第 49 卷 第 11 期：4480-4489 高电压技术 Vol.49, No.11: 4480-4489
2023 年 11 月 30 日 High Voltage Engineering November 30, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231488

硅烷接枝聚丙烯的直流电性能与陷阱机制

彭向阳[1]，姚 驰[2]，余 欣[1]，胡世勋[2]，范亚洲[1]，何金良[2]
（1. 广东省电力装备可靠性企业重点实验室(广东电网公司电力科学研究院)，广州 510080;
2. 清华大学电机工程与应用电子技术系，北京 100084）

摘 要：为研究接枝改性聚丙烯(polypropylene, PP)作为可回收直流电缆绝缘的电气性能及其调控机理，制备了乙烯基三乙氧基硅烷(vinyltriethoxysilane, VTES)接枝改性的聚丙烯，并重点对其常温和高温下的击穿场强、体积电阻率和相关的陷阱特性与机制进行了测试与分析。实验研究表明：接枝硅烷后的聚丙烯在 30 ℃和 90 ℃两种温度以及电缆绝缘层工作场强的条件下，其电阻率最高提升 2~3 倍，击穿场强提升接近 10%，空间电荷被显著抑制；接枝硅烷可以在材料中引入大量深陷阱。仿真分析表明，接枝硅烷能够在材料中引入较深的电子陷阱能级和较深的静电势阱。陷阱和势阱可以捕获自由载流子，影响电荷输运过程，从而实现电阻率的提升。该文工作可为后续接枝改性聚丙烯直流电缆绝缘材料研究与开发提供参考。

关键词：高压直流电缆；聚丙烯；接枝改性；硅烷；直流电阻率；陷阱能级；势阱

DC Electrical Properties and Trap Mechanism of Silane-grafted Polypropylene

PENG Xiangyang[1], YAO Chi[2], YU Xin[1], HU Shixun[2], FAN Yazhou[1], HE Jinliang[2]
(1. Guangdong Key Laboratory of Electric Power Equipment Reliability, Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China; 2. Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to study the electrical properties of grafted polypropylene (PP) which can be used as recyclable DC cable insulation and its regulation mechanism, the polypropylene grafted by vinyltriethoxysilane (VTES) was prepared. The breakdown strength, DC resistivity under room and high temperatures, and the related trap characteristics and mechanism were tested and analyzed. The experimental results show that, for the silane-grafted PP, the electrical resistivity is enhanced by 2~3 times at most under the working electric field of the cable insulation layer, and under the two temperature conditions of 30 ℃ and 90 ℃. The breakdown strength can be enhanced by nearly 10% compared with pure PP, and the space charge accumulation is significantly suppressed. Grafted silane can introduce a large number of deep traps into the material. The simulation results show that grafted silane can introduce deep electron trap levels and deep electrostatic potential wells into the material. Traps and potential wells can capture free carriers and affect the charge transport process, thus achieving an increase in resistivity. The work in this paper can provide some references for the subsequent research and development of grafted polypropylene DC cable insulation materials.

Key words: HVDC cable; polypropylene; grafting modification; silane; DC resistivity; trap level; potential well

0 引言

输电线路作为电力传输载体，是电力系统最重要的部分之一。随着我国电能需求的快速增长，高压输电呈现长距离、大容量的发展趋势[1-2]。其中，高压直流输电因其具有较高的输送容量、较好的经济性、稳定性和可靠性而展现出巨大的应用优势，从而得到广泛的研究与快速发展[3]。

目前我国电力传输主要采用传统的架空输电线路，其输电走廊需要占据大量宝贵的土地资源。使其进一步发展受到限制。电缆输电因其不占用土地资源的优势，成为高压直流输电技术中极为重要的发展方向。其中，高压直流电缆的制造与研发，尤其是电缆绝缘材料的研发非常关键。目前，传统直流电缆采用的绝缘材料主要为交联聚乙烯(crosslinked polyethylene, XLPE)，其具有成本低、绝缘性能好、加工工艺较简等优点。但直流 XLPE 绝缘长期允许使用温度只有约 70 ℃[4]，限制了电缆的最高载流量和输送容量，无法满足日益增长的电能输送要求；此外，XLPE 生产过程中交联工艺产生的副产物会对材料的长期绝缘性能产生负面影

基金资助项目：国家自然科学基金 (52237001)；南方电网公司科技项目(GDKJXM20220366)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52237001), Science and Technology Project of China Southern Power Grid (GDKJXM20220366).

响；另外，XLPE 属于热固性材料，难以回收利用，而焚烧等传统处理方式势必严重污染环境[5-6]。这与目前我国电网绿色环保发展方向背道而驰。最重要的是，目前国内 110 kV 以上电压等级的 XLPE 绝缘料几乎全部依赖进口[4]，这对实现我国电力装备自主化与国产化造成障碍。因此，为实现电缆输电系统的进一步发展，满足电能传输需求，脱离对国外产品、技术的依赖，独立自主地开发新型可回收的高压直流电缆绝缘材料显得十分必要。

聚丙烯(polypropylene, PP)作为石油化工的一种主要产品，具有较 XLPE 更强的绝缘性能，更高的使用温度，并具备热塑可回收特性，得到电缆制造业界的广泛关注。目前国内外针对 PP 作为高压直流电缆绝缘材料的研究已经广泛开展。大量研究表明，采用无机纳米颗粒掺杂的改性方式能够有效提升 PP 的电气绝缘性能。上海交通大学江平开课题组、清华大学何金良课题组等都对此进行了全面深入的研究[7-11]，发现将 PP 基体与少量 MgO、ZnO、Al_2O_3 等纳米颗粒共混可以显著提升材料的电气性能，包括更高的直流击穿场强、更低的泄漏电流，和更强的空间电荷抑制效果等[9-11]。研究认为，无机纳米颗粒的掺杂可以在 PP 基体中引入大量深陷阱能级，起到捕获载流子，降低载流子迁移率的作用，从而影响其宏观电气性能[10]。但是，纳米掺杂改性提升电气绝缘性能的一个重要前提是需要保证纳米颗粒在基体中良好分散，这在纳米复合材料的制备中难以精确控制。纳米颗粒的团聚会导致电气性能下降[9]，限制了纳米掺杂改性在工程上大规模绝缘材料制备的应用。

