高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26388

基于异相成核调控聚丙烯电容膜的结构与性能

姚 成[1,2] 易承乾[1,2] 刘 刚[1,2] 孟 森[1,2] 屈 路[1,2] 王锦清[3] 韩 迪[3] 白红伟[3*]

([1]南方电网科学研究院有限责任公司 广州 510663)
([2]特高压电力技术与新型电工装备基础国家工程研究中心 昆明 651705)
([3]四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

摘 要 本研究在电工级聚丙烯中添加成核剂，对比研究了均相与异相成核对聚丙烯流延铸片及双向拉伸薄膜的多晶态结构、表面形貌、尺寸稳定性、击穿强度的影响。研究发现，异相成核导致铸片β晶含量增加和球晶尺寸减小，同时提高了铸片晶体尺寸的均匀性。双向拉伸后，异相成核薄膜的厚片晶含量比纯聚丙烯高出4.9%，表明异相成核有利于拉伸过程中形成更完善的片晶。对薄膜表面形貌的分析表明，异相成核使薄膜火山坑尺寸减小，密度增加，并且提高了两面粗化结构的均匀性。更关键的是，异相成核薄膜具有更多的厚片晶能有效限制链松弛，从而减轻薄膜热变形。击穿强度测试结果表明，成核剂的加入虽然降低了薄膜的室温击穿强度，但能够让120 °C下击穿强度保持率由88.2% (从554.1 MV/m到488.9 MV/m)提高至97.4% (从510.9 MV/m到497.4 MV/m)，改善了高温击穿稳定性。研究表明，异相成核可以通过细化铸片晶体尺寸，提高薄膜厚片晶占比并均化表面火山坑尺寸，从而缓解高温链段松弛和局部电场畸变。这些结果为提高聚丙烯薄膜的高温尺寸稳定性与电气可靠性提供新认识。

关键词 双向拉伸聚丙烯；异相成核；片晶；火山坑；击穿强度

Regulation of Structure and Properties of Polypropylene Capacitor Films *via* Heterogeneous Nucleation

Cheng Yao[1,2], Cheng-qian Yi[1,2], Gang Liu[1,2], Sen Meng[1,2], Lu Qu[1,2], Jin-qing Wang[3], Di Han[3], Hong-wei Bai[3*]

([1] *Electric Power Research Institute, China Southern Power Grid, Guangzhou 510663*)
([2] *National Engineering Research Center of Ultra-High Voltage Technology and Novel Electrical Equipment Basis, Kunming 651705*)
([3] *State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract In this study, a nucleating agent was incorporated into electrical-grade polypropylene (PP), and the effects of homogeneous and heterogeneous nucleation on the polymorphic crystalline structure, surface morphology, dimensional stability, and breakdown strength of cast sheets and biaxially oriented films were comparatively investigated. Heterogeneous nucleation increased the β-crystal content, reduced the spherulite size, and improved the uniformity of crystal size across the thickness of the cast sheet. Biaxially stretched films with nucleating agent exhibit a 4.9% increase in thick lamellar content versus neat polypropylene, evidencing that heterogeneous nucleation enhances lamellar perfection during stretching. Surface morphology analysis showed that heterogeneous nucleation reduced the size and increased the density of volcano-like craters while improving the uniformity of the roughened structures on both film surfaces. More importantly, the increased fraction of thick lamellae effectively restricted chain relaxation and thereby

2026-08-24 收稿, 2026-10-08 录用
基金项目: 特高压电力技术与新型电工装备基础国家工程研究中心开放基金(基金号: NERCUHE-2025-KF-03)
* 通信联系人: 白红伟, E-mail: hongweibai@scu.edu.cn

suppressed thermal deformation. The addition of nucleating agent increased the breakdown-strength retention at 120 °C from 88.2% for the neat PP film (from 554.1 MV/m to 488.9 MV/m) to 97.4% for the nucleated film (from 510.9 MV/m to 497.4 MV/m), demonstrating improved high-temperature breakdown stability. These results indicate that heterogeneous nucleation suppresses local electric-field distortion by refining the crystal size in cast sheet, increasing the fraction of thick lamellae in stretched film, and homogenizing the size distribution of surface craters. This study provides a new strategy for improving the high-temperature dimensional stability and electrical reliability of polypropylene films.

