第 49 卷 第 3 期：907-919 高电压技术 Vol.49, No.3: 907-919
2023 年 3 月 31 日 High Voltage Engineering March 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221078

热塑性聚丙烯电缆料研究进展评述

欧阳本红[1]，赵　鹏[1]，黄凯文[1]，王　格[1]，饶文彬[1]，赵健康[1]，何逸帆[2]
（1. 中国电力科学研究院有限公司电网环境保护国家重点实验室，武汉 430074;
2. 国网浙江省电力有限公司电力科学研究院，杭州 310014）

摘　要：交联聚乙烯(cross linked polyethylene, XLPE)是目前广泛应用的电力电缆绝缘材料，但由于其是热固性塑料，退役后难以回收利用，只能焚烧或掩埋，会造成不容忽视的环保问题，因此开发热塑性聚丙烯绝缘电力电缆显得尤为重要。为促进聚丙烯电缆料的开发，需要对聚丙烯材料的关键技术研究和应用现状进行系统评述。该文总结了近几年聚丙烯电缆料的研究热点，包括聚丙烯电缆料结构与性能的关联、机械共混和直接合成的性能提升对比，分析认为，以聚丙烯为基体的环保型电缆料展现出了很好的应用前景，但是实现工业化应用仍需要开展大量的研究工作，其中化工合成是聚丙烯电缆料开发的重要手段，同时也需要采用复配技术进行补充。最后，从工程实际角度总结了热塑性聚丙烯电缆料还需要突破的技术瓶颈和方向：加工成型、匹配性和稳定性问题。在未来的应用过程中还应注重材料老化评估研究，提升新型电力电缆应用的可靠性。
关键词：聚丙烯；电气性能；机械性能；加工性能；稳定性

Review on Progress of Thermoplastic Polypropylene Cable Materials

OUYANG Benhong[1], ZHAO Peng[1], HUANG Kaiwen[1], WANG Ge[1], RAO Wenbin[1], ZHAO Jiankang[1], HE Yifan[2]
(1. State Key Laboratory of Power Grid Environmental Protection, China Electric Power Research Institute, Wuhan 430074, China;
2. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Cross linked polyethylene (XLPE) is a widely used insulating material for power cables at present. However, it is difficult to recycle after retirement of thermosetting plastic, and it can only be burned or buried, which will cause environmental problems that cannot be ignored. It is particularly important to develop thermoplastic polypropylene insulated power cables. In order to promote the development of polypropylene cable insulating materials, it is necessary to systematically review the research status of polypropylene materials. This paper summarizes the research hotspots of polypropylene insulated cable in recent years, including the relationship between the structure and performance of polypropylene cable insulation, the comparison of performance improvement between mechanical mixing and industrial synthesis. It is believed that the environment-friendly cable based on polypropylene has a great application prospect, however, a lot of research work is needed to realize industrial application, of which chemical synthesis is an important means of developing polypropylene insulated cable. At the same time, the composite technology is also needed to supplement. Finally, from the perspective of engineering practice, this paper summarizes the technical problems and directions that thermoplastic polypropylene cable materials need to break through: processing, matching and stability. In the future, the material aging evaluation research should focus on improving the reliability of the new power cables.
Key words: polypropylene; electrical performance; mechanical properties; processing performance; stability

0　引言

电力电缆挤包绝缘材料先后经历了天然橡胶、聚氯乙烯、乙丙橡胶、聚乙烯以及交联聚乙烯(cross linked polyethylene, XLPE)等发展阶段[1]，其中，热固性的 XLPE 绝缘材料以其优良的电气性能和耐热性能得到广泛应用[2-3]。然而，随着社会发展进步和环保理念的提出，XLPE 绝缘材料的缺陷开始暴露：一是过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP)等交联剂对人体健康不利，且交联副产物会影响绝缘性能；二是交联过程和脱气处理工艺需要高温、高压的环境，能耗高、周期长；三是电缆退役后无法再次熔融加工，只能焚烧掩埋，造成环境污染问题。

基金资助项目：国家电网公司科技项目(直接合成聚丙烯电缆绝缘料高、低温性能调控与成缆工艺基础研究) (5500-202255341A-2-0-SY)。
Project supported by Science and Technology Project of SGCC (Basic Research on High and Low Temperature Performance Control and Process of Synthesized Polypropylene Insulated Cable) (5500-202255341A-2-0-SY).

绿色可持续经济发展需求促使电力电缆绝缘向低碳环保、回收再循环利用的热塑性材料转变[4]。

热塑性聚丙烯绝缘性能优异，耐温等级高，可回收再利用，具有明显的经济环保优势；挤出过程无需交联，生产能耗可减少 50%以上，并能在集成生产线生产，节省厂房用地面积达 30%以上[5]；聚丙烯电缆退役后，每公里 10 kV 聚丙烯绝缘电缆(三芯、导体截面 185 mm^2)可回收近 500 kg 优质塑料[6-8]。进入 21 世纪，日本三菱(Mitsubishi)电缆公司最早开展聚丙烯电力电缆绝缘材料的选型研究，全面对比了等规聚丙烯(isotactic polypropylene, iPP)、间规聚丙烯(syndiotactic polypropylene, sPP)和 XLPE 绝缘材料的电−热−机械性能，并采用 sPP/聚烯烃弹性体(polyolefin elastomer, POE)共混改性材料研发了 22 kV 电缆[9-11]；意大利 Prysmian 公司自 2003 年开展改性聚丙烯绝缘研究工作，基于高性能热塑性弹性体绝缘材料(high performance polypropylene thermoplastic elastomer, HPTE)开发了 87/150 kV 聚丙烯绝缘高压电缆[12]，其中中压电缆已在欧洲应用 5 万公里以上。Prysmian 还积极推进聚丙烯绝缘直流电缆的研究，相继开发了±320、±525、±600 kV 聚丙烯绝缘直流电缆，但未投入工程应用[13]。此外，英国 GnoSys 公司[14]、韩国 LS 公司[15]也在开展聚丙烯绝缘电缆的研究，但没有相关工程应用报道。虽然从 1990 年起，国内就实现了潜油泵用聚丙烯绝缘线缆的研发和应用[16]，但对聚丙烯绝缘电力电缆的研发起步很晚，而且存在不同的聚丙烯电缆料改性路线。2020 年 1 月，上海交通大学和上海电气集团合作开发了 8.7/15 kV 共混改性聚丙烯弹性体绝缘电力电缆，并在国网上海市电力公司挂网试运行，这也是国内首次聚丙烯电缆工程应用报道；2020 年 12 月，中国电科院和燕山石化合作开发了直接合成聚丙烯电缆绝缘材料，制造的 8.7/15 kV 聚丙烯绝缘电力电缆在国网沈阳供电公司挂网试运行；2022 年 10 月，26/35 kV 聚丙烯绝缘电力电缆在国网天津市电力公司和国网上海市电力公司工程试运行。

本文根据国内外聚丙烯电缆料的研究现状，重点分析聚丙烯电缆料的多级结构性能关联理论、改性方法及性能协同调控等热点问题，提出不同改性聚丙烯电缆料的性能特征及存在的技术瓶颈；另外，本文分析了聚丙烯绝缘电缆稳定加工、长期运行可靠性等方向上的研究进展和挑战，评述了挤出工艺、匹配屏蔽料开发和长期稳定性等未来方向，探讨热塑性聚丙烯电缆料面向工程应用的研究重点。

1 聚丙烯电缆料研究的热点问题

1.1 结构性能关联研究

1.1.1 链结构与性能关联

根据聚丙烯主链上的甲基位置，决定了 3 种不同空间构型，如图 1 所示[17-18]。其中，目前广泛应用的是等规聚丙烯及其改性聚合物，而无规聚丙烯为非结晶聚合物，间规聚丙烯的聚合工艺很复杂，因此工业应用较少。等规聚丙烯材料耐电−热性能优异，作为电缆料选型设计具有重要优势[19]。但是，等规聚丙烯材料固有的缺陷，如机械韧性差、抗低温冲击性能差等，使其无法直接应用于电力电缆，必须进行结构调控。

在 2002 年，日本学者开展了 sPP 和 iPP 的改性研究[20-21]，研究表明，随着 sPP 间规度的增加，材料性能均会下降，而且 sPP 基料的熔融温度为 140 ℃，经过改性后更低，难以满足电力电缆运行要求；Hosier 等人研究了乙烯含量在 2%到 40%之间对乙烯−丙烯无规共聚物的机械和电气性能的影响，结果表明，随着乙烯含量的增加，共聚物的熔点和拉伸模量均降低，等温结晶样品的击穿强度也下降[22-23]。文献[24]研究了均聚聚丙烯(homo-polymer polypropylene, PPH)、嵌段共聚聚丙烯(block-copolymer polypropylene, PPB)和无规共聚聚丙烯物(random-copolymer polypropylene, PPR)的断裂力学特性，发现聚丙烯中橡胶分散性能显著提高 PPH 和 PPB 的韧性。图 2 所示为无规共聚聚丙烯的微观形态模型[25]，乙烯单体随机插入到聚丙烯分子链上，当分子链受到外力作用时，相较于纯聚丙烯分子链，含有乙烯链段的聚丙烯分子链能更快、更及时地调整自身的分子链构象来顺应外施应力的方向，防止了应力的局部集中，分子链不易断裂，从而使得材料的模量有所下降，断裂伸长率明显提升。