接枝改性是另一种较为有效的高分子材料改性方式，尤其在电气绝缘提升方面展现出了非凡的潜力。目前已有国内外专家学者对接枝改性聚烯烃材料在电缆绝缘上的应用进行了研究。如韩国科学技术院的 Lee 等发现马来酸酐接枝低密度聚乙烯可以使其电导电流和异极性电荷大大减少[12]。东京电力公司的 Yoshifuji 等发现少量的极性基团接枝即可使高密度聚乙烯中的空间电荷达到均匀分布[13]。清华大学何金良课题组分别研究了 PP 接枝马来酸酐和苯乙烯单体的电气绝缘性能，发现其直流击穿场强、空间电荷注入阈值场强明显提升，泄漏电流和空间电荷积聚被显著抑制[14-17]。研究发现，在 PP 上接枝上述化学基团也能够引入深陷阱能级，进而影响其电气绝缘性能[14-15]。相比纳米改性方式，接枝改性没有团聚问题，同时也能实现电气绝缘性能的提升，更适合工程上大规模制备，具有更佳的应用前景。

硅烷在纳米复合材料中常用作提升纳米颗粒和基体之间相容性的偶联剂，其分子本身亦具有一定的极性。有研究表明，硅烷偶联剂本身也会对纳米复合材料中的电荷陷阱分布产生影响，进而影响宏观电气性能[18-19]。因此，将硅烷直接接枝到高分子链上也有可能起到和纳米掺杂类似的效果，值得进一步研究。本文制备了硅烷接枝改性聚丙烯，并对其常温和高温下的击穿场强、体积电阻率等直流电性能进行了测试。进一步地，还通过形貌表征分析和计算仿真对硅烷接枝导致的材料内陷阱特性变化进行了深入分析和讨论。本研究旨在揭示接枝硅烷对聚丙烯微观陷阱特性和宏观电阻率的影响机理，有望对新型接枝改性聚丙烯电缆绝缘材料的研发提供一定理论依据和参考。

1　材料的制备与测试

1.1　硅烷接枝改性材料的制备

使用茂名石化生产的牌号为 T30s 的均聚聚丙烯粉料作为接枝基料，熔融指数为 3.7 g/10 min。接枝单体使用北京百灵威科技有限公司生产的乙烯基三乙氧基硅烷(vinyltriethoxysilane, VTES)，其分子结构如图 1 所示。可见 VTES 具有以硅原子 Si 为中心的非对称四面体结构。

接枝反应的引发剂采用西陇科学股份有限公司生产的过氧化苯甲酰(dibenzoyl peroxide, BPO)。其反应过程如图 2 所示，可简要描述为：引发剂 BPO 在加热条件下分解为 BPO 自由基；自由基可以夺取 PP 主链的氢原子形成大分子自由基；大分子自由基和 VTES 的乙烯基双键发生加成反应，从而完成接枝过程。具体实验反应过程为：称取一定质量的 T30s 粉料，加入不锈钢反应釜中，用氮气置换釜中

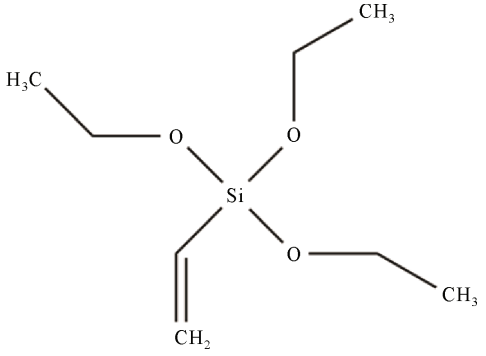


图 1　接枝单体 VTES 的分子结构

Fig.1　Molecular structure of VTES

气体。再称取质量分数 10%的接枝单体 VTES，加入适量引发剂 BPO 分别配置成均匀溶液。之后将溶液加入反应釜中与 T30s 粉料混合搅拌 30 min。接着将反应釜加热至 90 ℃反应 4 h，反应结束后停止加热，用氮气吹扫。最终制出接枝单体质量分数 10%的接枝 PP 材料，记为 PP-g-VTES。

为测定接枝产物的接枝率和接枝含量，取 2~4 g 接枝产物放入索氏抽提器中，用乙酸乙酯(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)抽提 24 h，去除未反应的单体及其均聚物，最后烘干称重。利用式(1)和式(2)计算接枝率和接枝效率：

$$R_G = (w_1 - w_0) / w_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$E_G = (w_1 - w_0) / w_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中：R_G 为接枝率；E_G 为接枝效率；w_0 为 PP 的质量；w_1 为 PP-g-VTES 抽提后的质量；w_2 为加入的硅烷单体的质量。

为方便材料后续电性能测试，将制得的接枝改性 PP 材料在平板硫化机上压制成薄片样品。压制过程中压力设定为 10 MPa，压制温度为 200 ℃。降温过程中的压力设定同样为 10 MPa，并采用循环水冷却方式。未接枝的 PP 也压制成薄片样品作为测试时的对照。

1.2 接枝基团表征

为表征硅烷基团的成功接枝，使用傅里叶红外光谱分析(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR)表征接枝产物上基团的特征峰。测试时采用透射模式表征，扫描波数分辨率为 4 cm^{-1}，扫描范围为 650~4000 cm^{-1}。

1.3 接枝 PP 形貌表征

为探究接枝硅烷基团对 PP 表面形貌的影响，采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对接枝前后 PP 的微观形貌进行表征。材料在表征前先在液氮环境中进行脆断，取其平整断面进行观察。为提高 SEM 图像的清晰度，测试前对样品断面进行喷金，测试时电子加速电压为 10 kV，放大倍数为 1000 倍。

为探究接枝硅烷基团对 PP 的结晶形貌的影响，采用偏光显微镜(polarizing microscope, POM)配合控温热台对接枝前后 PP 的结晶形貌进行观察。表征前先将样品在 200 ℃下熔融，然后缓慢降温至 90 ℃并观察其球晶形貌，观察时放大倍数为 50 倍。

1.4 接枝 PP 热性能表征

为考察接枝前后材料热性能的变化情况，采用

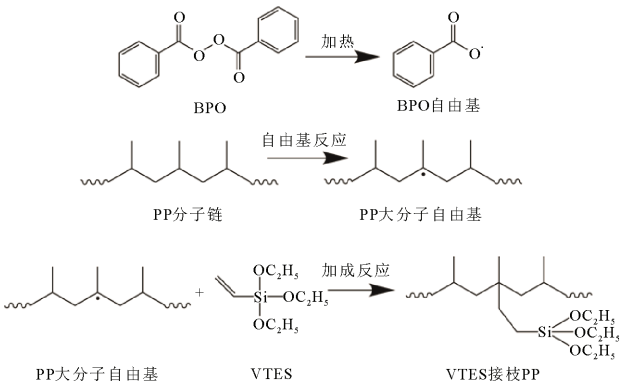


图 2 VTES 接枝反应示意图

Fig.2 Schematic diagram of VTES grafting reaction

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)对材料的热性能进行表征。样品质量约为 5 mg，先在 200 ℃下保持 5 min 去除热历史影响，然后匀速降温至 10 ℃测量结晶过程。之后重新匀速升温至 200 ℃测量熔融过程。设备记录测试全过程中的热流以对材料热性能参数进行分析。测试过程中的升降温速率统一为 10 ℃/min。

