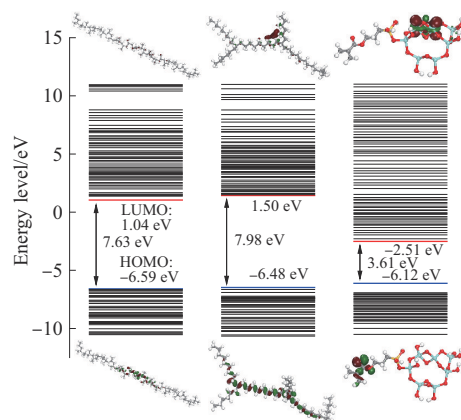


图11 不同分子的能带结构

Fig. 11 Energy band structure of different molecules

抑制其自由迁移,减少电荷运动对PP分子链的破坏作用。然而,由于kh-ZrO₂禁带宽度远低于PP,POE,随着掺杂比例的增加,外部强电场作用将诱导价带束缚的电子跃迁至导带,引发材料内部载流子浓度增加,这会对绝缘性能造成不利影响。

2.9.2 不同ZrO₂含量时的电荷载流子运输规律

仿真分析了ZrO₂对载流子的捕获机理,另一方面,不同ZrO₂含量对复合材料中电荷载流子的运输规律值得深入探讨。纳米颗粒具有较大的比表面积,掺入聚合物基体后与其发生相互作用,在界面处形成由键合区与过渡区组成的界面区^[26-27]。界面区的存在改变了陷阱深度和密度,起到散射电荷载流子的作用,有助于提高材料的击穿特性。当纳米颗粒填充量较低时,如填充1.0份含量的ZrO₂,即可在PP/POE共混物中形成大量较为分散的界面区,此时界面区域对载流子产生强束缚作用,引入大量深陷阱,使得ZrO₂/PP/POE复合材料的电阻率提高,击穿场强上升。当纳米颗粒填充量进一步提高到2.0份时,相邻颗粒之间的距离缩短,一些过渡区彼此交叠,将在交叠区处形成连续的导电路径网络,如图12所示。在外施电场的作用下,载流子更容易通过这些新增导电路径进行传输,表现为电阻率下降、击穿场强降低。

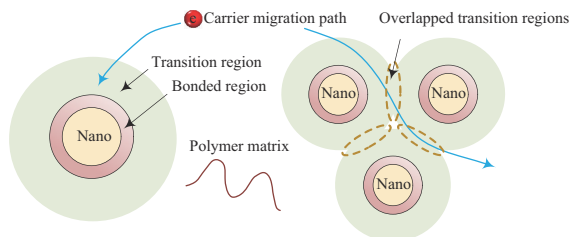


图12 载流子在不同界面的迁移示意图

Fig. 12 Schematic diagram of carrier migration at different interfaces

3 结论

通过熔融共混制备了不同含量的ZrO₂/PP/POE三元复合材料,研究不同纳米ZrO₂含量对PP的改性效果。测试复合材料的热性能、拉伸性能、电气绝缘性能,并进行了分子模拟。通过研究得出以下结论。

(1) FTIR和SEM的结果表明,经硅烷偶联剂接枝后的纳米ZrO₂颗粒团聚现象得到了有效改善,纳米颗粒的粒径控制在30~50 nm。XRD和DSC分析显示,ZrO₂的引入未对PP/POE晶形产生改变,复合材料保证了PP自身的高熔点,能够满足电缆运行对温度的要求。

(2)力学性能方面,对比了纯PP,PP/POE,ZrO₂/

PP/POE三种体系的断裂伸长率与拉伸强度。相较于纯PP,PP/POE的断裂伸长率大幅提升,另外,适量ZrO₂的引入提高了PP/POE结晶度,缩短了结晶周期,使得ZrO₂/PP/POE的拉伸断裂强度得到增加。

(3)电气性能方面,适量ZrO₂的引入能够抑制复合材料的介电损耗,同时界面极化的增强提高了复合材料相对介电常数;体积电阻率与交流击穿场强随ZrO₂含量的增加呈先升高后降低的趋势。当ZrO₂的掺杂量为1.5份时,二者达到最大,分别为 $8.48 \times 10^{16} \Omega \cdot m$ 和114.6 kV/mm。

