第 50 卷 第 12 期：5415-5423 高电压技术 Vol.50, No.12: 5415-5423
2024 年 12 月 31 日 High Voltage Engineering December 31, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240374

双向拉伸聚丙烯薄膜分子链有序性调控及其对储能特性的影响

周一涵[1]，李志元[1]，程　璐[1]，刘文凤[1]，刘　强[2]，李广全[2]
（1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室，西安 710049;
2. 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司，兰州 730060）

摘　要：双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜作为介质材料广泛用于薄膜电容器中，其电学性能决定了电容器的储能特性。在工业应用领域，调控树脂分子结构以及优化薄膜拉伸工艺是提升 BOPP 储能密度的关键方法。因此，选取两种不同的聚丙烯(PP)树脂并改变双向拉伸温度制备得到了 6 种 BOPP 薄膜试样，并对 BOPP 薄膜的分子链有序性及储能特性进行了测试表征。结果表明：拉伸温度的提高一方面有利于分子链的有序排布，另一方面过高的温度会加剧分子链解取向。有序规整的分子链排布能够提高 BOPP 分子链段运动活化能，从而抑制载流子迁移，提升击穿场强，最终实现储能密度的提升以及介电损耗的抑制。

关键词：薄膜电容器；BOPP 薄膜；拉伸温度；有序性；取向度；储能密度

Regulation of Molecular Chain Order of Biaxially Oriented Polypropylene Films and Its Effect on Energy Storage Characteristics

ZHOU Yihan[1], LI Zhiyuan[1], CHENG Lu[1], LIU Wenfeng[1], LIU Qiang[2], LI Guangquan[2]
(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Petro China Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Biaxially oriented polypropylene (BOPP) films are widely used as dielectric materials in film capacitors, and their electrical properties determine the energy storage characteristics of the capacitors. In industrial applications, modulation of the molecular structure of resin and optimization of the film stretching process are the key methods to enhance the energy storage density of BOPP. Therefore, six kinds of BOPP film samples were prepared by selecting two different polypropylene (PP) resins and changing the biaxially stretching temperature, and the molecular chain order and energy storage properties of BOPP films were tested and characterized. The results show that, on the one hand, the increase of stretching temperature is conducive to the orderly arrangement of molecular chains, and on the other hand, excessive temperature will exacerbate the disorientation of molecular chains. The ordered molecular chain arrangement can increase the activation energy of BOPP molecular chain segments, which can inhibit the carrier migration, enhance the breakdown field strength, and ultimately achieve the enhancement of energy storage density and the suppression of dielectric loss.

Key words: film capacitor; BOPP film; stretching temperature; order; orientation; energy storage density

0　引言

电容器广泛应用于电力系统、航空航天、脉冲功率、汽车电子等领域，承担着滤波、无功补偿、储能等重要作用[1-2]。在电容器的实际应用中，采用双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜作为电容器的介质材料。BOPP 薄膜由聚丙烯(polypropylene, PP)树脂先经流延挤出为铸片，再沿横向和纵向拉伸制得，目前电容器常用的 BOPP 薄膜厚度大约 4~12 μm。由于双向拉伸过程使聚丙烯分子链沿拉伸方向定向排列，分子链有序性增强，聚集态结构得到优化，因此 BOPP 薄膜具有更高的击穿场强以及更好的卷绕性，使其成为了难以替代的电容器介质材料[3-5]。

目前，大量针对聚丙烯储能密度提升的改性研究已取得了一定进展，常见的改性方法包括无机填料填充[6]、有机共混[7]、分子结构设计[8]等，能够有

基金资助项目：国家自然科学基金(52077163; 52107025)
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52077163, 52107025).

效提升电介质的介电常数和击穿场强。然而，将实验室改性聚丙烯推向电容器工业化应用的过程中，还需要解决一个重要环节——双向拉伸。研究人员尝试对纳米掺杂聚丙烯进行双向拉伸，RYTöLUOTO 等人的结果显示[9]，双向拉伸过程使纳米粒子周围出现孔洞，掺入质量分数 1%的 SiO_2 后，复合薄膜的击穿场强从 702 kV/mm 下降至约 600 kV/mm；ZHANG 等人制备出 BOPP/TiO_2 复合材料[10]，然而双向拉伸后复合材料的交流击穿场强出现明显下降。由此可见，将改性薄膜用于工业生产仍存在许多待解决的问题，且现有研究中对薄膜的拉伸工艺缺少关注。

优化拉伸工艺是工业领域提升 BOPP 薄膜性能的重要手段。Xiong 等人对比了同步拉伸和异步拉伸对 BOPP 薄膜的聚集态结构及电学性能的影响[11]，发现同步拉伸使 BOPP 薄膜的各向同性增强，电学性能提高。对拉伸温度的研究结果表明[12]，将拉伸温度提高至熔点附近会使分子链运动能力增强，从而减少薄膜中孔洞的出现。经过多年的经验及数据积累，工业界已形成了成熟的 BOPP 拉伸工艺，然而由于我国电容器用聚丙烯树脂长期依赖进口，因此现有的双向拉伸工艺均基于长期使用的进口树脂，对双向拉伸工艺的研究也未考虑树脂的影响。随着电容器用聚丙烯树脂国产化进程的加快，双向拉伸工艺与聚丙烯树脂的适配性问题亟待解决。双向拉伸工艺参数，包括拉伸倍率、拉伸温度、同步/异步拉伸模式等都需要与聚丙烯树脂结构进行匹配优化，从而提升 BOPP 分子链排列有序性，获得最优的储能密度。

本文选取两种不同的 PP 树脂，通过改变双向拉伸温度获得了 6 种分子链有序性不同的 BOPP 薄膜，并对 BOPP 薄膜试样进行微观结构表征和电学性能测试，研究了分子链有序性对 BOPP 薄膜储能特性的影响，为电容器用 BOPP 薄膜的国产化提供了数据和理论参考。