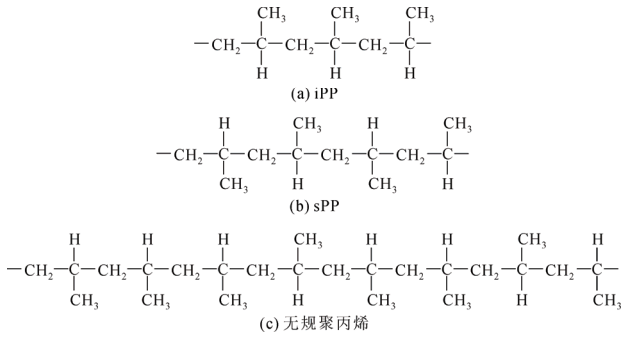


图 1 聚丙烯的 3 种不同立构结构

Fig.1 Three different stereo structures of polypropylene

分子链结构是决定聚丙烯电缆料性能的根本因素，在分子链结构层面对聚合物进行优化设计、性能调控，可以同时决定聚丙烯材料的相态结构和晶态结构，在电气性能与基础结构的关联性方面极其重要[26-30]。

1.1.2　相态结构与性能关联

从相态结构层面看，改性后材料中会形成橡胶相微球，当外力作用时，一方面这些微球内部的分子链柔性较好，能及时将应力释放到周围的片晶上，避免应力集中。另一方面，这些橡胶相微球还能一定程度上削弱片晶间的耦合作用，使得应力更容易消散，从而提升材料的机械韧性[31]。在聚丙烯中添加弹性体进行增韧改性，弹性体会以微小的颗粒均匀地分布在聚丙烯基体中，形成典型的“海岛结构”[32]，如图 3 所示。

多相结构相容性的关键在于两相结构间的联系，Du 等人研究了等规聚丙烯中添加不同含量弹性体共混物后的材料电−机械性能变化特征[33]，结果表明随着弹性体含量增加，改性试样的断裂伸长率显著增加，而陷阱深度和断裂强度都有降低的趋势；Alun Vaughan 将等规聚丙烯分别与间规聚丙烯或乙烯−丙烯共聚物进行共混，研究其晶体的微观形态和宏观性能，发现含有 50%乙烯−丙烯共聚物的材料耐温性能更好[34]。

1.1.3　晶态结构与性能关联

从凝聚态结构层面看，聚丙烯是由晶区、非晶区和同时参与这 2 个区域的分子链相互连接而成。Rutledge 等人在“三相”理论基础上，提出聚丙烯等聚合物结晶结构的三相模型[35-36]。

等规聚丙烯的晶相包括单斜晶(α 晶)、三方晶(β 晶)和正交晶(γ 晶)。与 α 晶相比，β 晶体内部排列更疏散，球晶尺寸和片晶层间更大，因此具有更高的韧性和热变形温度。研究发现，等规聚丙烯在常规冷却条件下结晶形成 α 晶，但熔体剪切与 β 晶成核剂(β-NA)等方法可诱导 iPP 形成 β 晶[37-38]，γ 晶型可以在压力诱导下产生，但极其不稳定，在熔融前会转变成 α 晶型[39]。

晶态结构的取向、转变与温度具有很大的关系，如图 4 所示为不同温度条件下等规聚丙烯拉伸时的 β 晶型转变过程模型，表明在 30 ℃拉伸超过屈服点后，部分 β 晶型会转变为中间相，而在 100 ℃条件下拉伸时，过屈服点后 β 晶型会转变 α 晶型[40]。

结晶度及尺寸、结晶区−非晶区间分子链的折叠以及相互作用和取向转变等决定了聚丙烯的电−热−机械等宏观性能。目前研究认为，半结晶聚合物的片晶厚度与击穿强度存在正相关，即片晶厚度越大，击穿强度越高[41-42]。

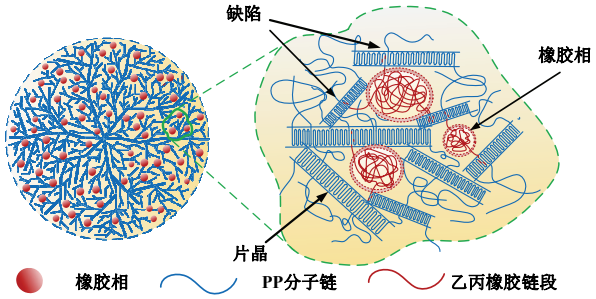


图 2　聚丙烯釜内合金微观相形态模型

Fig.2　Suggested model for the micro-phase of polypropylene in reactor alloy

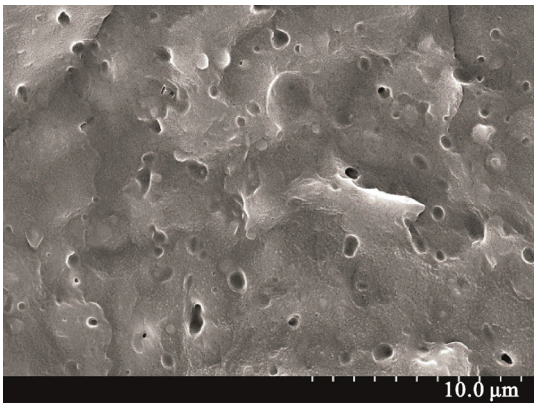


图 3　聚丙烯和弹性体共混材料的扫描电镜图

Fig.3　SEM image of PP and POE blend material

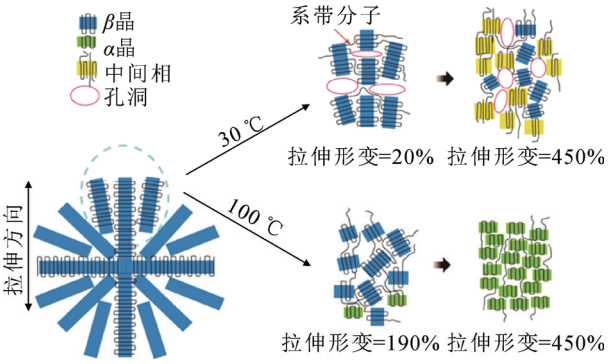


图 4　不同温度条件下 β-PP 晶型转变过程

Fig.4　Deformation process of β-PP during stretching at different temperature

1.1.4　结构性能关联研究评述

等规聚丙烯本身具有优异的耐电、耐热性能，

而且改性优化的可塑性很高，在应用于电缆料时具备很大优势。目前在聚丙烯材料的结构调控上已经积累了较多的手段和成果，包括相态结构和凝聚态结构等，但是多层次微观结构的变化对材料耐电性能的影响机制尚不完全明确，在指导聚丙烯电缆料的改进优化方面存在很多技术瓶颈。

1）结构设计是聚丙烯电缆料性能协同调控的重要方向。目前大多数关于聚丙烯材料的研究能够揭示聚丙烯材料的分子链结构、凝聚态结构对材料力学拉伸、弯曲等性能的影响，但在电气工程领域，影响电缆料电气性能的结构表征大多数集中在聚集态结构层面，对链结构层面的影响考虑不足。因此，在聚丙烯电缆料的不同层次结构表征、对电气性能的影响机理揭示等方面还需要开展更多研究。

2）聚丙烯电缆料的结构设计与化学工业发展相关。目前电气工程领域对于聚丙烯材料的表征方法与实际生产中的关键结构参数存在差异，在聚丙烯的工业生产设计中，分子链构型、分子量及分子量分布、聚丙烯釜内合金的组分等链结构参数均可实现直接调控，其中分子链结构设计也是调控聚集态结构与相形态的重要手段，而电性能与结构设计缺少进一步关联，需要借助于材料和化学专业理论，进行聚丙烯电缆料的定制化设计，开发适应不同应用场景的差异化电缆料。

3）影响电−机械性能协同的核心因素是基体性能与分散相的良好相容性，包括颗粒粒径、分散形态和多层核壳结构等。具有良好相容性的多相系统可以协同改善聚合物的机械和电气性能。但是，如果两相流变性能有差异，会在加工后出现橡胶相团聚，严重影响材料韧性和电气性能。聚丙烯电缆料的相容性一般通过差示扫描量热分析、动态热机械测试、流变测试、界面过渡区厚度等方法从侧面表征，目前尚没有能直接表征相容性的手段，而且关于两相相容性的调控手段也十分匮乏，很难服务于共混聚丙烯电缆料的进一步性能提升。

1.2 结构性能调控研究

电力电缆绝缘材料，不仅要求有良好的电气性能和力学性能，同时应具备稳定的耐热性能和可加工性能，有大量文献报道了聚丙烯电缆料的改性方法和性能[43]。

1.2.1 聚丙烯电缆料改性方法

采用弹性体材料进行聚丙烯共混增韧改性是实验室最容易进行、也是目前国内外研究最多的聚丙烯电缆料。当共混材料受到外在应力冲击时，分散的弹性体成为应力集中点，能吸收冲击能量，同时阻碍银纹、剪切带向更深层次发展[44-46]。此外，添加弹性体会影响聚丙烯的结晶过程，使球晶更加细化，有助于提高韧性，当然该结构还与材料体系的相容性相关[47-48]。为了改善聚丙烯电缆料的共混体系相容性，研究人员尝试在共混时引入相容剂，如聚苯乙烯微球等，使共混物具有良好的电学性能[49]。