1.5 直流击穿场强测试

材料的直流击穿场强采用球–球电极搭配直流高压发生器进行测试。测试样品平均厚度为 100 μm，夹在直径 20 mm 的球–球电极之间并浸泡在硅油中(防止表面闪络)。测试时施加升压速率 2 kV/s 的直流电压直至击穿，击穿后记录其击穿电压并除以击穿点厚度得到实验击穿场强数值。每个样品测试 16 个不同位置的击穿场强并采用双参数 Weibull 分布进行数据分析。所有测试均在常温 30℃和高温 90℃下进行。

1.6 直流体积电阻率测试

材料的直流体积电阻率使用三电极法进行测量。测试时整个三电极系统置于温控烘箱内，温度控制在 30 ℃和 90 ℃下分别进行测量。样品的平均厚度为 100 μm，表面采用磁控溅射仪喷溅直径 20 mm 的圆形金镀层以保障与电极的良好接触。测试时施加强度为 10、20、30、40 kV/mm 的直流电场，同时样品的体泄漏电流由静电电流计(美国 Keithley 2635B)进行测量，并取稳定时的电流平均值按照国标 GB/T 1410—2006 的要求计算直流体积电阻率。每种样品测试 3 次，并做出误差棒进行分析。

1.7 空间电荷分布测试

材料的空间电荷分布采用脉冲电声法(pulsed electro-acoustic method, PEA)进行测试。样品厚度约

为 200 μm，在 30 ℃条件下，在样品上施加电场强度为 40 kV/mm 的直流电场 30 min，同时由示波器记录测得的空间电荷波形，并用计算机处理获得空间电荷的动态分布。

1.8　热刺激电流陷阱测试

为分析材料内的陷阱分布特性，采用热刺激电流测试(thermally stimulated current, TSC)测量接枝改性 PP 的热刺激电流。测试前将样品压制成平均厚度 100 μm 左右的薄膜。并在样品两面溅射直径 20 mm 的圆形金电极。测试中首先将样品在 70 ℃下用 8 kV/mm 的直流电场极化 30 min，然后迅速将样品降温至−80 ℃。之后撤去极化电压，并将样品以 3 ℃/min 的升温速度从−80 ℃加热至 120 ℃，同时测量升温过程激发的热刺激电流。

1.9　基于量子化学的 VTES 接枝 PP 仿真计算

使用量子化学分析软件 Gaussian16 对接枝 VTES 的聚丙烯和纯聚丙烯链段进行陷阱能级分析和静电势仿真。首先在 GaussView 中建立由 12 个丙烯单体聚合而成的 PP 链段，然后在中间第 6 个丙烯单体上接枝 1 个 VTES 基团，记作 PP-g-VTES。对于这两个结构，在 B3LYP-D3(BJ)泛函和 6-31G(d)基组条件下进行几何优化以获得其稳定构象，然后计算其最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbitals, HOMO)和最低非占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO)，并计算其电子态密度谱(density of states, DOS)[20]。另一方面，在获得的稳定构象基础上，对这两个结构的分子表面静电势分布(electrostatic potential, ESP)进行计算。

2　实验结果与讨论

2.1　硅烷接枝改性 PP 的接枝表征

PP-g-VTES 的接枝率和接枝效率测量结果如表 1 所示。可见有超过一半的 VTES 接枝到了 PP 上。即实际接枝率约为 5%。按照前期研究经验，接枝基团的接枝率在 5%~10%之间是能够实现电性能显著提升的较为理想的区间。考虑到接枝过程有可能会出现基团无法成功接枝或自聚的可能性，实际添加的接枝基团含量一般会略高于目标接枝率。故本文中设置的 10%接枝含量能够实现基团的实际接枝率在较为理想的范围内。

接枝改性 PP 和纯 PP 的 FT-IR 红外吸收谱如图 3 所示。从图中可见相比未接枝 PP，硅烷接枝改性 PP 在波数为 1081 cm^{-1} 的位置出现明显的吸收峰。

表 1　硅烷接枝改性 PP 的接枝率与接枝效率

Table 1　Grafting rate and grafting efficiency of VTES grafting modified PP

测试样品	单体质量分数/%	接枝率 R_G/%	接枝效率 E_G/%
PP	0	0	0
PP-g-VTES	10.0	5.1	51

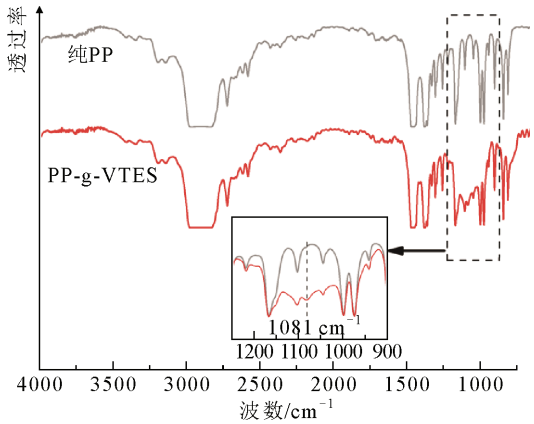


图 3　硅烷接枝改性 PP 的 FT-IR 吸收谱

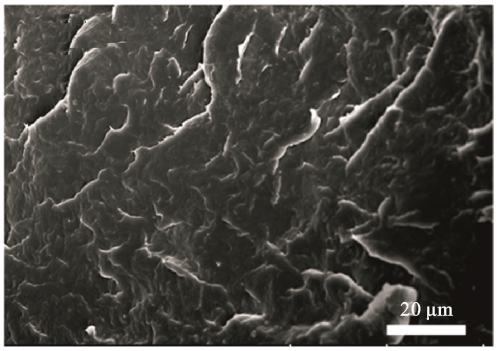
Fig.3　FT-IR absorption spectra of VTES grafting modified PP