1 试验方法

1.1 试样

本研究选取两种电容器用聚丙烯树脂，分别为树脂 A 及树脂 B。首先热压制备厚度约为 150 μm 的聚丙烯片材，然后保持拉伸比为 3.5×3.5，仅改变拉伸温度，在 150、160、170 ℃的条件下对其进行双向拉伸，得到厚度约 10 μm 的 BOPP 薄膜。由树脂 A 在 150、160、170 ℃下拉伸得到的样品分别记为 A-150、A-160、A-170，由树脂 B 在 150、160、170 ℃下拉伸得到的样品分别记为 B-150、B-160、B-170。PP 树脂的基本参数及 PP 片材的电学特性见表 1 及表 2。

1.2 测试方法

采用 BX51 型偏光显微镜观察 BOPP 薄膜的表面形貌，显微镜放大倍数为 100 倍。采用 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪对试样的晶型进行表征，衍射角范围为 10°~30°。采用 822 型差式扫描量热仪获取 BOPP 薄膜和 PP 树脂粒料的熔融曲线，测试温度范围为 25~200 ℃，升温速率设置为 10 ℃/min，对 PP 树脂的测试需在正式测试前升温至 200 ℃以消除热历史。采用 IR Prestige-21 Fourier 傅里叶红外光谱仪配合偏振片获取 BOPP 薄膜的偏振红外光谱，表征薄膜的取向程度。采用 DMA/SDTA861e 型号仪器进行动态热机械分析测试，测试温度范围为–40~40 ℃，升温速率为 3 ℃/min。

电学性能的测试包括介电性能测试、直流击穿测试及体积电导率测试。采用 Novocontrol Concept 80 型宽带介电谱仪测试 BOPP 薄膜的介电特性的频率响应，电压为 1 V，频率范围为 1~10^5 Hz。直流击穿测试通过实验室自搭建测量回路进行，将样品放置于直径为 25 mm 的球形铜电极之间，样品及电极均浸入绝缘油中以防止闪络，测试温度为室温及 90 ℃，升压速率为 0.5 kV/s，每个样品至少统计 15 个击穿点，采用 Weibull 分布模型对测试结果进行统计分析。体积电导率的测试分别在室温和 90 ℃下进行，测试场强为 100 kV/mm。

表 1 PP 树脂基本参数

Table 1 Basic parameters of PP resins

试样	熔融指数 /(g·min^{-1})	重均相对分子质量/10^4	拉伸弹性模量/MPa	拉伸屈服应力/MPa	灰分 /10^{-6}	等规度 /%
树脂 A	3.2	35.5	1281	31	14	98.0
树脂 B	3.4	34.9	1429	33	30	98.7

表 2 PP 片材电学特性

Table 2 Dielectric characteristic of PP films

试样	相对介电常数 (50 Hz)	介质损耗因数 (50 Hz)	电导率/(S·m^{-1})	直流击穿场强 /(kV·mm^{-1})
A 片材	2.43	1.21×10^{-3}	3.48×10^{-14}	416.8
B 片材	2.55	1.40×10^{-3}	4.11×10^{-14}	344.5

2　结果与讨论

2.1　表面形貌观察

图 1 显示了通过偏光显微镜观察到的 6 种 BOPP 薄膜的表面形貌。在 100 倍放大的照片中显示，除 B-170 外其余 BOPP 试样表面均呈现出沿某一方向排列的纤维状网络结构。在双向拉伸的过程中聚丙烯的分子链会沿拉伸方向发生双轴取向，折叠链段数目减少，伸直链段数目增加[13]，聚丙烯球晶会转变为高度有序的微纤结构，这有利于提高材料的介电强度和机械强度[14-15]。B-170 表面未有明显的纤维状结构出现，可能与分子链在高温下的运动有关。BOPP 薄膜与热压、流延 PP 薄膜最显著的差异之一是其特有的表面粗化结构，然而由于试样的拉伸倍率较低，因此本文并未观察到明显的环形山状晶环。

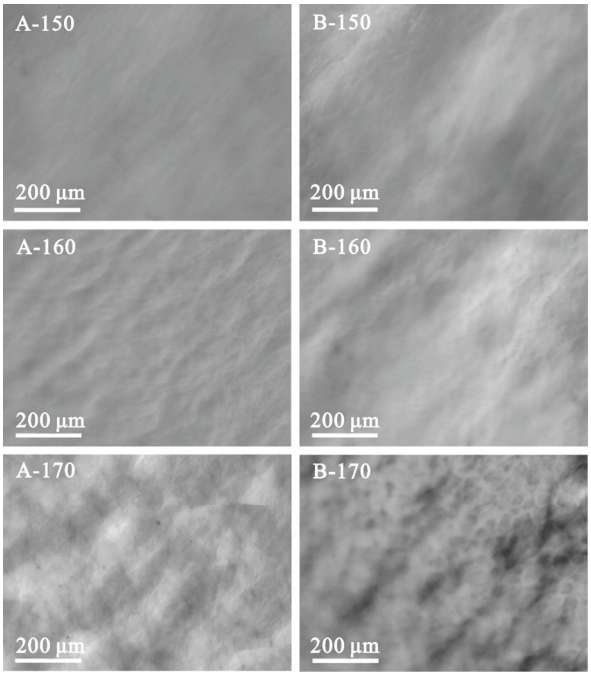


图 1　BOPP 薄膜的 POM 图

Fig.1　POM figures of BOPP films

2.2　取向度

BOPP 薄膜性能提升的关键是双向拉伸过程使聚丙烯的分子链沿拉伸方向取向排列，有序性增强。因此，取向度是评价分子链排列有序性、以及研究树脂材料与拉伸工艺匹配性的重要参数。本研究通过红外二色性法计算 BOPP 薄膜的取向因子。对于聚丙烯，972 cm^{-1} 处的吸收峰反映其平均取向[16]。定义薄膜横向为 x 轴，纵向为 y 轴，厚度方向为 z 轴。使红外偏振光沿着 x 方向和 y 方向入射可获得 972 cm^{-1} 处的吸光度 A_x 和 A_y，进一步通过倾斜法[17]可计算得到平行于 z 方向的 972 cm^{-1} 处的吸光度 A_z。首先根据式(1)得到 972 cm^{-1} 处对应的二向色比 D 为：