纳米粒子可以改变聚合物材料内部的陷阱密度和深度，影响载流子迁移，改变电导率并有效抑制空间电荷积累，因此在直流电缆绝缘料的开发中应用较多。此外，纳米颗粒均匀分散在基体中，可以改变聚合物分子链的构象[50]，尤其是少量掺杂的纳米粒子可以作为成核剂影响基体分子的结晶行为[51]，常见的添加纳米颗粒有 MgO[52-54]、SiO_2[55-57]、Al_2O_3[58]等。不过，近几年研究表明，纳米电缆料的粒子团聚问题仍然很难解决，在大规模挤出过程中容易形成击穿弱点[41]。

接枝改性是指在聚丙烯主链上引入侧基或功能基团，通过接入官能团的极性，提高聚丙烯材料的电性能[59-62]。采用自由基反应机理，通过引发剂分解出自由基，同时加入接枝单体，使得单体以自由基形式接枝到聚合物大分子链上[63]，如图 5 所示，其中“R·”，“RH”分别为反应中的初始自由基和夺取氢原子后的产物。在聚丙烯中引入马来酸酐(maleic anhydride, MAH)可以改变分子链的构型和排列，结晶尺寸也小于聚丙烯中的球晶[64]。结晶界面会诱导大量的深陷阱，显著降低电荷迁移率并提高了电荷注入势垒[65]。

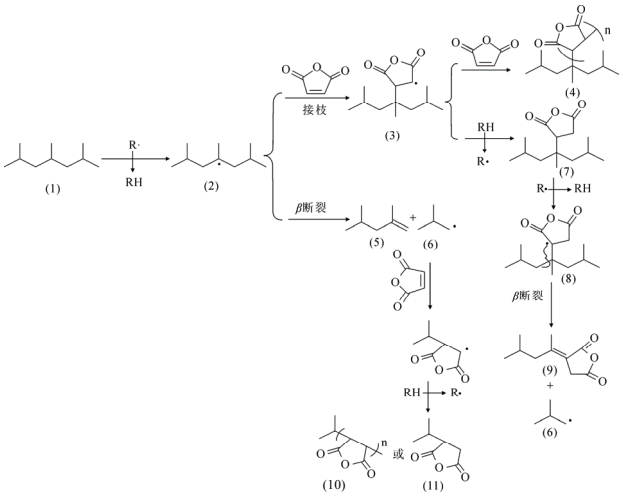


图 5 接枝改性原理图

Fig.5 Schematic diagram of graft modification

共聚改性聚丙烯组成包括聚丙烯、聚乙烯、乙丙橡胶、乙丙多嵌段共聚物等，复杂的多相形态和链结构保证了橡胶相与基体相容。共聚改性聚丙烯的多相结构形成过程如图 6 所示[66]，聚丙烯均聚反应形成比较稳定的骨架结构，保证在乙丙共聚反应时，橡胶相能够均匀分散于聚丙烯基体中。通过调节催化剂载体结构、孔隙率和负载催化剂结构，可调控聚丙烯骨架孔隙大小、分布等；改变乙烯共聚条件，可调控改性橡胶相的组成和分布状态等。

共聚改性聚丙烯是电缆绝缘料的重要发展方向[67]。共聚改性聚丙烯的分散相是一种具有多层核壳的原位核壳粒子，分散相赋予了聚丙烯材料优异的抗冲性能和低温性能[68]。同时，非晶态乙烯−丙烯链段形成非晶态微球，存在于聚丙烯的球晶中，这些微球会给聚丙烯引入深陷阱，使得电荷注入的阈值场强增加，降低载流子迁移率。

1.2.2　改性方法对比

表 1 为部分国内外已报道的改性聚丙烯绝缘材料性能的研究结果。

在改性方法上，共混和共聚改性注重于材料机械性能的提升，同时会牺牲部分电气性能。杜伯学等在聚丙烯中分别添加不同的弹性体来改善其机械性能，表明复合材料的机械韧性要高于 iPP，但是由于聚丙烯和弹性体组成的界面容易积聚电荷，导致复合材料中空间电荷积聚量和电场畸变率均高于 iPP[69]；何金良等研究发现，PPR 具有相对较好的热性能、断裂伸长率和击穿强度，明显高于 XLPE，其空间电荷行为也远好于 PPB 和 XLPE，并认为 PPR 更有可能适用于可回收电缆绝缘应用[77]。接枝改性和纳米改性侧重于电气性能优化，尤其是直流电缆用绝缘料的性能提升。文献[78]在聚丙烯均聚物接枝 5%苯乙烯，接枝后试样的直流电阻率有较大的提高，直流击穿强度提高了 35.6%。何金良发现 PP-g-MAH 具有出色的电性能，显著抑制了空间电荷积累，降低了导电电流，增加了电荷注入阈值电场并提高了击穿强度[79]。Zhou 等人报道了一种由 PP/ 热塑性聚烯烃 (thermoplastic polyoletin, TPO)/MgO 组成的三元共混体系，它可以协同改善聚丙烯的电气和机械性能[80]。聚丙烯电缆料的改性方法优、缺点对比如表 2 所示。

1.2.3　结构性能调控研究评述

电力电缆的绝缘材料不仅需要满足电力电缆长期可靠运行的要求，还需要保证电缆方便安装、敷设或修复，如何有效应用这些改性方法是聚丙烯电缆料研究的关键问题。

1）聚丙烯基体与添加相的相容性是聚丙烯电缆料改性研究的核心问题。目前研究结果表明，直接合成和“后改性”均能够有效调控聚丙烯绝缘料

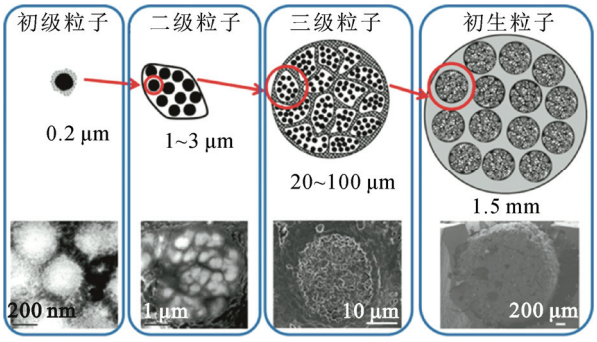


图 6　共聚改性聚丙烯的多相结构形成过程

Fig.6　Formation of multiphase structure of PP modified by copolymerization

表 1　部分已报道的改性聚丙烯电缆料主要性能变化

Table 1　Performance comparison of partial existed modified polypropylene cable materials

改性方法	参考文献	基体/添加物	质量份数/%	熔融峰	拉伸模量/强度	断裂伸长率	击穿场强	体积电阻率	其他特性
共混改性	[69]	iPP/EPDM/POE/EVA	0,40	—	均下降	均增加	—	均增加	iPP/POE 综合性能最好
共混改性	[70]	iPP/POE	0,5,10,20,25,30	均下降	均下降	均增加	均下降	<15%↓;>15%↑	异极性空间电荷积累
共混改性	[20-21]	sPP/POE	0,10	—	随间规度增加	随间规度下降	基本不变	—	sPP 的熔融峰为 140 ℃
共聚改性	[71]	iPP/PE	0,15,30	—	均下降	15%↑;30%↓	15%↑;30%↓	15%↑;30%↓	电性能与陷阱特性相关
共聚改性	[72]	iPP/PE	0,18	增加	—	—	下降	下降，但温度特性更平稳	存在–43 ℃玻璃化温度
共聚改性	[73]	iPP/PE	0,2.2,3.4,4.9,10	下降	下降	—	基本不变	—	淬火提升材料击穿性能
接枝改性	[74-75]	iPP/MAH	0,1,2,3	下降	—	—	增加	下降	深陷阱密度大幅提升
纳米改性	[76]	iPP/POE/MgO	0.5,1,2,3	下降	下降	略降低	不变	—	纳米成核，热变形温度提升

的微观结构和宏观机械性能，而且添加相和基体的相容性越好，材料的可加工性能和长期稳定性越优异。因此，未来研究中，需要更多关注不同改性方法产生的微观结构和宏观性能变化，尤其需要表征橡胶相含量和结晶形态，探索聚丙烯电缆料宏观性能变化中潜在的微观机理过程，为不同改性路线的聚丙烯电缆料选型设计提供理论基础。

2）聚丙烯电缆料的改性目标是使得材料性能更加接近或优于传统 XLPE 电缆料的性能，并满足电力电缆的标准要求。目前聚丙烯电缆料改性研究大多基于实验室制样后进行测试分析，但从电力电缆开发角度而言，片状试样无法全面反应电缆绝缘线芯的挤出工艺条件，因此，如果能够基于改性电缆料完成挤出制备后再进行取样试验，测试结果更能够反应绝缘料的真实状态，意义更大。