这个吸收峰对应于接枝 VTES 基团上硅氧 Si—O 键的伸缩振动，因此可以证明 VTES 单体成功接枝到了 PP 分子链上。

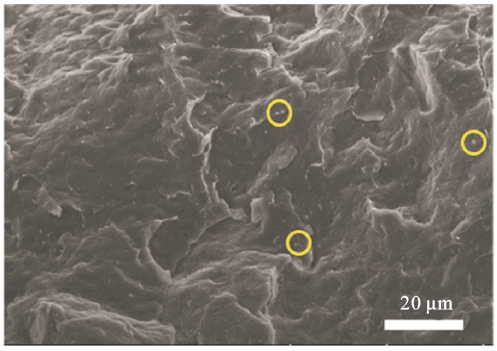
2.2　接枝 PP 的形貌表征

接枝前后 PP 的 SEM 微观形貌如图 4 所示。从图 4 可见接枝前后 PP 的表面形貌并无明显变化，但接枝后依稀可见材料中出现了一些微小颗粒(见圆圈标注)。这种颗粒一方面可能是接枝的 VTES 形成单体长链或发生自聚导致，另一方面可能是聚丙烯在反应过程中部分小分子量链段聚集而形成。这种小颗粒的尺寸处于纳米级别，能够与材料基体形成大量的物理界面区，而这对于材料的陷阱分布有着显著的影响。

接枝前后 PP 的结晶形貌如图 5 所示。在纯 PP 中可观察到较清晰完整的球晶形状，球晶尺寸也较大。但在接枝 VTES 后，整个 POM 镜下的视野变暗淡，球晶晶界变得模糊，难以观察到完整的球晶形状，球晶整体变得细碎而难以辨认。这表明接枝 VTES 后使得球晶的尺寸减小，形状不规整，结晶不完全，晶界变得模糊。该现象可以归因于 VTES 接枝基团具有较大的体积(如图 1 化学结构式所示)。接枝 VTES 不仅增加了 PP 的支链化程度，使得 PP 分子链变得更加不规整，而且具有较大体积的



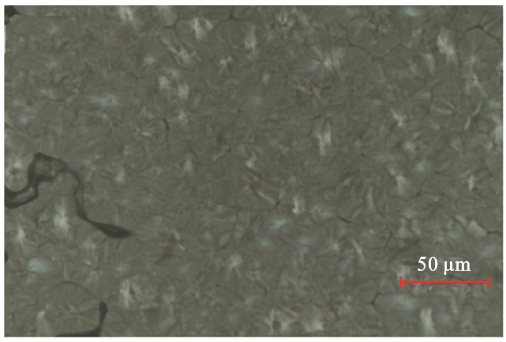
(a) PP



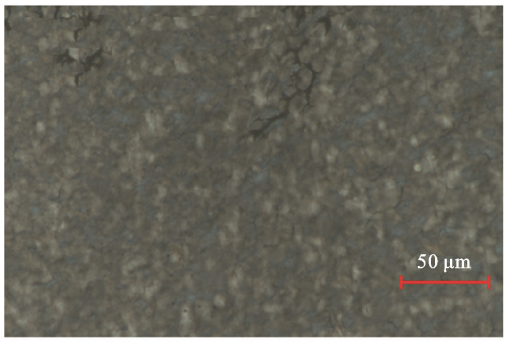
(b) PP-g-VTES

图 4　接枝 VTES 前后 PP 的扫描电子显微镜形貌

Fig.4　SEM microscopic morphology of PP before and after grafting VTES



(a) PP



(b) PP-g-VTES

图 5　接枝 VTES 前后 PP 的偏光显微镜结晶形貌

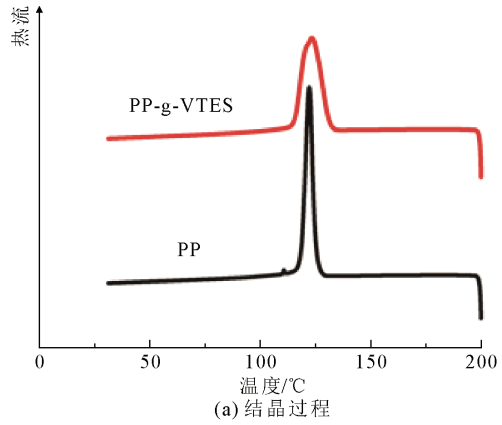
Fig.5　Crystallization morphology of PP before and after grafting VTES by POM

VTES 基团本身又具有较强的空间位阻效应。上述原因都会阻碍 PP 分子链的有序折叠，进而影响 PP 的结晶完善程度。此外，接枝的 VTES 基团还有可能作为 PP 的成核中心，从而诱发 PP 的异相成核。这也会导致 PP 的球晶数量增多而体积减小，边界模糊。由此可见，接枝少量的 VTES 基团会导致 PP 的微观形貌发生明显变化，从而对其宏观电性能产生影响。

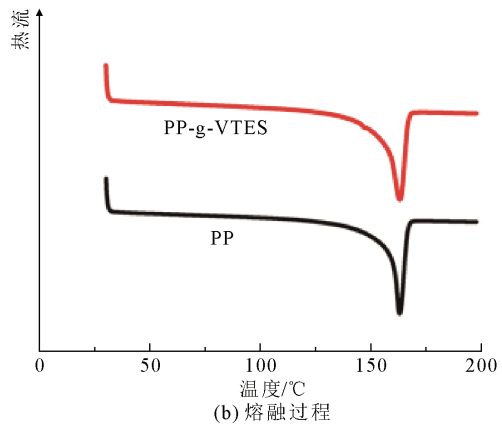
2.3　接枝 PP 的热性能

接枝前后 PP 的 DSC 结晶和熔融曲线如图 6 所示。其中朝上的峰表示放热，朝下的峰为吸热。由此计算得到的接枝前后 PP 的热性能参数如表 2 所示。其中结晶度计算可由 DSC 测得的熔融焓值除以 100%结晶的 PP 熔融焓值(209 J/g[16])计算获得。

从图 6 和表 2 可以看到，接枝前后 PP 的熔融特性没有明显变化，熔融温度基本保持不变。这一方面说明接枝不影响材料的熔融温度，同时也说明接枝后 PP 并没有发生明显降解。然而对于结晶过程，可从图 6(a)中看到，纯 PP 的结晶峰又高又尖，而接枝后 PP 的结晶程明显扩大，峰值也降低。对应地，接枝 PP 的结晶峰温度和结晶度都略高于纯



(a) 结晶过程



(b) 熔融过程

图 6　接枝 VTES 前后 PP 的 DSC 曲线

Fig.6　DSC curves of VTES-grafted PP and pure PP

表 2　硅烷接枝改性 PP 的热性能参数

Table 2　Thermal parameters of VTES grafting modified PP

测试样品	熔融峰温/℃	结晶峰温/℃	熔融焓/(J·g^{-1})	结晶度/%
PP	162.60	122.24	101.8	48.71
PP-g-VTES	162.57	123.40	103.1	49.33