$$D=\frac{A_x}{A_z} \tag{1}$$

式中：A_x、A_z 分别为沿 x 方向和沿 z 方向的偏振红外光谱吸光度。

然后由式(2)可计算不同薄膜的平均取向因子，结果如表 3 所示。

$$f=\frac{D-1}{D+2} \tag{2}$$

式中：f 为取向因子；D 为二向色比。

从表 3 可以看出，B 组 BOPP 薄膜的取向因子普遍低于 A 组 BOPP 薄膜。树脂 A 的拉伸弹性模量为 1 281 MPa，树脂 B 的拉伸弹性模量为 1 429 MPa，弹性模量高说明分子链抵抗形变的能力较强，因此在同一拉伸温度的情况下 B 组 BOPP 薄膜的取向因子较小。随着拉伸温度的上升，A 组 BOPP 薄膜的平均取向因子先增大后减小，变化幅度较小，而 B 组 BOPP 薄膜的平均取向因子不断减小，且在 170 ℃时出现大幅下降。在双向拉伸过程中，聚丙烯的分子链同时存在取向和解取向两种倾向，高温下分子链运动剧烈，解取向占主导作用[18]，分子链的无序程度提高，因此两组薄膜均在高温下出现取向因子下降的现象。A 组薄膜和 B 组薄膜的平均取向因子分别在拉伸温度为 160 ℃和 150 ℃时达到最大值，这一现象与树脂的流动性有关。树脂 B 的熔融指数高于树脂 A，分子量低于树脂 A，说明树脂 B 的流动性更好，分子链的松弛时间更短，易于发生解取向[19]。因此当拉伸温度为 160 ℃时，B 组薄膜即出现取向度下降，拉伸温度升高至 170 ℃时，薄膜的解取向作用显著增强。

表 3　BOPP 薄膜的平均取向因子

Table 3　Average orientation factors of BOPP films

拉伸温度/℃		150	160	170
f	A 组 BOPP	0.220	0.256	0.233
	B 组 BOPP	0.210	0.171	0.055

2.3　结晶特性

聚丙烯是晶区与非晶区交织的半结晶聚合物。结晶时，分子链围绕成核中心进行重排，链段作为结晶单元排入晶格形成折叠链片晶，片晶进一步生长形成球晶。为研究拉伸温度对 BOPP 薄膜结晶特

性的影响，本文通过 X 射线衍射测试(XRD)和差示扫描量热测试(DSC)获取试样的结晶参数。

首先通过 XRD 测试表征试样的晶型。聚丙烯的晶型包括单斜晶 α 晶、六方晶 β 晶及三斜晶 γ 晶等，较常见的是 α 晶和 β 晶[20]。α 晶的晶片以晶核为中心向四周放射性生长，结构致密，热力学状态稳定。β 晶的片晶平行成束生长，结构较疏松，在一定条件下会转变为更规整有序的 α 晶[21-22]。图 2 为 PP 树脂和 BOPP 薄膜的 X 射线衍射图谱，从图中可以看出，所有试样均在衍射角 2θ 为 14.1°、16.9°和 18.5°处出现了明显的衍射峰，分别对应聚丙烯 α 晶型的(110)、(040)和(130)晶面，且所有试样的 XRD 曲线中均未出现 β 晶对应的衍射峰[23]。

通过 DSC 测试进一步研究试样的结晶特性，图 3 给出了 BOPP 薄膜和 PP 树脂的 DSC 熔融曲线。所有试样的 DSC 熔融曲线中仅存在一个熔融主峰，熔融温度分布于 162~171 ℃范围内，来源于 α 晶的熔融放热过程。树脂 A 的熔融温度较树脂 B 高 4.1 ℃。与对应的树脂相比，BOPP 薄膜的熔融温度有明显上升。对聚丙烯厚片进行双向拉伸，会发生应力诱导结晶并使分子链沿拉伸方向取向。在应力场中，聚丙烯的折叠链段数目减少，伸直链段数目增加，分子链具有较小的构象熵，从而使得结晶成核能垒降低，结晶更易进行[19]。因此经过双向拉伸后的 BOPP 薄膜形成了熔融温度更高、结构更完善的晶体。随着拉伸温度的提高，两组 BOPP 薄膜的熔融峰均向高温方向移动，说明较高的拉伸温度增强了分子链的运动能力，有利于晶体的生长[24]。

对 BOPP 试样的熔融峰进行积分，根据式(3)可算得样品的结晶度。

$$X_{\mathrm{C}}=\frac{\Delta H}{\Delta H_{\mathrm{t}}}\times 100\% \tag{3}$$

式中：X_{C} 为聚合物的相对结晶度，%；ΔH 为熔融曲线积分得到的熔融热焓，J/g；ΔH_{t} 为聚丙烯 α 晶体 100%结晶的熔融焓，通常取 209 J/g。

表 4 为 BOPP 薄膜试样的结晶参数。两组 BOPP 薄膜的熔融温度和结晶度均随拉伸温度的提高而增大。说明较高的拉伸温度增强了分子链的运动能力，有利于晶体的生长。拉伸温度相同时，B 组 BOPP 薄膜的结晶度更高，这可能由于国产树脂 B 具有较高的等规度、灰分含量以及较低的分子量。高等规度说明分子链的结构较为规整，结晶倾向更大；分子量越低，链段越易迁移并规则排列；灰分可以作为异相成核中心促进聚丙烯分子链沿其表面生长[25]。因此高等规度、低分子量、高灰分含量的试样有更强的结晶能力。