3）不同改性聚丙烯电缆料的加工稳定性和长期可靠性还需要检验。尽管国内外对于不同改性聚丙烯电缆料的报道很详尽，并很大程度上提升了材料短期性能，但改性聚丙烯电缆料的加工稳定性和长期性能未能有效验证，特别地，在开展电缆制造过程中，还需解决大批量制备中添加物在基体中均匀分散、电缆挤出加工中保证多相相容和长期电−热老化中材料稳定问题。

2 聚丙烯电缆料研究的未来方向

2.1 加工成型问题

2.1.1 挤出工艺研究

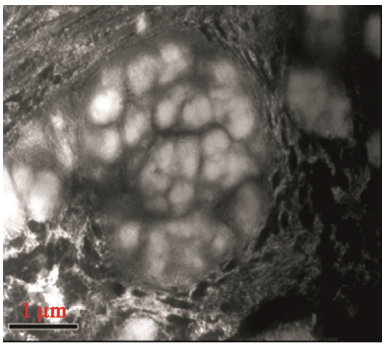
在电缆绝缘线芯的 3 层共挤过程中，需要将聚丙烯电缆料加热至熔融态，在剪切、拉伸等流场作用后冷却至室温。研究表明，聚丙烯经过螺杆挤出后，形态结构会破坏，并重建橡胶相形态及尺寸[81]。如图 7 所示，挤出成型过程中，聚丙烯材料出现分相，且中间过程会保留下来，使得橡胶相呈现长条状。

剪切流场会显著影响聚合物结晶速率，很多研究中指出，剪切作用提高了分子内部的成核速率，晶核的形成呈指数增加[82]。对于聚丙烯而言，剪切条件下使得聚丙烯内部更多分子链进行有序排列，起始结晶温度稍有提高[83-85]。刘宏军等将剪切作用中聚丙烯结晶变化与储存模量变化相结合，测得预剪切能缩短结晶诱导时间[86]。Baig 等通过计算机模拟指出，在剪切作用下聚合物分子链存在有取向排列、解缠的现象，加快剪切速率以及增大剪切力时，分子链间原本有互相缠绕的结构遭到破坏，加剧了分子链的松弛运动[87]。适当的剪切作用也会诱导聚丙烯的晶型改变，由 α 晶生成亚稳态的 β 晶[88]。唐毓婧等研究认为在低剪切速率下，试样中只存在 α

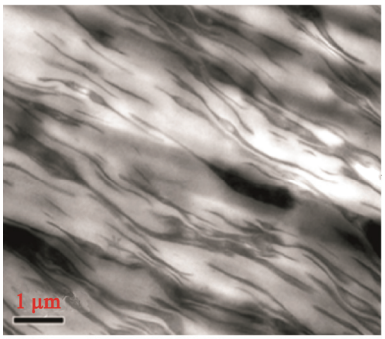
表 2 聚丙烯电缆料的不同改性路线对比

Table 2 Comparison of modified routes of polypropylene cable materials

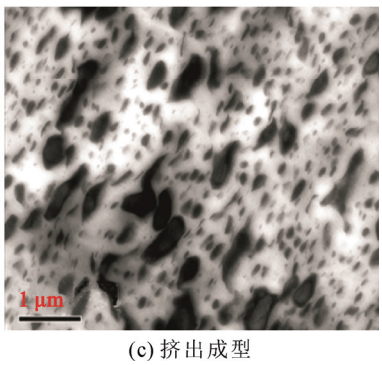
对比项目	共聚改性	共混改性	接枝改性	纳米改性
改性方法	聚丙烯链段中嵌入乙烯单体	在聚丙烯基体中引入弹性体	在聚丙烯主链上接枝长支链	在聚丙烯基体中引入无机纳米粒子
调节原理	原位引入支化与弹性体	弹性体增韧	调节静态结构与能带结构	引入深陷阱，改善耐电性能
优点	性能稳定	工艺简单	调节电性能、耐老化性能	调节电性能
缺点	工艺复杂，不易调控	相容性问题，质量不稳定	不能根本改变机械性能	纳米粒子易团聚导致不稳定



(a) 初生粒子



(b) 230 ℃ 热压



(c) 挤出成型

图 7 剪切对聚丙烯材料相结构的影响

Fig.7 Effect of shear on phase structure of polypropylene

晶，当剪切速率增大，β 晶开始出现，当剪切速率为 10 s^{-1} 时 β 晶含量达到最大值[89]。Varga 等人研究结果表明，β 成核剂和剪切作用在该过程中表现出了相反的作用[90]。Li 等人认为，剪切应力产生具有取向结构的前驱体能促进 α 晶成核点增加，进而引发结晶生长阶段 α 晶型和 β 晶型的竞争[91]。

此外，热处理是电缆绝缘成型过程中一个必经阶段，因此考察热处理过程对聚丙烯电缆料微结构的影响是十分必要的。Feng 等人研究发现退火条件下聚丙烯会发生明显的相结构变化，并且退火时间越长，分散相尺寸越大甚至呈现双连续相结构[92-93]；而在快速冷却条件下，聚丙烯内部分子链排列更加有序，并生成大量的 β 晶[94-95]。聚丙烯的电−机械性能会随着退火时间的延长发生明显下降。Yang 等研究了 200 ℃熔体热处理对共聚聚丙烯相态结构演变及电性能的影响，发现共聚聚丙烯熔体处理过程中会发生弹性体与基体的相分离，并影响片晶厚度、弹性体与基体的相互作用，熔体处理 60 min 时，材料中聚丙烯嵌段相可形成最厚的片晶，使得电性能最优[96]。

2.1.2　加工成型研究评述

聚丙烯绝缘电缆的可靠性不仅取决于电缆料本身的性能，还受加工条件的影响。由于改性聚丙烯电缆料具有复杂的相结构，挤出加工和热处理导致相态结构的演变会对材料的最终性能产生显著影响，因此在聚丙烯电缆的挤出加工和后处理中需要给予更多关注。

1）聚丙烯电缆绝缘的微观结构会受到加工过程中温度场和剪切力的影响。由于不同相对分子质量的聚丙烯在挤出加工过程中分子链的断裂有差别，使得聚丙烯经过多次挤出后相对分子质量及其分布会发生变化，进而影响聚丙烯的结晶熔融行为以及最终电缆绝缘的电气和力学性能，这一方面的研究在材料电气性能测试中涉及很少。

2）聚丙烯电缆料的加工工艺开发和材料开发同等重要。当聚合物的生产加工条件中存在剪切作用时，剪切力的积累将会对其结构产生不可逆转的改变，进而影响电学性能；在结构上，通过调整冷却温度因素来控制聚合物的结晶状态是常规方法，而从剪切力场方面来精准控制聚合物的结晶过程仍需要进一步探索。

3）聚丙烯电缆的加工装置及其工艺参数需要与电缆料的可加工性能匹配。电缆挤出中，剪切时间、温度和速度均会对电缆绝缘的分子链结构产生深入影响，而且随着剪切程度的增强，试样会发生不同程度的降解，因此针对电缆料的熔融和结晶性能，开展材料性能匹配的加工成套装置和工艺研究非常关键，直接影响到聚丙烯电缆的长期运行稳定性。

2.2　匹配性问题

2.2.1　匹配屏蔽料研究

电缆的半导电屏蔽料一般由基体树脂、导电填料及适量其他添加剂制成。基体树脂需要保证在添加大量导电填料后仍然可以维持良好的加工性能和机械性能。

黄兴溢等以 iPP/POE 添加炭黑，制备高炭黑填充热塑性聚丙烯半导电材料，发现含 31%质量分数炭黑的 iPP/POE 体系，具有导电性能的稳定性、较低的熔体黏度，以及较好的加工性能[97]。高丽平等在聚丙烯中接枝马来酸酐后，再添加氢化苯乙烯−丁二烯嵌段共聚物(Styrene ethylene butylene styrene, SEBS)获得复合基体体系，混入导电炭黑制备了均匀的半导电内屏蔽材料，其具有较低的体积电阻率，较好的力学性能和流动性能[98]。杨俊等在 iPP/POE 复合体系中添加导电炭黑，发现半导电炭黑主要分散在 POE 中，炭黑填充量的上升会降低体系的力学性能，综合发现含 15%质量分数炭黑的半导电屏蔽材料其体积电阻率随温度变化小，力学性能优异，可作为热塑性电缆半导电屏蔽层的材料[99]。

此外，半导电填料炭黑的选取对半导电屏蔽料的电阻率水平起着决定性的作用，同时会影响到电缆加工工艺。因此，需要同时考虑炭黑的分散性、杂质粒子含量及其对屏蔽料制品、电缆综合质量的影响，例如屏蔽料的导电性、与绝缘层表面光洁性[100]。炭黑的粒径越小，结构越松散，结构多孔化程度高就会获得更高的比表面积，链状聚集体的碳黑会利于炭黑相互连接形成通道，就能获得更好的导电性能[101]。图 8 为聚丙烯中添加 15%质量分数炭黑的材料断面 SEM，可以明显看出，炭黑颗粒密集的充满着整个脆断面，以链状聚集体相互连接形成导电网络。