PP。上述测试结果表明：接枝 PP 的结晶过程开始更早，结晶过程相比晶型较为单一的纯 PP 更复杂，故结晶时间更长。此外，由于接枝基团异相成核的原因，导致材料整体的结晶度相比纯 PP 反而有所提高[16]。综合而言，接枝硅烷对 PP 的熔融特性影响较小，但对结晶影响较显著。而这势必也会影响其宏观电性能。

2.4　直流击穿场强

直流击穿场强是绝缘材料的基本电绝缘性能指标之一。击穿场强越高，材料的耐压性能越强。本研究中接枝前后 PP 样品的击穿场强测试结果采用双参数 Weibull 分布进行处理，如式(3)所示。

$$P(E)=1-\exp(-(E/E_C)^{\beta}) \tag{3}$$

式中：$P(E)$为累计击穿场强；E 为击穿场强测试值；E_C 为 Weibull 分布拟合计算的特征击穿场强，其对应累计击穿概率为 63.2%；β 为 Weibull 分布的形状参数，其值越高代表击穿场强数值分布越集中。30 ℃和 90 ℃下接枝前后样品的击穿场强分布与特征击穿场强如图 7 所示。从图中可见，无论是常温还是高温条件下，接枝 VTES 后特征击穿场强均有显著提升，提升水平接近 10%，这表明接枝 VTES 可以有效提升 PP 绝缘的直流击穿场强。

聚合物电介质的击穿场强影响因素非常复杂，其击穿机理包括电击穿、热击穿、电机械击穿及上述几种机理的结合等多种解释。对于本研究中的材料，接枝前后 PP 的击穿场强变化可以主要归因于接枝 VTES 基团的影响。一方面，接枝的 VTES 能够引入深陷阱。施加直流高压时材料中注入的高速运动载流子能够被深陷阱捕获而降低其动能，进而降低其对 PP 分子链骨架的冲击，延缓击穿过程，提高击穿场强。另一方面，结合 2.2 节和 2.3 节可知，接枝 VTES 基团能够显著影响 PP 的结晶形貌。而一般认为 PP 的结晶特性与其宏观击穿性能有密切关系。一方面 PP 的晶界和非晶区通常是电性能较弱的区域，容易在短时高电压下形成击穿路径。而接枝 VTES 使得 PP 的球晶尺寸变小，晶界延长并变模糊，这就有效地延长了可能形成的击穿路径长

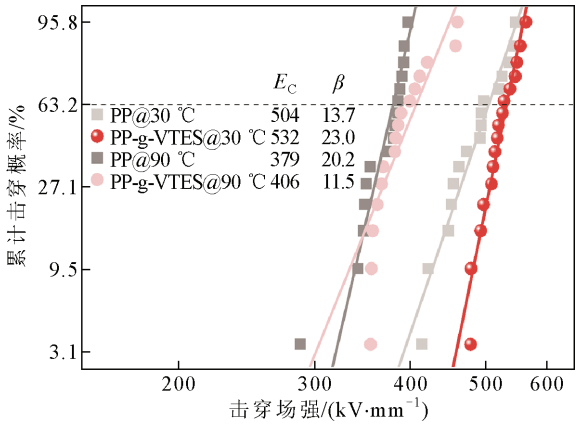


图 7　接枝 VTES 前后 PP 的常温和高温直流击穿场强

Fig.7　DC breakdown strength of PP before and after grafting VTES under room and high temperature

度，从而在短时高电压下延缓击穿的发展过程，最终提高击穿场强。另外，接枝 VTES 后 PP 的结晶度也有略微上升，这意味着材料中的非晶区成分的减少，也就是电性能较弱区域的减少，这也会对宏观击穿场强的提升起到一定积极作用。

2.5　直流体积电阻率

直流体积电阻率是绝缘材料最基础的电气性能指标。直流电阻率越高，运行时电缆绝缘层的径向泄漏电流越小，发热越低，损耗越小，材料的电气绝缘性能也越强。目前国内外交直流挤包式绝缘电缆绝缘层设计平均场强一般不超过 20 kV/mm，最高场强一般不会超过平均场强的 2 倍。故本研究中材料直流电阻率测试电场强度取 10~40 kV/mm，可涵盖电缆绝缘的绝大多数应用场景。常温 30 ℃和高温 90 ℃下的直流电阻率测试结果如图 8 所示。

从图 8(a)可以看到，在 30 ℃条件下，接枝 VTES 后的体积电阻率有明显提升。特别是在高电场(30 和 40 kV/mm)条件下，提升水平可达 2~3 倍。而在 90 ℃条件下如图 8(b)所示，VTES 接枝 PP 仍然表现为体积电阻率显著增高，提升水平接近 2 倍。这表明接枝 VTES 能够显著提升 PP 在电缆绝缘耐受电场强度范围内的体积电阻率。值得注意的是：在低电场 10 kV/mm 条件下，接枝后的 PP 体积电阻率提升非常有限，且其对应的误差区间非常大。这是因为在该电场条件下静电电流计能够测量到的直流泄漏电流非常小，只有 1~2 个 pA 量级。即使测量系统做了完善的静电屏蔽和接地处理，如此小的测量电流仍然容易受到外界杂散电流的干扰。而在这个电流数量级下极微弱的干扰会造成体积电阻率计

算值的较大波动。这可能是造成低电场条件下电阻率波动较大的原因之一。从另一个角度来说，在极低电场强度条件下的测试结果可能存在一定的偶然和随机性。相比之下，高场/高温下材料的体积电阻率测试结果更能够反映两种绝缘材料的绝缘性能相对高低。

由图 8 可见，当电场强度大于 20 kV/mm 时，VTES 接枝展现出明显的直流体积电阻率提升效果。体积电阻率 2~3 倍的提升表明该材料可以用于电场强度更高的工作环境下，而直流损耗仍然维持在较低水平。接枝 VTES 可提升 PP 直流体积电阻率的主要原因是接枝的 VTES 基团化学结构在微观层面上改变了 PP 材料内的陷阱特性及分布，从而进一步改变了 PP 原本的电荷输运特性，在宏观层面上反映为直流泄漏电流的降低，即直流电阻率的增高。接枝 VTES 对 PP 材料的陷阱特性影响机制将在本文后面的分析中深入讨论。