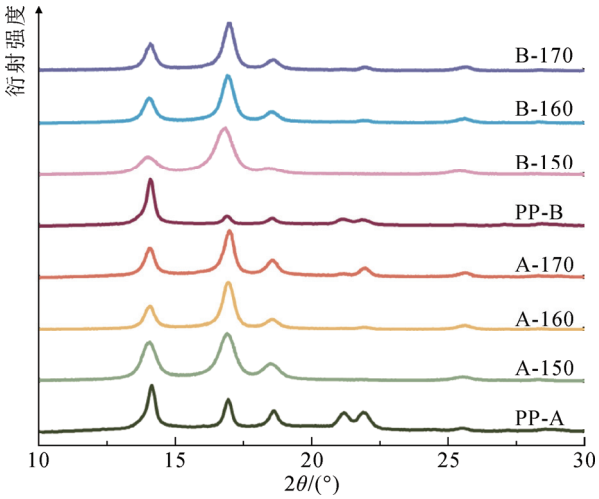


图 2 BOPP 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD curves of BOPP films

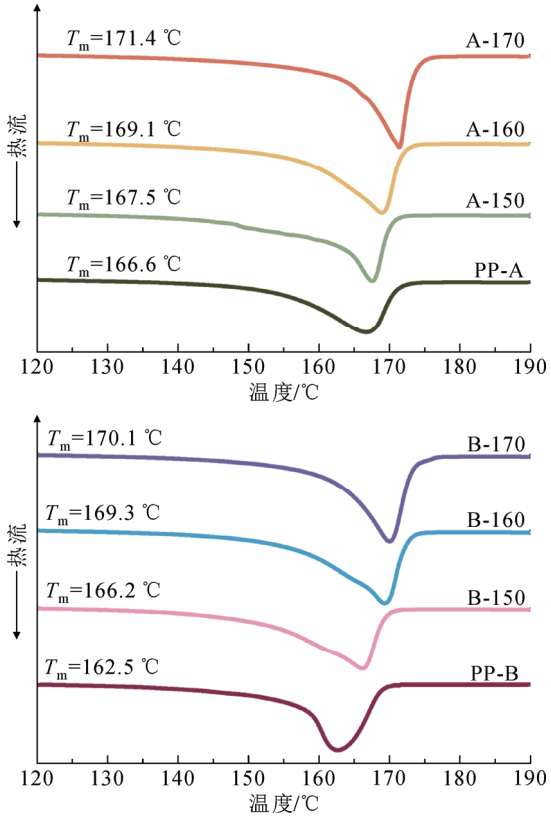


图 3 PP 树脂和 BOPP 薄膜的 DSC 熔融曲线

Fig.3 DSC Melting curves of PP resin and BOPP films

2.4 非晶区分子链段运动特性

聚丙烯作为典型的半结晶材料，其晶区分子链排列紧密且有序，而非晶区的分子链排布杂乱无序，

表 4　BOPP 薄膜的结晶参数

Table 4　Crystalline parameters of BOPP films

试样	熔融温度/℃	结晶度/%
A-150	167.5	47.40
A-160	169.1	50.83
A-170	171.4	51.68
B-150	166.2	51.53
B-160	169.3	54.49
B-170	170.1	56.63

链间空隙较大，是杂质及结构缺陷的集中区域，因此对 BOPP 薄膜的击穿性能具有较大影响。通过动态热机械分析测试(DMA)可以得到 BOPP 薄膜试样的非晶区分子链段运动特性。对 6 种 BOPP 薄膜试样进行不同频率下的损耗模量 M''温谱测试，结果如图 4 所示。

所有试样的损耗模量在 10 ℃左右出现了峰值，且随着测试频率的升高损耗峰向高温方向移动。损耗峰对应的温度为 BOPP 薄膜的玻璃化转变温度 T_g，温度低于 T_g 时，链段运动被冻结，并随温度的升高发生由冻结到相对自由的转变，在损耗模量温谱中体现为损耗模量随温度升高而增大；温度高于 T_g 时，链段运动被激发，聚合物进入高弹态，损耗模量随温度升高而减小[26]。频率的增大意味着链段随外力作用发生位移转向更加困难，因此需要在更高温度下获得更多能量，即玻璃化转变温度升高。根据玻璃化转变温度和测试频率的关系可以计算非晶区分子链段运动活化能[27]：

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{\Delta H_1}{RT_g} \tag{4}$$

式中：f_0 为指前因子；ΔH_1 为分子链段运动活化能；R 为摩尔气体常数，取 8.314 J/(mol·K)；T_g 为玻璃化转变温度。

根据 $\ln f$ 与 $1/T_g$ 的拟合直线斜率可计算得出 BOPP 试样的非晶区分子链段运动活化能。图 5 给出了 6 种 BOPP 薄膜在不同温度下的链段运动活化能与取向因子，从图中可以看出，两组薄膜的链段运动活化能的变化趋势与取向因子的变化趋势一致。A 组 BOPP 薄膜的分子链段运动活化能随拉伸温度的提高先增大后减小；而 B 组 BOPP 薄膜呈现出不同的变化趋势，150 ℃下拉伸的薄膜具有最高的链段运动活化能，提高拉伸温度后链段运动活化能持续下降。分子链段运动活化能是分子链段从一个平衡状态运动到另一个平衡状态所需克服的势垒，反映链段运动的难易程度。对于 BOPP 薄膜，沿拉伸方向取向使聚丙烯分子链的有序性增强，链间作用力增大，链段不易运动。因此，取向度高的试样具有较大的链段运动活化能。