2.2.2　电缆料匹配性研究评述

相比于绝缘料，目前国内外对于热塑性聚丙烯绝缘电缆匹配屏蔽料的开发较为滞后，并且可借鉴的经验较少。

1）在热塑性聚丙烯绝缘电缆开发中，必须有

匹配的热塑性半导电屏蔽材料，并与聚丙烯绝缘具有良好的粘合性、界面光滑性和耐热性能。中压电力电缆用热塑性聚丙烯绝缘电缆的屏蔽料还需满足可剥离力的指标要求，因此选择合适的炭黑组分和添加剂，确保电缆在工作温度范围具有合适的体积电阻率、熔体粘度和动态力学损耗特征，并综合考虑各项物理参数和加工工艺，制定合理的匹配屏蔽料质量控制指标。

2）半导电屏蔽料的耐温等级也应该与绝缘料匹配，并符合电力电缆的运行要求。正常情况下，电力电缆运行时导体最高温度为 90 ℃，这就要求与导体紧密接触的半导电屏蔽材料也能够在相应的温度下工作，因此必须考虑温度对半导电屏蔽材料的电阻率的影响；特别地，在电缆发生短路故障时，导体瞬时温度可达到 250 ℃甚至更高，与导体紧密接触的热塑性屏蔽层将承受很大的热冲击，因此保证材料具有足够的的耐热性能非常关键。

3）内半导电屏蔽层的抗铜性测试方法和评价指标需要确立。研究表明，聚丙烯与金属铜接触时，铜离子会催化热氧老化过程，加速材料降解。目前，配电网中铜导体电力电缆的用量很大，因此在推动热塑性聚丙烯绝缘电缆中，必须建立铜离子对聚丙烯基屏蔽料加速降解的试验测试方法和指标体系，如采用铜片夹屏蔽料试样后，开展加速热氧老化测试或者氧化诱导指数测试等。

2.3 电缆料稳定性问题

2.3.1 老化特征研究

在热氧条件下，聚丙烯分子链中叔碳原子很容易断裂形成自由基，并进一步生成烷氧自由基和过氧自由基，形成链式氧化反应，造成聚丙烯材料降解，导致材料性能的显著下降[102]。根据 Bolland 建立的自由基氧化模型，聚合物的热氧老化是由自由基引发、增长和终止过程组成的，如图 9 所示[103]。分子链在热的作用下弱点处发生断键从而生成烷基自由基 R·，然后与氧气结合生成活性很强的过氧自由基 ROO·，并和分子链再次反应生成新的烷基自由基，从而引发了加速的反应过程；生成的氢过氧化物 ROOH 进一步分解后继续夺取分子链的氢原子生成烷基自由基，整个化学反应过程加速进行。

目前，添加抗氧剂是减缓聚丙烯发生氧化降解的主要方法。在抗氧剂体系中，链终止剂是抗氧剂体系的主体，可以破坏链式氧化反应的周期循环，称为主抗氧剂，多采用酚类抗氧剂；亚磷酸酯类抗氧剂可以分解活性较高的氢过氧化物，常将其作为辅抗氧剂使用。然而，在电缆长期运行过程中，低相对分子质量的抗氧剂很容易在聚丙烯中发生迁移，影响抗氧化效果，而目前研究中主要采用接枝到聚丙烯分子链[104-105]、包覆在功能纳米粒子[106-107]上或者增加抗氧剂相对分子质量[108-110]等方法，但老化抑制能力仍在评估过程中，还未形成有效的抗氧剂添加体系，因此在聚丙烯电缆料开发中需要进一步研究和分析。

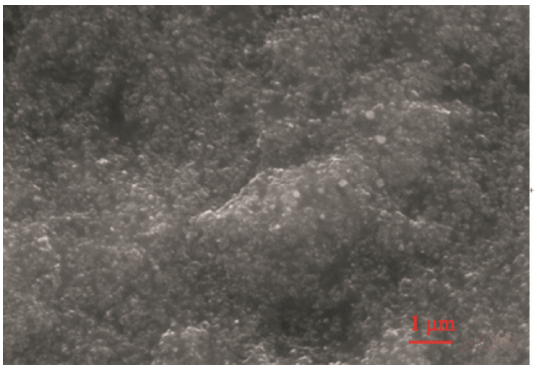


图 8 PP/15%质量分数炭黑材料的断面扫描电镜图

Fig.8 SEM of PP/15% mass fraction carbon black

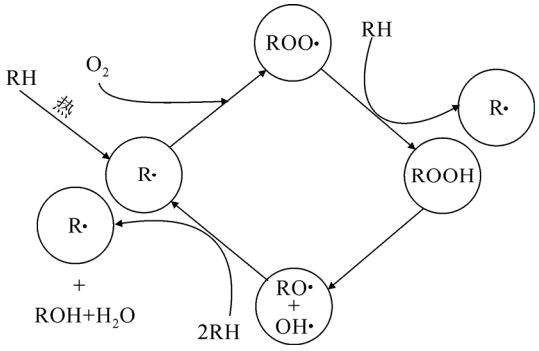


图 9 聚合物的自由基链式反应示意图

Fig.9 Schematic diagram of free radical chain reaction of polymer

此外，还需要注重聚丙烯绝缘电缆在长期电−热老化过程的理化性能变化特征，研究表明，在老化初期，共聚改性聚丙烯电缆绝缘的非晶区分子链会发生重排形成晶区，使总体结晶度有所增加，同时还形成少量的 γ 晶，橡胶相也会在负荷循环作用下发生变化并趋于稳定[111]。在荷兰国家标准 NEN-HD 605-S3 《Electric cables - additional test methods》中，提出了施加 1000 h 负荷循环以检验电力电缆系统长期稳定性的测试方法，在热塑性聚丙烯绝缘电缆的开发初期，可以采用长期稳定性试

验，对新型聚丙烯电缆料的电气性能、老化性能和可加工性能进行综合测试分析，并指导电缆料的优化提升。

2.3.2　电缆料稳定性研究评述

聚丙烯电缆料的稳定性决定了电缆的长期运行导体最高温度、绝缘抗氧化能力和电缆产品质量评估方法。

1）聚丙烯绝缘电缆的导体最高温度需要从系统考虑。相比于传统的 XLPE 绝缘电缆，热塑性聚丙烯具有更高的耐温性能和机械性能，但实际工程中，电力电缆系统的运行温度还需要考虑到连接金具的可靠性、与传统 XLPE 绝缘电缆的配合以及聚丙烯绝缘电缆自身的运行可靠性。综合工程经验和聚丙烯绝缘电缆的试验积累，建议热塑性聚丙烯绝缘电缆的长期运行导体最高温度设定为 90 ℃，短时过热能力需评估确定。

2）聚丙烯电缆料的耐老化性能需要不断提升。在聚丙烯电缆料的制造和加工过程中，很容易发生氧化降解，因此选择有效的复合抗氧剂体系非常关键。一般地，工业中将同一类型抗氧剂按照一定质量比例复合，使得不同分类抗氧剂的协同作用发挥至最大水平，在最小投入的条件下起到最好的抗热、抗老化作用，保障聚丙烯电缆在加工制造和长期电−热条件下稳定可靠运行。

3）不同老化条件下的聚丙烯电缆料特征需要重新评估。由于熔点差异，聚丙烯电缆料与传统 XLPE 绝缘料的老化机理可能存在差异。在 135 ℃的烘箱老化条件下，聚丙烯材料未完全熔融，晶区结构相比于无定形区更加致密，氧气的侵入很困难。因此，分子链的断裂和氧化主要发生在无定形区中，即橡胶相的分解，因此需要重新评估聚丙烯电缆料的老化和分解特性，并制定相应的老化温度，老化时间、评估指标等关键参数。

3　结论

1）聚丙烯材料具有优异的耐电、热性能，而且改性优化的可塑性很高，在应用于电缆料时具备很大的优势。尤其是近几年化工技术的进步，在聚丙烯电缆料的开发中，产生很多结构调控和表征手段，可以针对电缆料的改性优化、加工制造和老化降解等阶段进行多尺度结构表征分析，并根据不同应用场景开发差异化电缆料产品。

2）聚丙烯电缆料的电−热−机械性能协同调控中，材料多尺度结构对电气性能的影响机制是基础，但比较薄弱。改性聚丙烯拥有复杂的相态结构和凝聚态结构，但是这些微观结构变化对材料耐电性能的影响机制还不成熟，在指导聚丙烯电缆料的改进优化方面也存在很多技术瓶颈，需要开展电气性能与材料基础结构的关联性研究。

3）机械共混和直接合成均能够有效调控聚丙烯电缆料的微观结构和宏观性能，但产品的稳定性和添加相与基体的相容性密切相关。在工业生产中，聚丙烯电缆料需要大批量制备和长期挤出，电缆料中添加物的分散状态和稳定性至关重要，这需要对不同改性路线进行综合评估，未来研究中也需要更多关注材料的长期应用可靠性。

4）受剪切应力、热处理的影响，聚丙烯电缆分子链、结晶结构均会发生改变，加工工艺开发和聚丙烯电缆料开发同等重要。开发与电缆料流变性能匹配的装置和工艺，控制电缆绝缘挤出中的剪切时间、温度和速度，还需要研究材料冷却成型和诱导结晶技术，保证电缆绝缘结构稳定，防止相团聚、塑化不良和部分降解等问题。

5）根据聚丙烯电缆的应用场景，需要对电缆料的匹配性和稳定性进行优化。一方面，匹配热塑性屏蔽料开发较为滞后，尤其是中压电缆用可剥离屏蔽料，需要同时满足热稳定性和可剥离力的要求；另一方面，聚丙烯绝缘料的耐电−热性能需要继续提升，建立完善的电缆稳定性评估体系，保障聚丙烯电缆在加工制造和长期电−热条件下稳定可靠性。

参考文献　References

[1] 黄兴溢，张　军，江平开. 热塑性电力电缆绝缘材料：历史与发展[J]. 高电压技术，2018，44(5)：1377-1398.
HUANG Xingyi, ZHANG Jun, JIANG Pingkai. Thermoplastic Insulation materials for power cables: history and progress[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(5): 1377-1398.