(4)采用分子模拟与电介质理论模型探讨ZrO₂含量对载流子的捕获机制与运输规律,结合宏观实验,发现P₆₀-Z_{1.5}样品表现出最优异的综合性能,为协同提升PP力学与电学性能提供了新思路。

参考文献

- [1] 杜伯学,韩晨磊,李进,等.高压直流电缆聚乙烯绝缘材料研究现状[J].电工技术学报,2019,34(1):179-191.
DU Boxue, HAN Chenlei, LI Jin, et al. Research status of polyethylene insulation for high voltage direct current cables[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(1):179-191.
- [2] 王海田,雷宪章,周明瑜,等.基于国产基料的交联聚乙烯高压直流电缆绝缘材料电性能研究[J].中国电机工程学报,2019,39(13):3 980-3 989.
WANG Haitian, LEI Xianzhang, ZHOU Mingyu, et al. Research on electrical performances of HVDC cross-linked polyethylene cable using Chinese base material[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(13):3 980-3 989.
- [3] 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):1 243-1 252.
HU Shixun, ZHANG Yaru, SHAO Qing, 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):1 243-1 252.
- [4] 高鹏,赵傲,王钟颖,等.聚丙烯材料在电力电缆应用中的研究进展[J].绝缘材料,2023,56(8):1-10.
GAO Peng, ZHAO Jing, WANG Zhongying, et al. Research progress of polypropylene materials in application of power cables[J]. Insulating Materials, 2023, 56(8):1-10.
- [5] 李雪莲,薛叙明,付永胜.热塑性弹性体增韧PP研究进展[J].工程塑料应用,2017,45(7):139-143, 148.
LI Xuelian, XUE Xuming, FU Yongsheng. Research progress of PP toughened by thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):139-143, 148.
- [6] 蒋毅恺,徐曼,王若霏,等.电缆绝缘用聚丙烯/弹性体复合材料的高温介电性能[J].电工技术学报,2024,39(1):99-109.
JIANG Yikai, XU Man, WANG Ruofei, et al. High temperature dielectric properties of polypropylene and elastomer blends for cable insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,