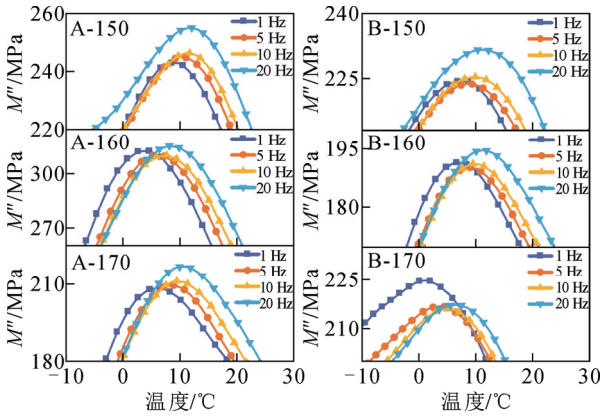


图 4　BOPP 薄膜的损耗模量曲线

Fig.4　Dissipation modulus curves of BOPP films

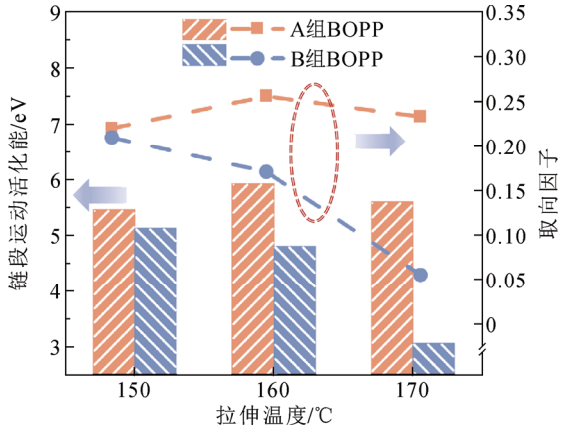


图 5　BOPP 薄膜的链段运动活化能与取向因子的关联

Fig.5　Correlations between activation energy of molecular segment motion and orientation factors of BOPP films

2.5　电学性能

2.5.1　介电特性

作为广泛使用的电容器介质材料，BOPP 薄膜的介电特性对电容器的储能特性有重要影响。本研究通过宽频介电谱仪测试了 6 种 BOPP 薄膜的介电常数和介质损耗因数的频率响应特性，如图 6 所示。

聚丙烯是一种非极性聚合物，介电常数较小，其主要极化方式为电子位移极化，同时由于加工过程中会引入抗氧剂等物质，因此也存在少量松弛极化。电子位移极化的建立时间极短，因此所有试样的介电常数基本不随频率变化，整体保持较为平稳的趋势。B 组 BOPP 薄膜的介电常数略高于 A 组

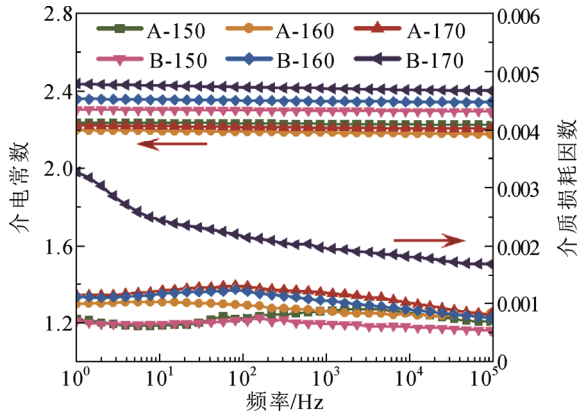


图 6 BOPP 薄膜的介电响应

Fig.6 Dielectric response of BOPP films

BOPP 薄膜，这归因于树脂 B 较高的灰分含量，更多的极性杂质使 B 组 BOPP 薄膜的介电常数略有上升。偶极子的松弛极化难以发生在结构紧密的晶区中，非晶区分子链排布较松散，易于发生松弛极化。分子链取向度的提高增大了非晶区分子链间的作用力，对松弛极化有一定限制作用，因此链段运动活化能较高的试样对应于较小的介电常数[28]。

对比 6 种试样的介质损耗因数可知，B-170 的介质损耗因数远高于其他试样，尤其是在低频下出现明显的电导损耗。在 1 V 的测试电压下，试样的电导主要为离子电导。聚丙烯中的杂质离子会对周围的分子产生一定的极化作用，使离子周围产生偶极子，偶极子对离子的运动有一定的束缚作用。分子链段运动活化能越高，离子运动受到的束缚作用越大，也就难以迁移形成离子电导[8]。B-170 的分子链有序性下降，链段运动活化能显著低于其他样品，因此介电损耗较大。

2.5.2 电导特性

对 BOPP 薄膜试样的体积电导率进行测试，测试温度分别为室温和 90℃，电场强度 100 kV/mm，结果如图 7 所示。室温下，6 种试样的体积电导率保持在 10^{-15} S/m 数量级，当温度升高至 90 ℃，试样的体积电导率增大至 10^{-14} S/m 数量级。整体来看，B 组薄膜的电导率高于 A 组薄膜。在不同测试温度下，随着拉伸温度的提高，A 组薄膜电导率先下降后上升，B 组薄膜的电导率逐渐上升，且在拉伸温度为 170 ℃时出现较大增长。

电介质的电导率受载流子浓度和载流子迁移率的影响。树脂 B 的灰分含量更高，在薄膜中引入了更多的载流子，使 B 组薄膜的电导率高于 A 组薄膜。载流子的迁移过程由聚合物的聚集态结构所决定，当非晶区分子链段运动活化能较大时，链段带载流子迁移及载流子的跨链迁移不易发生，电导率减小[29]，即提高分子链的有序程度可以抑制电导。