2.6 空间电荷测试

接枝前后 PP 的空间电荷动态分布如图 9 所示。图中水平方向由左至右为从阴极到阳极的样品厚度方向，垂直方向由下至上则代表加压时间。图中不同的颜色代表不同的电荷密度。从图中可见，纯 PP 的阴极和阳极附近都有明显的空间电荷注入，而接枝 VTES 后，样品两侧特别是阴极附近的电荷注入被显著抑制，电荷均匀分布区域显著扩大。空间电荷的抑制与均匀分布对实际直流电缆绝缘运行至关重要，均匀分布的绝缘层空间电荷可以保证电场在绝缘层的均匀分布，从而有效避免电场畸变引发的局部放电等故障。接枝后 PP 空间电荷分布的改善可以归功于接枝引入的大量陷阱能级。特别是电极附近材料的深陷阱能级能够有效捕获注入电荷从而构建电荷势垒，形成反向电场阻碍电荷的进一步注入[21]。对于以电子注入为主的阴极附近，这种抑制效果尤为显著。

2.7 热刺激电流测试

VTES 接枝在 PP 分子链上后期会和相邻的 PP 分子链之间相互作用，此外 VTES 基团本身也具有一定的极性。这些都有可能影响 PP 材料内的电荷陷阱能级分布。而电荷陷阱能级分布的密度与深度对材料的宏观电气性能，特别是直流体积电阻率有重要影响[10,14-18]。为探究接枝的硅烷基团对 PP 内电荷陷阱分布的影响，采用热刺激电流法 TSC 对接枝改性 PP 和未接枝 PP 进行测试，并采用文献[21]

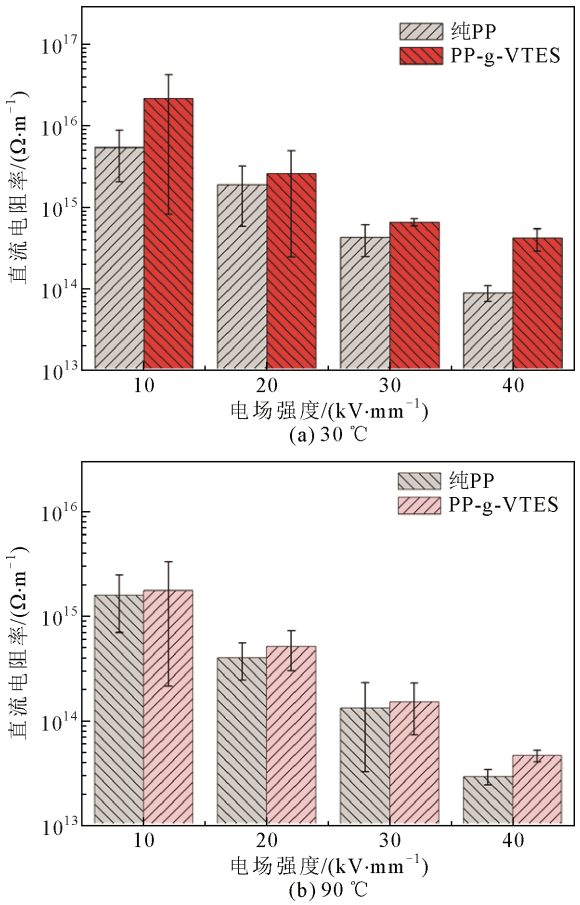


图 8 硅烷接枝改性 PP 的直流电阻率

Fig.8 DC resistivity of VTES grafting-modified PP

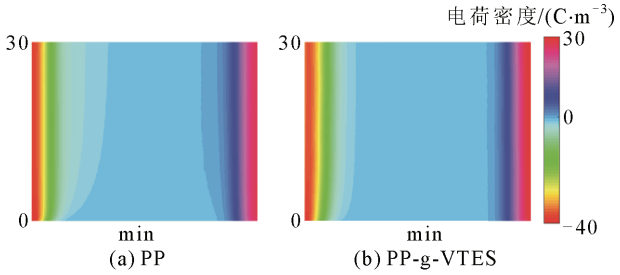


图 9 接枝 VTES 前后 PP 的空间电荷动态分布

Fig.9 Dynamic space charge distribution of pure PP and VTES-grafted PP

中的改进热刺激电流分析方法对电荷陷阱分布进行了计算。其结果如图 10 所示。

从图 10 可见，纯 PP 的陷阱密度非常低，仅在 0.5~0.6 eV 的范围内可看到密度和深度都很浅的陷阱峰。这部分陷阱可能和 PP 非晶区内松散的分子链相互作用有关。而在接枝 VTES 的 PP 中，TSC 反映的陷阱能级密度主要分为两部分：其中陷阱能级深度在 0.75 eV 左右的陷阱峰 α 与在 PP 基体在玻璃化温度下激发的热刺激电流密切相关[19]。而另一

部分则表现为在 1.03 eV 左右的明显电流峰 ρ。相比纯 PP，接枝 VTES 后 PP 主要的陷阱从深度在 0.5~0.6 eV 范围内的浅陷阱变为深度 1.0 eV 以上的深陷阱，且陷阱密度得到显著提升。这表明接枝 VTES 可同时提升 PP 的陷阱深度和陷阱密度。该现象可以从 VTES 基团对 PP 分子主链的影响予以解释。一方面，VTES 本身是以硅原子 Si 为中心的非对称四面体结构，故基团本身存在一定的极性，能够在材料中引入陷阱[18]。另一方面，VTES 本身具有较大的体积与分子表面积，故接枝之后能够与 PP 分子主链之间产生一定相互作用，例如基团–分子间范德华作用和化学基团的位阻作用。而这种相互作用一般也被认为是聚合物材料中陷阱的一个重要来源[22]。此外，从 2.2 节接枝 PP 的结晶形貌表征可以看到，接枝 VTES 使得晶区–无定形区边界变模糊。这意味着晶区和无定形区的分子链缠结更加紧密，也会引入较深的陷阱能级。也就是说，接枝的 VTES 基团不仅改变了分子链的化学结构，同时也引入和加强了分子链与基团、分子链与分子链的相互作用，故而能够有效提升 PP 材料中的陷阱深度和密度。

2.8　陷阱能级的仿真计算和静电势分布

2.7 节中的 TSC 测试表明，接枝 VTES 能够引入大量深陷阱，而该深陷阱的引入必然和接枝 VTES 的化学结构有着密切的关系。因此本研究中采用量子化学仿真对接枝前后 PP 链段的陷阱轨道分布进行深入研究。图 11 展示了纯 PP 链段和 PP-g-VTES 链段的电子态密度 DOS 谱。

从图 11 可见，接枝 VTES 前后，PP 链段的最高占据轨道能级(HOMO，灰色区域最高能级)基本没有发生变化。但在 PP 的最低非占据轨道能级(LUMO，黑色区域最低能级)附近引入了新的非占据能级(虚线框)。该能级处于禁带中且接近导带(黑色区域)，故可以视作电子陷阱。这表明接枝 VTES 能够在 PP 的能带结构中引入电子陷阱。为进一步揭示该电子陷阱的来源，将接枝 VTES 前后的 LUMO 能级轨道绘制在图 12 中。其中深红色和深绿色区域分别代表波函数符号为正和负的电子轨道。