Keywords Biaxially oriented polypropylene; Heterogeneous nucleation; Lamellae; Craters; Breakdown strength

引用: 姚成, 易承乾, 刘刚, 孟森, 屈路, 王锦清, 韩迪, 白红伟. 基于异相成核调控聚丙烯电容膜的结构与性能. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26388

Citation: Yao, C.; Yi, C. Q.; Liu, G.; Meng, S.; Qu, L.; Wang, J. Q.; Han, D.; Bai, H. W. Regulation of structure and properties of polypropylene capacitor films *via* heterogeneous nucleation. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26388

人工智能算力、智能电网、新能源汽车、光伏等新兴领域的快速发展，推动了电力行业的技术迭代。在电容器领域，双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜具有高击穿强度、低介电损耗及成熟的产业体系，相关产品年产能已超过10万吨，是目前应用最广泛的商用电介质材料[1~3]。然而，BOPP电容膜的耐热性相对较差，在电场和器件发热等因素作用下容易发生解取向和分子链松弛，导致薄膜宏观尺寸失稳和局部电场畸变，进而加剧电容器容量衰减，甚至引发失效[4~6]。因此，提高BOPP电容膜的耐高温性能，对于改善电容器性能、延长其使用寿命具有重要意义。

为提高聚丙烯电容膜的耐热性，科研人员发展了多种改性策略。一是共混与填充策略：Wang等[7]将高玻璃化转变温度的环烯烃共聚物与聚丙烯共混，利用刚性组分限制高温下的分子链运动；引入无机纳米粒子可调节聚丙烯内部的陷阱特征和界面结构，聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯/纳米氧化铝的三元复合体系可在抑制介质损耗增加的同时，使聚丙烯的电气强度提高[8]。二是化学结构改性策略：Li等[9]通过在聚丙烯分子链上接枝含氟基团提高载流子迁移势垒；Shao团队[10]采用准分子紫外辐照在BOPP薄膜表面引入含氧基团，以调节表面能级和电荷输运行为。三是聚集态结构调控策略，例如，通过成核剂及加工参数调节晶型组成、晶粒尺寸、片晶完善程度和分子链排列。已有研究表明，β晶型聚丙烯在特定条件下可表现出优于α晶型聚丙烯的结晶和电气性能，并显示出高温下性能稳定的潜力[11]。Behrendt等[12]比较了α、β成核剂对 PP结晶结构及电荷存储性能的影响，指出成核剂种类与拉伸诱导孔洞形态共同影响电荷保持能力。Zhang等[13]研究了流延及热定型条件对铸片和 BOPP 薄膜结构与击穿强度的影响，其铸片中β晶较少，对击穿强度的关联性不明确。Wu等[14]通过α成核剂细化初始晶体，抑制拉伸过程中的晶体破碎及缺陷形成，提高了BOPP薄膜的击穿强度与储能密度。上述研究分别关注电荷存储、工艺诱导结构演变或α成核细化效应，而β成核调控如何经由铸片结构传递至双拉膜片晶厚度分布、表面粗化及高温击穿稳定性，仍需进一步研究。

聚丙烯动态加工过程中形成的多尺度聚集态结构与电容膜最终性能密切相关。高等规、低灰分的电工级聚丙烯树脂经过挤出流延形成铸片，随后通过纵向和横向拉伸获得双轴取向薄膜。在此过程中，熔体冷却及微弱剪切作用可使铸片中形成α、β 2种晶型以及具有不同尺寸的晶粒[15]；随后的双向拉伸过程铸片处于“半熔融”状态[16]，片晶发生剪切、滑移、破碎与重组，并通过熔融–重结晶行为实现晶体重构[17]。所以，电容膜加工不仅表现为宏观厚度的减薄，还涉及薄膜内部双轴取向纤维晶自增强网络的构建[18]，以及薄膜表面“火山坑”结构的形成[19]。因此，有必要从铸片到双向拉伸薄膜的完整加工过程，阐明成核剂对聚集态结构演变的整体调控作用。