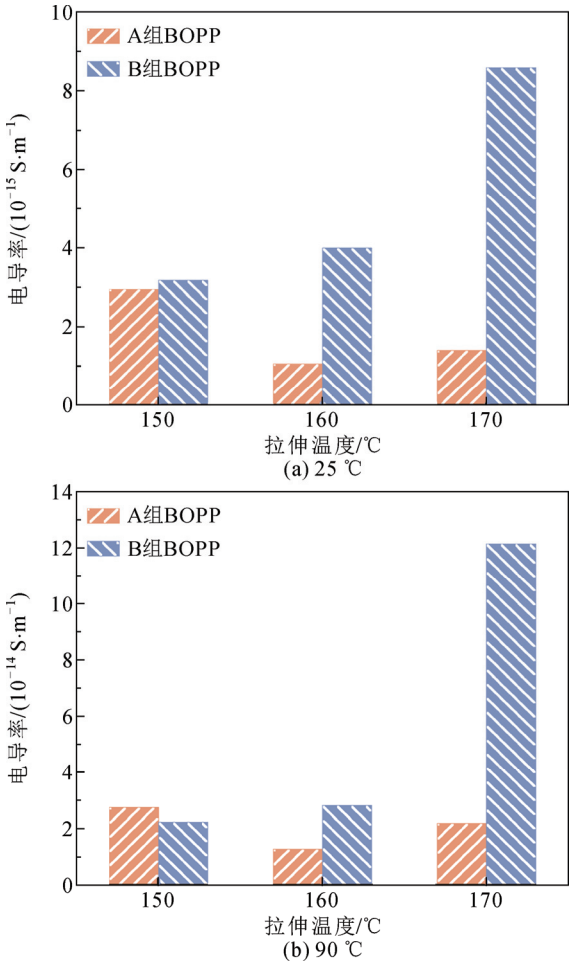


图 7 不同温度下 BOPP 薄膜的电导率

Fig.7 Conductivity of BOPP films at different temperatures

2.5.3 击穿特性

击穿特性是电容器介质材料最重要的电学性能，决定了电容器的储能密度。本文对 6 种 BOPP 薄膜试样进行了室温和 90 ℃下的直流击穿测试，并采用 Weibull 分布模型对击穿数据进行统计分析。Weibull 分布模型可用于电介质材料击穿实验的数据统计，它可以反映电介质在某一场强下发生击穿的概率大小，以及击穿的分散程度。

$$P = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^{\beta}\right) \tag{5}$$

式中：P 为累计击穿概率；E 为击穿场强；β 为形状参数，表征击穿数据的分散性；α 为尺度参数，是击穿概率为 63.2%时的击穿场强，表征击穿数据的

特征值。

图 8 为 BOPP 薄膜在不同测试温度下的直流击穿场强的 Weibull 分布图，图 9 为不同测试温度下 BOPP 薄膜的特征击穿场强随拉伸温度的变化曲线。从图中可以看出，由树脂 A 制作的 BOPP 薄膜具有良好的绝缘性能，在 25 ℃和 90 ℃下其特征击穿场强均高于由树脂 B 制得的薄膜。测试温度为 25 ℃时，对于 A 组薄膜，拉伸温度为 150 ℃时，薄膜的特征击穿场强为 477.2 kV/mm，并在 160 ℃时达到最大值(513.6 kV/mm)，进一步提高拉伸温度，特征击穿场强小幅下降至 496.1 kV/mm。B 组薄膜的特征击穿场强随拉伸温度的提高而下降。拉伸温度为 150 ℃时，薄膜的特征击穿场强为 454.8 kV/mm，之后薄膜的绝缘性能不断下降，并在 170 ℃时出现明显劣化，特征击穿场强仅为 256.6 kV/mm。测试温度升高至 90 ℃后，所有试样的特征击穿场强均出现不同程度的下降，但两组薄膜的特征击穿场强随拉伸温度的变化趋势不变。随着拉伸温度的提高，A 组薄膜的特征击穿场强先增大后减小，B 组薄膜的特征击穿场强不断减小。A-160 的特征击穿场强最高，为 402.7 kV/mm，B-170 的特征击穿场强最低，仅有 227.0 kV/mm。

2.5.4　储能特性

对 6 种 BOPP 薄膜试样进行电位移-电场强度电滞回线测试(D-E loops)，图 10 为 BOPP 薄膜试样在不同极化电场下的放电能量密度及充放电效率。随着极化电场的升高，试样的放电能量密度增大，充放电效率下降。A-160 的放电能量密度最大，达到了 3.53 J/cm^3，B-170 的放电能量密度最小，仅有 0.77 J/cm^3。

为研究拉伸温度对 BOPP 薄膜储能特性的影响机理，本文对比了 6 种 BOPP 薄膜的储能密度和非晶区分子链段运动活化能，如图 11 所示。从图中可以看出，BOPP 薄膜的储能密度与分子链段运动活化能之间存在强正相关性，随着拉伸温度的提高，两组 BOPP 薄膜的储能密度与分子链段运动活化能呈现出相同的变化趋势。B 组薄膜具有较小的链段运动活化能和较低的储能密度，且受拉伸温度影响大，在 170 ℃时链段运动活化能大幅降低，同时试样的储能密度明显下降。

对于半结晶聚合物，晶区紧密规整的结构会限制载流子的传输，非晶区的分子链排布无序且链间存在微孔等结构缺陷，因此击穿常发生于非晶区。

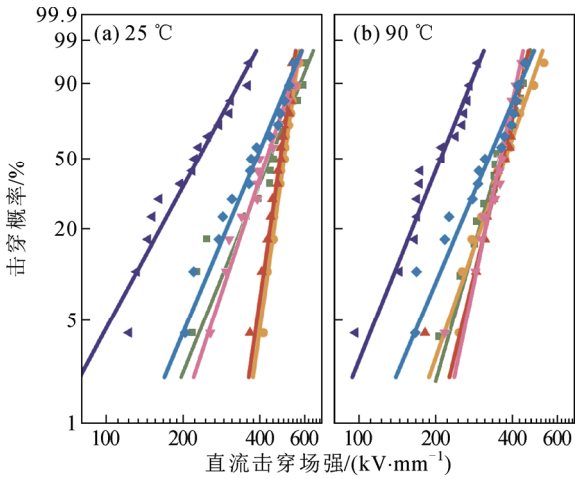


图 8　BOPP 薄膜直流击穿场强的 Weibull 分布图

Fig.8　Weibull distribution of DC breakdown strength of BOPP films

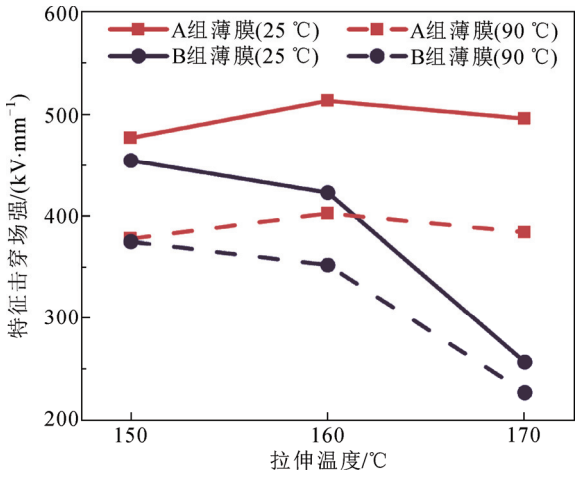


图 9　不同测试温度下 BOPP 薄膜的特征击穿场强

Fig.9　Characteristic breakdown strength of BOPP films at different testing temperatures