从图 12 可以看到，纯 PP 链段的 LUMO 轨道主要分布在丙烯单体的甲基上。而接枝 VTES 之后，LUMO 轨道移动到 VTES 基团上。对于 PP-g-VTES 而言，其 LUMO 轨道就是由于 VTES 接枝而在 PP 的禁带内引入的新非占据轨道能级，也就是电子陷阱能级。上述轨道计算结果表明，PP-g-VTES 的电子陷阱正是来源于接枝的 VTES。结合上一节的 TSC 测试结果，进一步印证了接枝引入的陷阱是来自接枝基团这一结论。

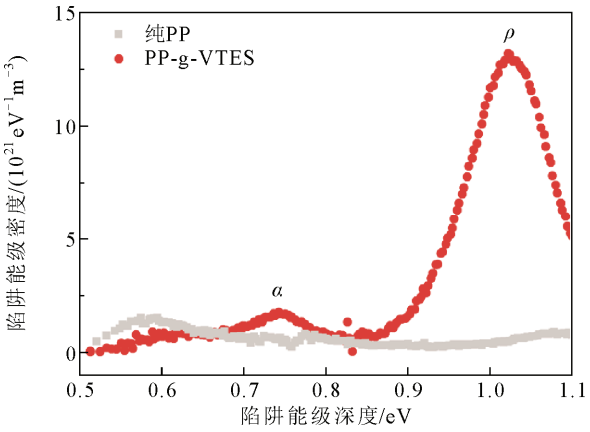


图 10　硅烷接枝改性 PP 的陷阱密度分布

Fig.10　Trap level density distribution of VTES grafting modified PP

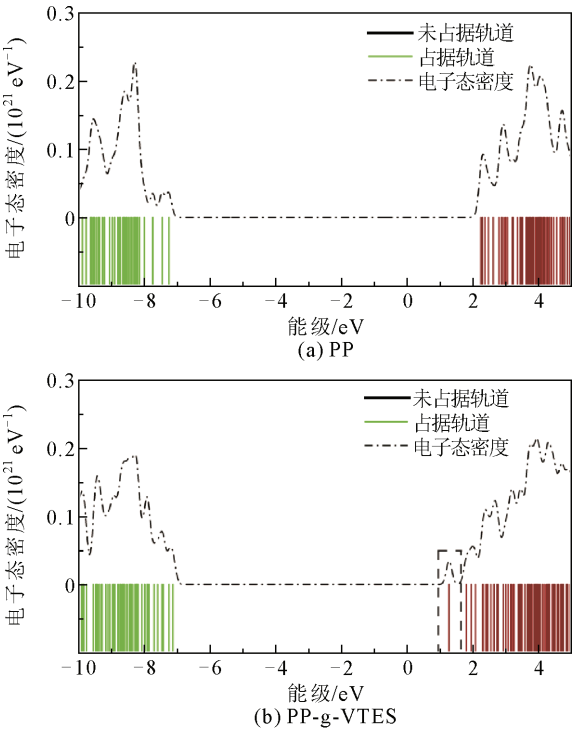
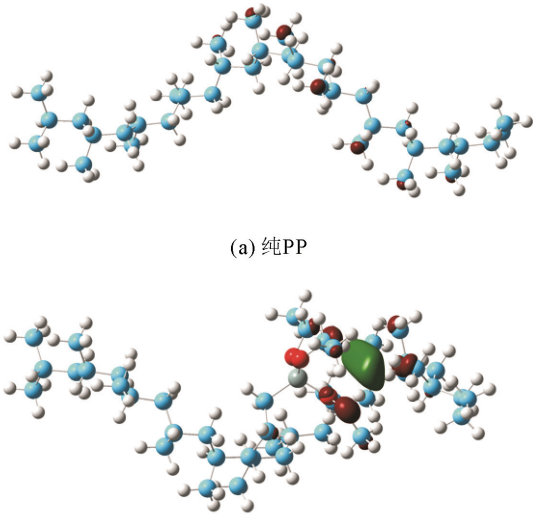


图 11　纯 PP 和接枝 PP 链段的电子态密度谱

Fig.11　Density of electron states of pure PP and VTES-grafted PP fragments

前文中提到 VTES 是以硅原子 Si 为中心的非对称四面体结构，整体虽然存在极性但较弱。另一方面，考虑到 VTES 中硅氧 Si—O 键的氧原子具有较强的电负性，因此很有可能具有较强的局部极性。



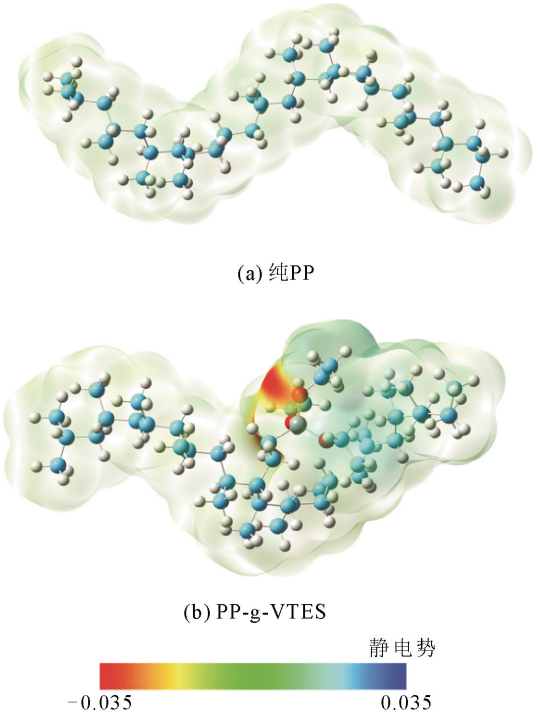
(a) 纯PP

(b) PP-g-VTES

蓝色–碳原子；白色–氢原子；红色–氧原子；灰色–硅原子

图 12 纯 PP 和接枝 PP 链段的 LUMO 电子轨道

Fig.12 Lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) of pure PP and VTES-grafted PP fragments



(a) 纯PP

(b) PP-g-VTES

图 13 纯 PP 和接枝 PP 链段的静电势分布

Fig.13 Electrostatic potential (ESP) distribution of pure PP and VTES-grafted PP fragments