[2] 钟力生，任海洋，曹　亮，等. 挤包绝缘高压直流电缆的发展[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3473-3489.
ZHONG Lisheng, REN Haiyang, CAO Liang, et al. Development of high voltage direct current extruded cables[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3473-3489.

[3] 赵健康，赵　鹏，陈铮铮，等. 高压直流电缆绝缘材料研究进展评述[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3490-3503.
ZHAO Jiankang, ZHAO Peng, CHEN Zhengzheng, et al. Review on progress of HVDC cables insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3490-3503.

[4] 何金良，彭　琳，周　垚. 环保型高压直流电缆绝缘材料研究进展[J]. 高电压技术，2017，43(2)：337-343.
HE Jinliang, PENG Lin, ZHOU Yao. Research progress of environment-friendly HVDC power cable insulation materials[J]. High voltage Engineering, 2017, 43(2): 337-343.

[5] BELLI S, PEREGO G, BAREGGI A, et al. P-laser: breakthrough in power cable systems[C]// Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. San Diego, USA: IEEE, 2010: 1-5.

[6] BARBER K, ALEXANDER G. Insulation of electrical cables over the past 50 years[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2013, 29(3): 27-32.

[7] 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.

[8] 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.
SONG Jianing, DU Bin, ZHANG Zhenli, et al. Research progress in polypropylene based insulation materials for direct current power cables[J]. China plastics, 2022, 36(11): 174-182.

[9] KURAHASHI K, MATSUDA Y, UEDA A, et al. The application of novel polypropylene to the insulation of electric power cable[C]// Proceedings of IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition. Yokohama, Japan: IEEE, 2002: 1278-1283.

[10] YOSHINO K, DEMURA T, KAWAHIGASHI M, et al. Application of a novel polypropylene to the insulation of an electric power cable[J]. Electrical Engineering in Japan, 2004, 146(1): 18-26.

[11] KURAHASHI K, MATSUDA Y, MIYASHITA Y, et al. The application of novel polypropylene to the insulation of electric power cable (3)[J]. Electrical Engineering in Japan, 2006, 155(3): 1-8.

[12] HUANG X Y, ZHANG J, JIANG P K, et al. Material progress toward recyclable insulation of power cables part 2: polypropylene-based thermoplastic materials[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2020, 36(1).

[13] 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.

[14] STEVENS G C, PYE A, VAUGHAN A S, et al. High performance thermoplastic cable insulation systems[C]// Proceedings of 2016 IEEE International Conference on Dielectrics. Montpellier, France: IEEE, 2016: 272-275.

[15] WAKAYAMA S, KAWAKAMI T, KOBAYASHI S, et al. Development of evaluation method of long-term-reliability in bioceramics under body environment[J]. Proceedings of the JSME Bioengineering Conference and Seminar, 2002, 13: 41-42.

[16] 孟 滔. 改性聚丙烯绝缘料的工业生产及应用[J]. 兰化科技，1992，10(4)：277-282.
MENG Tao. Industrial production and application of modified polypropylene insulation material[J]. Petrochemical Technology & Application, 1992, 10(4): 277-282.

[17] 何叶尔·李力. 聚丙烯树脂的加工与应用[M]. 2 版. 北京：中国石化出版社，1998.
Hoyer·Lili. Processing and application of polypropylene resin[M]. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 1998.

[18] 高明玉. 茂金属聚丙烯产品研究进展及应用[J]. 石油化工，2019，48(7)：746-752.
GAO Mingyu. Research process and application of metallocene polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(7): 746-752.

[19] 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/OL]. 高电压技术，2022：1-8 [2022-11-16]. 10.13336/j.1003-6520.hve.20220519.
YANG Kai, REN Yongruo, LI Jianying, et al. Effect of regulating crystalline structure by copolymerizing with ethylene on the electrical performance of polypropylene cable insulation materials[J/OL]. High Voltage Engineering, 2022: 1-8[2022-11-16]. 10.13336/j.1003-6520.hve. 20220519.

[20] ZHOU S F, YU F, YANG W, et al. Effect of sPP content on electrical tree growth characteristics in PP-blended cable insulation[J]. Materials, 2020, 13(23).

[21] LEE S W, KIM H J, KWON I S, et al.. Evaluation of electrical performance and life estimation of PPs for HVDC power cable[J]. Energies, 2021, 14(18).

[22] HOSIER I L, VAUGHAN A S, SWINGLER S G, et al. On the effects of morphology and molecular composition on the electrical strength of polyethylene blends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(17): 2309-2322.

[23] 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.

[24] CHEN H B, KARGER-KOCSIS J, WU J S, et al. Fracture toughness of α- and β-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers[J]. Polymer, 2002, 43(24): 6505-6514.

[25] 邢 倩，李荣波. 聚丙烯釜内合金物理分级方法进展[J]. 高分子材料科学与工程，2019，35(3)：185-190.
XING Qian, LI Rongbo. Advances in physical fractionation of polypropylene in-reactor alloy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 185-190.

[26] 赵 莹，刘国明，周 勇，等. 聚丙烯多层次结构调控：成核作用与合金化研究进展[J]. 高分子通报，2021(6)：35-47.
ZHAO Ying, LIU Guoming, ZHOU Yong, et al. Research advances of multiscale structure mediation of polypropylene: nucleation effect and blend[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2021(6): 35-47.

[27] 杨吉祥，张福华，张顶顶，等. PP/PET 复合材料改性研究进展[J]. 工程塑料应用，2020，48(1)：136-141.
YANG Jixiang, ZHANG Fuhua, ZHANG Dingding, et al. Research progress on modification of PP/PET composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1): 136-141.

[28] 周旭林，吉华建，沙 金，等. 固相拉伸作用对聚丙烯片材聚集态结构与力学性能和热性能的影响[J]. 中国塑料，2019，33(7)：1-5.
ZHOU Xulin, JI Huajian, SHA Jin, et al. Effect of solid phase stretching on aggregation structure, mechanical performance and thermal properties of polypropylene sheet[J]. China Plastics, 2019, 33(7): 1-5.

[29] 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)：58-62，68.
WANG Fan, LIU Xiaoyan, ZHOU Ling, et al. Structure and properties of IPC[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(1): 58-62, 68.

[30] 封水彬，蒋文军，柯君豪. 聚丙烯釜内合金性能、结构研究及产品开发[J]. 石化技术与应用，2017，35(4)：292-295，299.
FENG Shuibin, JIANG Wenjun, KE Junhao. Study on physical properties, structures and products development of polypropylene in-situ alloy[J]. Petrochemical Technology & Application, 2017, 35(4): 292-295, 299.

[31] 王 松. 聚丙烯及其共聚物分子链结构、凝聚态结构与材料性能研究[D]. 长春：中国科学院长春应用化学研究所，2003.
WANG Song. Chain structure, condensed state structure and properties of propylene polymers[D]. Changchun, China: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, 2003.

[32] 姚晶晶. BPE/PP 聚合物共混体系的结构形态及其性能研究[D]. 西安：西安交通大学，2016.
YAO Jingjing. Structure, morphology and properties of BPE/PP polymer blends[D]. Xi'an, China: Xi'an Jiaotong University, 2016.

[33] DU B X, XU H, LI J, et al. Space charge behaviors of PP/POE/ZnO nanocomposites for HVDC cables[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 3165-3174.

[34] 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.

[35] GAUTAM S, BALIJEPALLI S, RUTLEDGE G C. Molecular simulations of the interlamellar phase in polymers: effect of chain tilt[J]. Macromolecules, 2000, 33(24): 9136-9145.

[36] ZHANG W, XU M, HE M X, et al. Effect of the β-crystal formation in isotactic polypropylene used for eco-friendly insulating material[C]// Proceedings of the 2017 1st International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. Xi'an, China: IEEE, 2017: 419-423.

[37] 傅奇炜. 聚丙烯的晶体结构表征[J]. 生物化工，2020，6(3)：99-101.
FU Qiwei. Crystal structure characterization of polypropylene[J]. Biological Chemical Engineering, 2020, 6(3): 99-101.

[38] 张国辉，王　雷，王　丽. 不同晶型成核剂在聚丙烯改性中的应用[J]. 塑料制造，2009(3)：49-52.
ZHANG Guohui, WANG Lei, WANG Li. Applications of different crystalline nucleating agents in PP modification[J]. Plastics Manufacture, 2009(3): 49-52.