本研究以不含成核剂和添加成核剂的两种聚丙烯树脂为研究对象，对比研究两者在关键加工阶段的结构特征，揭示成核剂在双向拉伸加工中对聚丙烯电容膜结构与性能的影响。通过显微观察、热分析等表征手段，阐明成核剂对铸片聚集态结构的调控作用及其向薄膜结构和性能的传递规律。重点考察铸片与薄膜的晶体结构、薄膜表面“火山坑”形貌，以及这些结构特征对薄膜热机械行为和击穿强度的影响，有望为耐高温BOPP电容膜的开发与迭代提供技术参考。

1 实验部分

1.1 原料及样品制备

选择商用的电工级超净聚丙烯粒料，牌号为HC300BF (Borealis，AG)。该树脂不含成核剂[20]，记为PP；其等规度大于98%，灰分含量小于30 μg/g，在230 °C、2.16 kg条件下的熔体流动指数为3.2 g/10min。通过密炼机向PP中添加少量喹吖啶酮类β成核剂(E3B，0.1 wt%)，所得样品记为PPn。将PP和PPn分别在JFCL-25型单螺杆挤出–流延系统(炬峰装备制造(中山)有限公司)上制得铸片。挤出机平均温度为250 °C，流延辊温度为90 °C，铸片厚度为(310±20) μm。

采用相同的加工方法和工艺参数，将2种聚丙烯铸片制成BOPP薄膜。将铸片置于KARO IV双向拉幅机(Brückner Maschinenbau GmbH)内进行同步双向拉伸，拉伸温度设定为160 °C，拉伸速率为20%/s。定义铸片流延方向为MD方向，其拉伸倍率为5倍；垂直于MD的方向为TD方向，其拉伸倍率为8倍，以模拟实际工业状态的非等轴拉伸。将薄膜的中心区域进行结构表征和性能测试，薄膜平均厚度为3.8 μm。

1.2 表征测试方法

采用DSC-250型示差扫描量热仪(TA Instruments)测试铸片和薄膜样品的结晶性能。称取约7~8 mg样品，在氮气保护下以10 °C/min的升温速率由室温升至200 °C。薄膜样品采用调制DSC模式测试，通过周期性正弦温度程序区分可逆热流与不可逆热流，从而准确区分薄膜的熔融与重结晶行为。结晶度X_c 计算公式如下：

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (1)$$

其中，ΔH_c为样品总熔融焓，ΔH_f为100%结晶聚丙烯的参考熔融焓，取 207 J/g[12]。β晶相对含量K_β通过DSC 熔融焓占比测算[21]。其计算式如下：

$$K_\beta = \frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_c} \times 100\% \quad (2)$$

其中，ΔH_β为分峰得到的β 晶熔融焓，ΔH_c为α晶和β晶的总熔融焓。

采用切片机对铸片进行切片制样，并使用ECLIPSE LV100N型偏光显微镜(Nikon Corporation)观察铸片内部晶体形貌[22]。铸片由液氮淬断后，使用强酸和高锰酸钾混合溶液对截面进行刻蚀，随后采用GeminiSEM 300型扫描电子显微镜(Carl Zeiss AG)观察铸片截面的微观晶体结构。采用同一设备观察薄膜两侧的表面形貌。薄膜表面的定量形貌信息采用ContourX 200型三维光学轮廓仪(Bruker)测定，获得表面粗糙度R_a、R_z等参数。