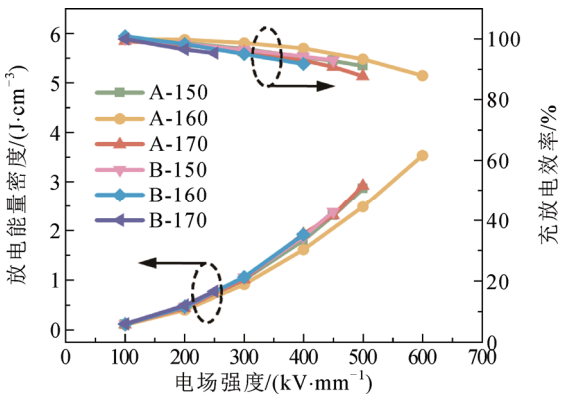


图 10　BOPP 薄膜的放电能量密度及充放电效率

Fig.10　Discharge energy density and charge-discharge efficiency of BOPP films

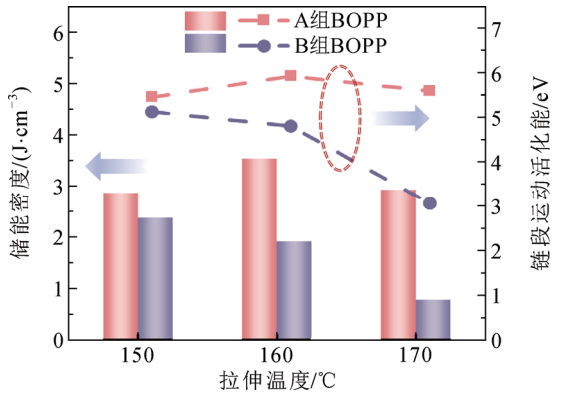


图 11 储能密度与分子链段运动活化能的关联

Fig.11 Correlations between energy storage density and activation energy of molecular segment motion

聚丙烯经过双向拉伸后，一方面，垂直于电场方向分子链有序性的增强抑制了载流子沿电场方向的迁移；另一方面，有序性的增强使链段不易发生位移，即难以形成较大的自由体积空腔[27]。拉伸温度过高时，分子链有序性下降，载流子易于沿电场方向发生沿链迁移且在非晶区形成了较大的自由体积空腔，进而导致击穿场强下降。因此，在合适的拉伸温度下形成的高取向有序结构有利于增大分子链段运动活化能，提高试样的击穿场强和储能密度。本研究所用的树脂 A 的最优拉伸温度为 160 ℃，而树脂 B 的最优拉伸温度为 150 ℃，树脂性能的不同导致其最优拉伸温度产生差异，因此在实际生产中，需从树脂的性能出发，考虑拉伸工艺与树脂的匹配问题。

3 结论

1）适当提高拉伸温度有利于分子链的有序排布，过高的拉伸温度使分子链的解取向占主导作用，有序性下降。分子链的有序排布能够在抑制载流子沿电场方向迁移的同时，减少自由体积空腔的形成，进而提高了 BOPP 薄膜的击穿场强和储能密度。

2）不同 PP 树脂对应的最优拉伸温度不同，流动性越强，熔融温度越低，树脂越易在高温下发生解取向作用，导致储能密度下降，因此在实际生产中需考虑树脂与拉伸工艺的匹配问题。

参考文献 References

[1] ZHANG Y X, FENG Q K, ZHONG S L, et al. Theoretical connection from the dielectric constant of films to the capacitance of capacitors under high temperature[J]. High Voltage, 2023, 8(4): 707-716.

[2] 李志元，王镜然，徐 哲，等. 直流电压作用下金属化膜电容器的自愈特性及寿命预测[J]. 高电压技术，2023，49(7)：2929-2937.
LI Zhiyuan, WANG Jingran, XU Zhe, et al. Self-healing characteristics and life prediction of metallized film capacitor under DC voltage[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(7): 2929-2937.

[3] 李 琦，李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3105-3123.
LI Qi, LI Manxi. High-temperature polymer dielectrics for film capacitors: review and prospect[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.

[4] 张 磊，陈 玥，孙文杰，等. 基于击穿增强的全有机复合薄膜储能提升策略研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1081-1094.
ZHANG Lei, CHEN Yue, SUN Wenjie, et al. Research progress in all-organic composite film energy storage enhancement strategies based on breakdown enhancement[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1081-1094.

[5] 刘文凤，刘 标，程 璐. 高储能聚合物电介质材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1046-1054.
LIU Wenfeng, LIU Biao, CHENG Lu. Research progress of high energy storage dielectric polymer materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1046-1054.

[6] LI S H, PAN J H, LUO B C, et al. Nonpolar sub-10 nm TiO_2 nanocrystal for high energy density polypropylene nanocomposites[J]. Nano Energy, 2024, 121: 109237.

[7] DANG Z M, YAN W T, XU H P. Novel high-dielectric-permittivity poly(vinylidene fluoride)/polypropylene blend composites: the influence of the poly(vinylidene fluoride) concentration and compatibilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(6): 3649-3655.

[8] LIU W F, LIU H B, CHENG L, et al. Enhanced energy storage performance in polypropylene-acrylic acid grafted polypropylene-ZrO_2 ternary nanocomposites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023, 56(24): 244001.