[39] 傅　强，黄　锐. γ 晶型聚丙烯及其转变[J]. 高分子材料科学与工程，1999，15(4)：69-71.
FU Qiang, HUANG Rui. γ-α solid-solid phase transition of polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1999, 15(4): 69-71.

[40] 甄薇薇，李慧慧，闫寿科. 等规聚丙烯 β 晶型向 α 晶型的相转变行为研究进展[J]. 高分子学报，2017(4)：580-586.
ZHEN Weiwei, LI Huihui, YAN Shouke. Research progress on phase transformation behavior of β to α-form isotactic polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 49(4): 580-586.

[41] 陈铮铮，赵　鹏，李震宇，等. 评价直流电缆绝缘材料电性能的有效方法[J]. 高电压技术，2021，47(10)：3558-3565.
CHEN Zhengzheng, ZHAO Peng, LI Zhenyu, et al. Effective method for evaluating the electrical properties of DC cable insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3558-3565.

[42] 赵　鹏，陈铮铮，赵健康，等. 不同形式电压下高压直流电缆试验终端电场与空间电荷分布计算[J]. 高电压技术，2021，47(11)：4087-4094.
ZHAO Peng, CHEN Zhengzheng, ZHAO Jiankang, et al. Calculation of electric field and space charge distribution of HVDC cable test terminal under different voltages[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(11): 4087-4094.

[43] 张晓萌，宋文波，胡慧杰，等. 聚丙烯多反应器釜内合金的结构与性能[J]. 石油化工，2015，44(8)：953-957.
ZHANG Xiaomeng, SONG Wenbo, HU Huijie, et al. Structure and properties of multi-reactor polypropylene alloy[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(8): 953-957.

[44] BENSASON S, MINICK J, MOET A, et al. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34(7): 1301-1315.

[45] BENSASON S, STEPANOV E V, CHUM S, et al. Deformation of elastomeric ethylene-octene copolymers[J]. Macromolecules, 1997, 30(8): 2436-2444.

[46] BENSON R S, MOORE E A, MARTINEZ-PARDO M E, et al. Effect of gamma irradiation on ethylene-octene copolymers produced by constrained geometry catalyst[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999, 151(1/4): 174-180.

[47] 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.
ZHOU Mengsi. Polypropylene toughened by different elastomers[D]. Changchun, China: Changchun University of Technology, 2013.

[48] 朱东升，张宝善，韩　丹，等. 橡胶/弹性体增韧改性聚丙烯研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料，2015，13(2)：34-39.
ZHU Dongsheng, ZHANG Baoshan, HAN Dan, et al. Research progress in toughening modification of polypropylene by rubber/elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(2): 34-39.

[49] 王　勇，姚占海，宋永贤，等. 反应挤出条件对 PP-*g*-GMA 接枝率、接枝效率和熔体流动速率的影响[J]. 应用化学，2001，18(6)：466-468.
WANG Yong, YAO Zhanhai, SONG Yongxian, et al. Influence of reactive extruding conditions on the grafting degree, grafting efficiency and melt flow rate of PP-*g*-GMA[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(6): 466-468.

[50] ZHOU Y, YUAN C, WANG S J, et al. Interface-modulated nanocomposites based on polypropylene for high-temperature energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2020, 28: 255-263.

[51] FUSE N, OKADA M, OHKI Y, et al. Photoluminescence in polyamide/mica and polyethylene/MgO nanocomposites induced by ultraviolet photons[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(5): 1215-1223.

[52] 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(1): 42863.

[53] 周　垚，党　斌，胡　军，等. 纳米氧化镁颗粒对聚丙烯的性能调控[J]. 中国电机工程学报，2016，36(24)：6619-6626.
ZHOU Yao, DANG Bin, HU Jun, et al. Effect of magnesium oxide nanoparticles on tailoring the properties of polypropylene[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(24): 6619-6626.

[54] 江平开，孙小金，黄　宇，等. 纳米氧化镁聚丙烯复合绝缘材料的制备及其性能[J]. 高电压技术，2017，43(2)：355-366.
JIANG Pingkai, SUN Xiaojin, HUANG Yu, et al. Preparation of MgO/polypropylene insulation nanocomposites and their properties[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(2): 355-366.

[55] ZHANG L, ZHOU Y X, CUI X Y, et al. Space charge behavior of XLPE/SiO_2 nanocomposites with nanoparticle surface modification[C]// Proceedings of 2014 IEEE Electrical Insulation Conference. Philadelphia, USA: IEEE, 2014: 424-433.

[56] DANG B, HE J L, HU J, et al. Tailored sPP/silica nanocomposite for ecofriendly insulation of extruded HVDC cable[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 686248.

[57] 高铭泽. 聚丙烯基电缆绝缘材料改性方法与介电性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2020.
GAO Mingze. Study on modification method and dielectric properties of polypropylenebased cable insulation material[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2020.

[58] WANG S J, ZHA J W, WU Y H, et al. Preparation, microstructure and properties of polyethylene/alumina nanocomposites for HVDC insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(6): 3350-3356.

[59] 王盼盼. 高接枝率的马来酸酐接枝聚丙烯制备和表征[D]. 青岛：青岛科技大学，2019.
WANG Panpan. Preparation and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene with high grafting rate[D]. Qingdao, China: Tsingtao University of Science & Technology, 2019.

[60] 陈立军，陈丽琼，张欣宇，等. 马来酸酐接枝聚丙烯的方法及其发展[J]. 合成树脂及塑料，2006，23(6)：68-71.
CHEN Lijun, CHEN Liqiong, ZHANG Xinyu, et al. Methods of

grafting maleic anhydride onto polypropylene and their development[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(6): 68-71.

[61] 费建奇，赵 伟，忻 海，等. 聚丙烯的自由基接枝共聚改性[J]. 石化技术与应用，2006，24(4)：323-327.
FEI Jianqi, ZHAO Wei, XIN Hai, et al. Modification of polypropylene by radical graft copolymerizeation[J]. Petrochemical Technology & Application, 2006, 24(4): 323-327.

[62] 沈之丞. 聚丙烯的熔融接枝反应改性研究[D]. 杭州：浙江大学，2010.
SHEN Zhicheng. Study on modification of nolvpropvlene via grafting reaction in the melt[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2010.

[63] ZHA J W, WU Y H, WANG S J, et al. Improvement of space charge suppression of polypropylene for potential application in HVDC cables[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(4): 2337-2343.

[64] ZHOU Y, HU J, DANG B, et al. Mechanism of highly improved electrical properties in polypropylene by chemical modification of grafting maleic anhydride[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(41): 415301.

[65] ZHOU Y, NIU H, KONG L, et al. Probing into the pristine basic morphology of high impact polypropylene particles[J]. Polymer, 2009, 50(19): 4690-4695.

[66] HUANG X Y, FAN Y 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(3): 1446-1456.

[67] 陈 锋. 抗冲共聚聚丙烯结构–性能关系的考察及聚丙烯的抗冲改性[D]. 杭州：浙江大学，2015.
CHEN Feng. Structure-property relationships of impact polypropylene coplymer and toughening for polypropylene[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2015.

[68] YANG K, LIU Y, YAN Z M, et al. Enhanced morphology-dependent tensile property and breakdown strength of impact polypropylene copolymer for cable insulation[J]. Materials, 2020, 13(18): 3935.

[69] 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 Hang, DU Boxue, LI Jin, et al. Mechanical and space charge properties of polypropylene/elastomer blends[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(10): 3214-3220.

[70] ZHOU Y, HE J L, HU J, 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.

[71] 陈 鸿，赵健康，黄凯文，等. 不同改性聚丙烯电缆绝缘料的结构与性能对比分析[J]. 电力工程技术，2022，41(05)：233-239.
CHEN Hong, ZHAO Jiankang, HUANG Kaiwen, et al. Comparative analysis of atructure and properties of different modified polypropylene cable insulation materials[J]. Electric Power Engineering Technology, 2022, 41(05): 233-239.

[72] 张 伟，徐 曼，陈光辉，等. 等规和嵌段聚丙烯的结构和性能[J]. 高电压技术，2017，43(11)：3634-3644.
ZHANG Wei, XU Man, CHEN Guanghui, et al. Structure and properties of isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymer[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(11): 3634-3644.

[73] HOSIER I L, COZZARINI L, VAUGHAN A S, et al. Propylene based systems for high voltage cable insulation applications[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 183: 012015.

[74] MAZZANTI G, MONTANARI G C, ALISON J M. A space-charge based method for the estimation of apparent mobility and trap depth as markers for insulation degradation-theoretical basis and experimental validation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, 10(2): 187-197.

[75] DIAHAM S, LOCATELLI M L. Space-charge-limited currents in polyimide films[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 242905.

[76] 赵 鹏，欧阳本红，黄凯文，等. 不同改性聚丙烯电缆绝缘料热氧老化特性和选型[J]. 高电压技术，2022，48(7)：2642-2649.
ZHAO Peng, OUYANG Benhong, HUANG Kaiwen., et al. Thermal Aging Characteristics and Selection of Different Modified Polypropylene Cable Insulating Materials[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2642-2649.

[77] 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(3): 674-680.