采用TMA-Q450型热机械分析仪(TA)评价薄膜的热机械行为。分别沿MD和TD将薄膜裁切成长×宽为16 mm × 4 mm的(长边沿测试方向)矩形样条，在3 °C/min的升温速率下测定尺寸变化，预加载力为0.2 N。薄膜的热收缩率和力学性能分别沿MD和TD进行测试，其中热收缩率由烘箱加热法测定，力学性能采用万能材料试验机(Instron)，具体测试方法参照GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定第3部分：薄膜和薄片的试验条件》。

通过BDJC-50 kV高压测试仪(北京北广精仪仪器设备有限公司)在空气中测试薄膜的直流击穿强度，电极直径25 mm、升压速率0.2 kV/s，并根据薄膜厚度将击穿电压U_b换算为击穿场强E_b。常温下测试50个有效数据点，高温下测试25个有效数据点，记录原始数据后进行威布尔分布拟合。

2 结果与讨论

将纯树脂与密炼后的含成核剂树脂在消除热历史后进行DSC降温结晶和升温熔融测试。由图1(a)可知，未添加成核剂的PP树脂结晶峰温度T_c为112.1 °C；添加成核剂后，PPn树脂的T_c明显提高至124.7 °C。这是由于成核剂降低了聚丙烯形成有序晶核所需的能垒，使熔体能够在较低过冷度下开始结晶[23]。从图1(b)中，PP树脂的熔融峰温度T_m和结晶度X_c分别为165.6 °C和42.3%，PPn树脂则分别为166.9 °C和46.2%。成核剂使T_m和X_c都有所增加。此外，PPn树脂在主熔融峰前，150 °C附近出现了更明显的β晶熔融特征，表明所添加成核剂不仅提高了结晶速率，还诱导形成更多的β晶。这些现象说明，成核剂降低了成核能垒，使树脂的结晶行为发生明显变化，诱导产生更厚的片晶和更多的β晶。

2种树脂经过熔融挤出后，在90 °C冷辊上流延，得到聚丙烯铸片。图2(a)给出了PP和PPn铸片的熔融曲线及分峰结果。PP铸片的熔融峰温度为165.5 °C，结晶度为43.8%，β晶相对含量K_β为11.7%；PPn铸片的对应数值分别为165.7 °C、44.6%和18.4%。2种铸片的熔融温度和总结晶度较为接近，而PPn铸片的K_β提高。这表明在相同的流延条件下，成核剂并未显著改变铸片中晶体的总量，而是改变了α晶与β晶之间的竞争关系。PP铸片中同样存在一定比例的β晶，说明成核剂并非产生β晶的唯一条件。流延过程中的剪切、冷却速率及厚度方向温度梯度也能够诱导β晶

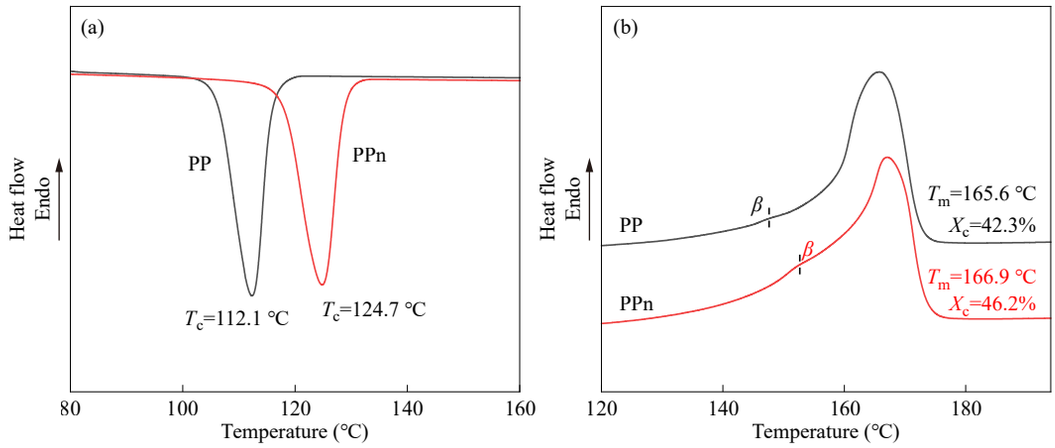

图 1 PP与PPn消除热历史后的(a)降温结晶和(b)升温熔融曲线

Fig. 1 (a) Cooling crystallization and (b) subsequent heating melting curves of PP and PPn after erasing their thermal histories