- 2024,39(1):99–109.
- [7] ZHOU Y, HU J, DANG B, et al. Effect of different nanoparticles on tuning electrical properties of polypropylene nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3):1 380–1 389.
- [8] MAGERRAMOV A M, RAMAZANOV M A, HAJIYEVA F V, et al. Investigation of structure and electrophysical properties of nanocomposite materials on the basis of zirconium dioxide in isotactic polypropylene matrix[J]. Journal of Ovonic Research, 2013, 9(5): 133–141.
- [9] 郭文娇,李娟,李莹.纳米复合对聚丙烯高压直流电缆电气性能影响的研究进展[J].中国塑料,2023,37(12):135–142.
GUO Wenjiao, LI Juan, LI Ying. Research progress on electric property of polypropylene nanocomposites for HVDC cables insulation material[J]. China Plastics, 2023, 37(12):135–142.
- [10] 李亚莎,吴雕,王福达,等.纳米 ZrO_2 改性聚丙烯热力学性能分子动力学模拟[J].材料导报,2025,39(14):1–13.
LI Yasha, WU Diao, WANG Fuda, et al. Molecular dynamics simulation on the thermodynamic properties of polypropylene modified by nanometer ZrO_2 [J]. Materials Reports, 2025, 39(14): 1–13.
- [11] 国江,许梦伊,李辉,等.聚丙烯/氧化锆复合材料的制备及介电性能研究[J].中国塑料,2024,38(3):44–48.
GUO Jiang, XU Mengyi, LI Hui, et al. Preparation and dielectric properties of polypropylene/ ZrO_2 composite materials[J]. China Plastics, 2024, 38(3):44–48.
- [12] CHENG L, LIU W F, LIU C M, et al. Enhanced energy storage properties of polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene/nano- ZrO_2 ternary system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(48). DOI:10.1002/app.48211.
- [13] HONG S K, LEE S H, HAN J A, et al. Polypropylene-based soft ternary blends for power cable insulation at low-to-high temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(6). DOI: 10.1002/app.51619.
- [14] ZHOU Y, DANG B, WANG H M, et al. Polypropylene-based ternary nanocomposites for recyclable high-voltage direct-current cable insulation[J]. Composites Science and Technology, 2018, 165:168–174.
- [15] 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):3 214–3 220.
XU Hang, DU Boxue, LI Jin, et al. Mechanical and space charge properties of polypropylene/elastomer blends[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(10):3 214–3 220.
- [16] 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 Dan, LIANG Qilu, ZHAN Yunpeng, et al. Space charge and conductance characteristics of polypropylene/polyolefin elastomer composites[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2025, 59(4): 60–69.
- [17] 赵洪,栗松,郑昌佑,等.聚丙烯/聚烯烃弹性体复合材料物理机械性能及交流电性能[J].电机与控制学报,2020,24(3):28–37.
ZHAO Hong, LI Song, ZHENG Changji, et al. AC performance and physical/mechanical properties of polypropylene/polyolefin elastomers blends[J]. Electric Machines and Control, 2020, 24(3): 28–37.
- [18] LI X, DU Q G, KANG J, et al. Influence of microstructure on space charges of polypropylene[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, 40(4):365–374.
- [19] GAO Y, LI J, CHEN G, et al. Compatibility dependent space charge accumulation behavior of polypropylene/elastomer blend for HVDC cable insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(3):947–955.
- [20] 颜世钊,段芳莉.半晶态与非晶态聚合物的微观变形机理[J].高分子材料科学与工程,2014,30(3):100–104.
YAN Shidang, DUAN Fangli. Microscopic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3):100–104.
- [21] CHEN L, CAO B, GUO X W, et al. Realizing simultaneous high-temperature strength and low-temperature elongation in polyolefin elastomer toughened polypropylene via controlling the dispersed phase size[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(8). DOI:10.1002/app.48211.
- [22] 黄上师,张熙宇,童成,等.国内聚丙烯绝缘电力电缆及材料标准规范概述[J].电线电缆,2025(2):1–11.
HUANG Shangshi, ZHANG Xiyu, TONG Cheng, et al. Overview of standards and specifications for polypropylene insulation power cables and its materials in China[J]. Wire & Cable, 2025(2):1–11.
- [23] LI L, CHENG J S, CHENG Y Y, et al. Significant improvements in dielectric constant and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites enabled by ultralow contents of nanofillers[J]. Advanced Materials, 2021, 33(35). DOI: 10.1002/adma.202102392.
- [24] 王威望,李盛涛,刘文凤.聚合物纳米复合电介质的击穿性能[J].电工技术学报,2017,32(16):25–36.
WANG Weiwang, LI Shengtao, LIU Wenfeng. Dielectric breakdown of polymer nanocomposites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(16):25–36.
- [25] 肖萌,张志远,杜伯学.基于极性分子掺杂和结构设计的聚丙烯薄膜绝缘性能提升方法[J].高电压技术,2024,50(10):4 561–4 569.
XIAO Meng, ZHANG Zhiyuan, DU Boxue. Improvement in insulating property of polypropylene film based on polar molecule doping and structural design[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10):4 561–4 569.
- [26] LI S T, YIN G L, CHEN G, et al. Short-term breakdown and long-term failure in nanodielectrics: A review[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(5):1 523–1 535.
- [27] 李盛涛,谢东日,闵道敏.聚丙烯/ Al_2O_3 纳米复合介质直流击穿特性与电荷输运仿真研究[J].中国电机工程学报,2019,39(20): 6 122–6 130, 6 193.
LI Shengtao, XIE Dongri, MIN Daomin. Numerical simulation on space charge transport and DC breakdown properties of polypropylene/ Al_2O_3 nanocomposites[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(20):6 122–6 130, 6 193.