[78] YUAN H, ZHOU Y, ZHU Y J, et al. Origins and effects of deep traps in functional group grafted polymeric dielectric materials[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(47): 475301.

[79] LAN L, WU J D, YIN Y, et al. Effect of temperature on space charge trapping and conduction in cross-linked polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(4): 1784-1791.

[80] 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): 1380-1389.

[81] 姜柏羽，刘振学，贺爱华. 聚烯烃合金的研究进展(II)——分级方法、结构调控与性能[J]. 高分子通报，2016(1)：9-16.
JIANG Baiyu, LIU Zhenxue, HE Aihua. Research progress of polyolefin alloys (II) ——progress on fractionation methods, structure regulation and properties[J]. Polymer Bulletin, 2016(1): 9-16.

[82] MI D S, XIA C, JIN M, et al. Quantification of the effect of shish-kebab structure on the mechanical properties of polypropylene samples by controlling shear layer thickness[J]. Macromolecules, 2016, 49(12): 4571-4578.

[83] MASUBUCHI Y, WATANABE K, NAGATAKE W, et al. Thermal analysis of shear induced crystallization by the shear flow thermal rheometer: isothermal crystallization of polypropylene[J]. Polymer, 2001, 42(11): 5023-5027.

[84] PANTANI R, COCCORULLO I, VOLPE V, et al. Shear-induced nucleation and growth in isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2010, 43(21): 9030-9038.

[85] SONG S J, WU P Y, FENG J C, et al. Influence of pre-shearing on the crystallization of an impact-resistant polypropylene copolymer[J]. Polymer, 2009, 50(1): 286-295.

[86] 刘宏军，陈毅峰，陈 俊，等. 剪切应力场对聚丙烯等温结晶的影响[J]. 广东化工，2012，39(12)：83-84.
LIU Hongjun, CHEN Yifeng, CHEN Jun, et al. Effect of shear stress on isothermal crystallization of PP[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(12): 83-84.

[87] BAIG C, MAVRANTZAS V G, KRÖGER M. Flow effects on melt structure and entanglement network of linear polymers: results from a nonequilibrium molecular dynamics simulation study of a polyethylene melt in steady shear[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6886-6902.

[88] WANG G L, HOU S S, CAO J H, et al. Reinforcing and toughening isotactic polypropylene through shear-induced crystallization and β-nucleating agent induced crystallization[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(11): 233.

[89] 唐毓婧，门永锋. 剪切速率对等规聚丙烯的结晶和形貌的影响[J]. 高等学校化学学报，2016，37(2)：367-372.
TANG Yujing, MEN Yongfeng. Influence of shear on *i*-polypropylene crystallization and morphology[J]. Chemical Journal of Chinese Uni-

versities, 2016, 37(2): 367-372.
[90] VARGA J. β-modification of polypropylene and its two-component systems[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35(6): 1891-1912.
[91] 杨　俊. 聚丙烯基绝缘及半导电屏蔽料力学与电学性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2021.
YANG Jun. Mechanical and electrical properties of polypropylene-based insulating and semi-conductive shielding materials[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2021.
[92] FENG Y, HAY J N. Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer[J]. Polymer, 1998, 39(21): 5277-5280.
[93] CHEN R F, SHANGGUAN Y G, ZHANG C H, et al. Influence of molten-state annealing on the phase structure and crystallization behaviour of high impact polypropylene copolymer[J]. Polymer, 2011, 52(13): 2956-2963.
[94] ZHOU S, WANG W X, ZHAO S C, et al. Shear-induced β-form polypropylene in long chain branching isotactic polypropylene[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(2): 240-247.
[95] TIAN Y F, SONG S J, FENG J C, et al. Phase morphology evolution upon melt annealing treatment and corresponding mechanical performance of impact-resistant polypropylene copolymer[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(2/3): 893-900.
[96] YANG K, REN Y R, WU K N, et al. Enhancing electrical properties of impact polypropylene copolymer for eco-friendly power cable insulation by manipulating the multiphase structure through molten-state annealing[J]. Composites Science and Technology, 2022, 223: 109422.
[97] 孙博阳，陈　哲，谢　傲，等. 高碳黑含量聚丙烯电力电缆屏蔽材料[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1631-1638.
SUN Boyang, CHEN Zhe, XIE Ao, et al. Highly filled polypropylene/carbon black shielding materials for power cables[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1631-1638.
[98] 高丽平. PP 基热塑性半导电内屏蔽料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2018.
GAO Liping. Study on preparation and properties of PP-based thermoplastic semiconductive inner shielding materials[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2018.
[99] 朱荧科，孙博阳，张　军，等. 碳黑/MXene 热塑性电力电缆半导电屏蔽材料[J/OL]. 中国电机工程学报：1-9[2022-11-12]. 10.13334/j.0258-8013.pcsee.213119.
ZHU Yingke, SUN Boyang, ZHANG Jun, et al. Thermoplastic semiconductive shielding materials with carbon black/MXene filler[J/OL]. Proceedings of the CSEE: 1-9[2022-11-12]. 10.13334/j.0258-8013.pcsee.213119.
[100] 方　也. 新型中高压半导电屏蔽料的制备与性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2012.
FANG Ye. Preparation and properties of new semiconductive shielding composites[D]. Beijing, China: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
[101] 宋红涛. 高性能聚乙烯绝缘材料与半导电屏蔽材料制备及其性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2011.
SONG Hongtao. Rersearch on preparation and properties of high performance insulating polyethylene nanocomposites and semiconductive shield polyethylene nanocomposites[D]. Beijing, China: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
[102] 黄立辉，宋方方，胡全超. 多手段研究分析聚丙烯的热氧老化机理[J]. 中国建筑防水，2021(2)：1-4.
HUANG Lihui, SONG Fangfang, HU Quanchao. Multiple means research and analysis of the thermo-oxidative aging mechanism of polypropylene[J]. China Building Waterproofing, 2021(2): 1-4.
[103] FUSE N, HOMMA H, OKAMOTO T. Remaining issues of the degradation models of polymeric insulation used in nuclear power plant safety cables[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(2): 571-581.
[104] 李红强，谢　湖，吴文剑，等. 大分子抗氧剂的合成及应用进展[J]. 高分子材料科学与工程，2015，31(5)：178-184.
LI Hongqiang, XIE Hu, WU Wenjian, et al. Advance in synthesis and application of polymeric antioxidants[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 178-184.
[105] KASZA G, MOSNÁČKOVÁ K, NÁDOR A, et al. Synthesis of hyperbranched poly(ethyleneimine) based macromolecular antioxidants and investigation of their efficiency in stabilization of polyolefins[J]. European Polymer Journal, 2015, 68: 609-617.
[106] 吴文剑，杨树颜，蔡海宁，等. 负载型抗氧剂的制备及应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2016，32(10)：170-176，182.
WU Wenjian, YANG Shuyan, CAI Haining, et al. Progress in preparation and application of immobile antioxidant[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(10): 170-176, 182.
[107] LIM M Y, OH J, KIM H J, et al. Effect of antioxidant grafted graphene oxides on the mechanical and thermal properties of polyketone composites[J]. European Polymer Journal, 2015, 69: 156-167.
[108] 朱林华，陈鸣才. 3，5−二叔丁基−4−羟基苯甲酸十二硫酯的合成及其对聚丙烯抗氧化性能研究[J]. 化工新型材料，2013，41(9)：145-147.
ZHU Linhua, CHEN Mingcai. Synthesis of dodecyl mercaptan 3, 5-ditert-dutyl-4-hydroxybenzoate and its antioxidation activity in PP matrix[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(9): 145-147.
[109] WANG X F, WANG B B, SONG L, et al. Antioxidant behavior of a novel sulfur-bearing hindered phenolic antioxidant with a high molecular weight in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1945-1951.
[110] 程相峰，何　苗，曲敏杰，等. 抗氧剂对聚丙烯热氧老化性能的影响[J]. 大连工业大学学报，2017，36(4)：276-278.
CHENG Xiangfeng, HE Miao, QU Minjie, et al. Effects of antioxidant on thermal oxidative degradation properties of polypropylene[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2017, 36(4): 276-278.
[111] TANG H Y, LIU P, LU M, et al. Thermal-oxidative effect of a co-condensed nanosilica-based antioxidant in polypropylene[J]. Polymer, 2017, 112: 369-376.



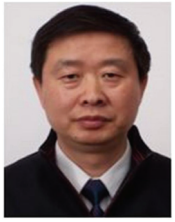
欧阳本红
1980—，男，博士，教授级高工
主要从事电缆运行和可靠性研究工作
E-mail: ouyangbenhong@epri.sgcc.com.cn

OUYANG Benhong
Ph.D., Professor



赵　鹏(通信作者)
1993—，男，硕士
主要从事直流电缆、绝缘材料应用评价研究工作
E-mail: 1543639122@qq.com

ZHAO Peng
Corresponding author



赵健康
1963—，男，博士，教授级高工
主要从事电力电缆运行技术研究工作
电话：(027)59258205
E-mail: zhaojiankang@epri.sgcc.com.cn

ZHAO Jiankang
Ph.D., Professor

收稿日期　2022-09-30　修回日期　2022-11-17　　编辑　冉沐晨