为此基于接枝前后 PP 链段的量子化学计算结果，进一步地计算了链段的静电势分布，如图 13 所示。从图中可以看到，纯 PP 链段几乎不显示极性，静电势分布很均匀且接近 0；而在 PP-g-VTES 上的 VTES 基团附近出现了局部的深红色区域和淡蓝色区域，分别对应较高的负静电势和较低的正静电势值。其中较高的负电势区域恰好位于 VTES 的氧原子附近，表明该处有可能形成深度较高的静电势阱。静电势阱能够对注入的电荷形成较强的库仑作用，从而显著影响材料的电荷输运，从宏观层面上实现电性能的调控。

综合来说，基于量子化学的接枝 PP 链段仿真计算结果表明，接枝 VTES 基团能够引入较深的电子陷阱能级和深静电势阱，从而实现自由载流子的捕获，调控电荷输运过程。导致的结果就是微观载流子迁移率的降低和宏观泄漏电流的下降，最终实现直流电阻率的提升。

3 结论

本文制备了乙烯基三乙氧基硅烷接枝改性 PP，重点研究接枝改性对 PP 常温和高温直流电性能的影响，并进一步分析了直流电性能的提升机理和陷阱机制。研究结论如下：

1）接枝 VTES 能有效提升 PP 常温和高温下的直流体积电阻率和击穿场强，并显著抑制空间电荷的注入。其中，在实际电缆运行电场强度条件下，体积电阻率最高可以提升 2~3 倍，击穿场强提升接近 10%。

2）接枝 VTES 对 PP 的结晶有明显影响，包括球晶数量变多、尺寸变小、边界变模糊以及结晶度和结晶温度的略微提升。这是由于接枝 VTES 基团增加了 PP 的支化程度并具有空间位阻效应，从而妨碍了 PP 分子链的有序折叠，使得结晶完善度降低的缘故。

3）接枝 VTES 能够在材料内引入大量深陷阱，陷阱深度和陷阱密度均有显著提高。这可以归因为接枝的 VTES 本身极性及其与 PP 主链的相互作用。

4）量子化学计算表明，接枝 VTES 能够在 PP 中引入电子深陷阱能级和深静电势阱。两者可捕获自由载流子并影响电荷输运过程，最终降低载流子迁移率，而这对材料的直流电绝缘性能都有积极的提升作用。

参考文献 References

[1] 刘振亚，张启平. 国家电网发展模式研究[J]. 中国电机工程学报，2013，33(7)：1-10.
LIU Zhenya, ZHANG Qiping. Study on the development mode of na-

tional power grid of China[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(7): 1-10.
[2] 周孝信，鲁宗相，刘应梅，等. 中国未来电网的发展模式和关键技术[J]. 中国电机工程学报，2014，34(29)：4999-5008.
ZHOU Xiaoxin, LU Zongxiang, LIU Yingmei, et al. Development models and key technologies of future grid in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(29): 4999-5008.
[3] 温家良，吴　锐，彭　畅，等. 直流电网在中国的应用前景分析[J]. 中国电机工程学报，2012，32(13)：7-12.
WEN Jialiang, WU Rui, PENG Chang, et al. Analysis of DC grid prospects in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(13): 7-12.
[4] 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)：3980-3988.
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): 3980-3988.
[5] 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.
[6] 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.
[7] 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.
[8] DIAO J C, HUANG X Y, JIA C, et al. Thermoplastic isotactic polypropylene/ethylene-octene polyolefin copolymer nanocomposite for recyclable HVDC cable insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1416-1429.
[9] 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.
[10] LIN X S, SIEW W H, LIGGAT J, et al. Octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane on tailoring the DC electrical characteristics of polypropylene[J]. High Voltage, 2022, 7(1): 137-146.
[11] DANG B, LI Q, ZHOU Y, et al. Suppression of elevated temperature space charge accumulation in polypropylene/elastomer blends by deep traps induced by surface-modified ZnO nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2017, 153: 103-110.
[12] LEE S H, PARK J K, HAN J H, et al. Space charge and electrical conduction in maleic anhydride-grafted polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2(6): 1132-1139.
[13] YOSHIFUJI N, NIWA T, TAKAHASHI T, et al. Development of the new polymer insulating materials for HVDC cable[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7(3): 1053-1059.
[14] 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.
[15] 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.
[16] YUAN H, HU S X, ZHOU Y, et al. Enhanced electrical properties of styrene-grafted polypropylene insulation for bulk power transmission HVDC cable[J]. CSEE Journal of Power and Energy System, 2021, doi: 10.17775/CSEEJPES. 2021.00850.
[17] 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)：1243-1251.
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): 1243-1251.
[18] DUAN X H, SIEW W H, GIVEN M, et al. Effect of different surface treatment agents on the physical chemistry and electrical properties of polyethylene nano-alumina nanocomposites[J]. High Voltage, 2020, 5(4): 397-402.
[19] HU S X, ZHOU Y, YUAN C, et al. Surface-modification effect of MgO nanoparticles on the electrical properties of polypropylene nanocomposite[J]. High Voltage, 2020, 5(3): 249-255.
[20] HU S X, YUAN H, ZHANG Q, et al. Deep trap origins, characteristics, and related mechanisms in chemically grafted polypropylene with enhanced direct current volume resistivity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(38): 16280-16288.
[21] 田付强. 聚乙烯基无机纳米复合电介质的陷阱特性与电性能研究[D]. 北京：北京交通大学，2012.
TIAN F T. Investigation on the trap characteristics and electrical properties of polyethylene based nanocomposite[D]. Beijing, China: Beijing Jiaotong University, 2012.
[22] HU S X, SHAO Q, LI J, et al. Quantitative trap analysis of grafting-modified polypropylene based on thermally stimulated depolarization current[J]. Materials Letters, 2022, 326: 132990.



PENG Xiangyang
Ph.D., Professor

彭向阳
1971—，男，博士，教授级高工
主要从事输电线路运行及故障诊断、新型绿色电工材料及装备、智能输变电及电网防灾减灾技术等方面的研究工作
E-mail: pigpxy@126.com



YAO Chi

姚　驰
1997—，男，硕士生
主要从事高压电缆绝缘材料的研究工作
E-mail: yc970721@163.com



YU Xin
Senior engineer

余　欣
1989—，女，硕士，高工
主要从事电力电缆运行分析及绝缘诊断、新型绿色电工材料及装备等方面的研究工作
E-mail: yuxin11.4@163.com



HU Shixun
Ph.D.
Corresponding author

胡世勋(通信作者)
1990—，男，博士，助理研究员
主要从事高压电缆绝缘材料的研究工作
E-mail: rugals@yeah.net

收稿日期　2023-08-16　修回日期　2023-10-20　　编辑　卫李静