[9] RYTÖLUOTO I, NIITTYMÄKI M, SERI P, et al. Biaxially oriented silica–polypropylene nanocomposites for HVDC film capacitors: morphology-dielectric property relationships, and critical evaluation of the current progress and limitations[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(6): 3025-3043.

[10] ZHANG X, ZHU D Z, YOU H, et al. Dielectric properties of biaxially oriented polypropylene nanocomposites prepared based on reactor granule technology[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(3): 1257-1265.

[11] XIONG J, WANG X, ZHANG X, et al. How the biaxially stretching mode influence dielectric and energy storage properties of polypropylene films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(11): 50029.

[12] LU J Y, ZHU B F, ZHANG X, et al. Dielectric strength structure-activity relationship of BOPP film for high energy density pulse capacitor[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2019, 47(9): 4342-4349.

[13] 胡文兵. 高分子结晶学原理[M]. 北京：化学工业出版社，2013：332.
HU Wenbing. Principles of polymer crystallization[M]. Beijing, China: Chemical Industry Press, 2013: 332.

[14] 杨慧娴，刘光烨，李荣勋. 全同立构聚丙烯拉伸过程中球晶形变机理的研究进展[J]. 中国塑料，2003，17(6)：1-8.
YANG Huixian, LIU Guangye, LI Rongxun. Research progress of the deformation mechanism for spherulites of isotactic polypropylene in the orientation process[J]. China Plastics, 2003, 17(6): 1-8.

[15] RYTÖLUOTO I, GITSAS A, PASANEN S, et al. Effect of film struc-

ture and morphology on the dielectric breakdown characteristics of cast and biaxially oriented polypropylene films[J]. European Polymer Journal, 2017, 95: 606-624.

[16] 张元明. 基于成核剂法的聚丙烯结晶结构调控及效果表征[D]. 上海：东华大学，2018：7-9.
ZHANG Yuanming. Crystal structure regulation and characterization for polypropylene based on nucleating agent addition[D]. Shanghai, China: Donghua University, 2018: 7-9.

[17] 郝艳萍. NMMO 法制备双轴拉伸纤维素薄膜工艺及其性质结构的研究[D]. 上海：东华大学，2005：1-3.
HAO Yanping. Properties and structures of biaxial cellulose films from NMMO solution[D]. Shanghai, China: Donghua University, 2005: 1-3.

[18] 张冯倩，高达利，初立秋，等. 拉伸工艺对聚丙烯片材结晶取向及拉伸强度的影响[J]. 石油化工，2022，51(11)：1289-1293.
ZHANG Fengqian, GAO Dali, CHU Liqiu, et al. Effect of orientation processing on crystalline, orientation and tensile strength of polypropylene sheet[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(11): 1289-1293.

[19] 李壮壮. 多晶型聚合物在流延拉伸中的结构形成与演变[D]. 杭州：浙江大学，2022：1-3.
LI Zhuangzhuang. Structure formation and evolution of polymorphic polymers in the process of casting and stretching[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2022: 1-3.

[20] ZHANG W, XU M, HUANG K W, et al. Effect of β-crystals on the mechanical and electrica properties of β-nucleated isotactic polypropylene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(3): 714-721.

[21] 杜伯学，李忠磊，周硕凡，等. 聚丙烯高压直流电缆绝缘研究进展与展望[J]. 电气工程学报，2021，16(2)：2-11.
DU Boxue, LI Zhonglei, ZHOU Shuofan, et al. Research progress and perspective of polypropylene-based insulation for HVDC cables[J]. Journal of Electrical Engineering, 2021, 16(2): 2-11.

[22] 马宇威，程　璐，刘宏博，等. 双向拉伸聚丙烯薄膜聚集态结构与击穿特性的关联[J]. 绝缘材料，2023，56(1)：1-7.
MA Yuwei, CHENG Lu, LIU Hongbo, et al. Correlation between aggregation structure of biaxially oriented polypropylene and its breakdown property[J]. Insulating Materials, 2023, 56(1): 1-7.

[23] 滕陈源，张　灵，周远翔，等. 晶型对等规聚丙烯电导电流和空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术，2018，44(8)：2679-2686.
TENG Chenyuan, ZHANG Ling, ZHOU Yuanxiang, et al. Influence of crystalline phase on conduction current and space charge in isotactic polypropylene[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2679-2686.

[24] 何曼君，张红东，陈维孝，等. 高分子物理[M]. 3 版. 上海：复旦大学出版社，2022：171-173.
HE Manjun, ZHANG Hongdong, CHEN Weixiao, et al. Polymer physics[M]. 3rd ed. Shanghai, China: Fudan University Press, 2022: 171-173.

[25] DU B X, XING J W, RAN Z Y, et al. Dielectric and energy storage properties of polypropylene by deashing method for DC polymer film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(6): 1917-1924.

[26] 朱诚身，何素芹，刘　浩，等. 聚合物结构分析[M]. 3 版. 北京：科学出版社，2022：152-153.
ZHU Chengshen, HE Suqin, LIU Hao, et al. Structural analysis of polymers[M]. 3rd ed. Beijing, China: Science Press, 2022: 152-153.

[27] CHENG L, LIU W F, ZHANG Z Q, et al. Enhanced breakdown strength and restrained dielectric loss of polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene/core-shell ZrO_2@SiO_2 nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2022, 43(4): 2175-2183.

[28] 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.

[29] 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.



周一涵
2000—，女，硕士生
主要从事电介质储能材料的研究工作
E-mail: zhouyihan@stu.xjtu.edu.cn

ZHOU Yihan



刘文凤(通信作者)
1982—，女，博士，教授，博导
主要从事高电压绝缘技术、绝缘与功能电介质材料的应用基础研究工作
E-mail: liuwenfeng@xjtu.edu.cn

LIU Wenfeng
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期　2024-03-14　修回日期　2024-07-31　　编辑　曹昭君