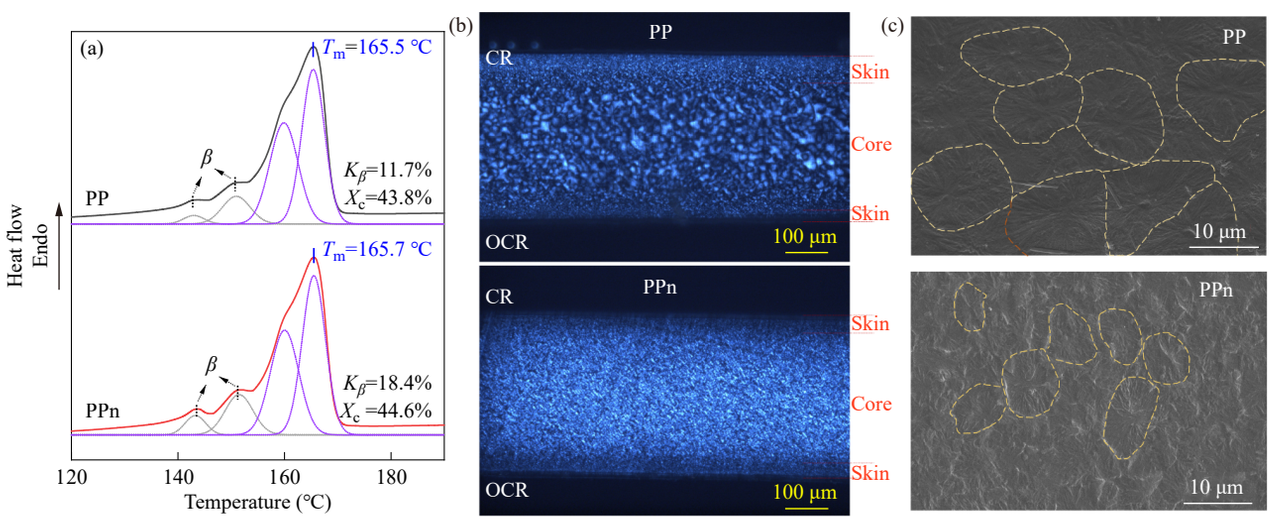

图 2 PP和PPn流延铸片的(a)升温熔融DSC曲线, (b)偏光显微镜图片, (c)截面的SEM

Fig. 2 (a) DSC melting curves during heating, (b) polarized optical microscopy images, and (c) cross-sectional SEM images of PP and PPn cast sheets

形成。只是加入成核剂后，β晶的成核优势会进一步增强。

图2(b)和2(c)分别展示了铸片截面的偏光显微形貌和刻蚀后的微观晶体形貌。受冷辊接触面(CR)与非冷辊接触面(OCR)冷却差异的影响，铸片沿厚度方向形成了明显的表层–芯层梯度结构。由于十字消光效应，聚丙烯球晶在偏光显微镜下呈现明显的亮斑。PP铸片中球晶尺寸较大，且不同区域之间的尺寸差异较为明显；PPn铸片中晶体数量明显增多，球晶尺寸大幅减小，厚度方向的结构均匀性得到改善。这说明，成核剂使PPn熔体在冷却早期形成大量晶核，限制了单个球晶的径向生长，并削弱了冷却梯度对球晶尺寸的作用，使得铸片的厚度方向晶体尺寸的差异性大幅降低。经过刻蚀后，铸片截面的球晶形貌呈现在图2(c)中，PP铸片的球晶尺寸普遍>10 μm，平均尺寸为13 μm，而PPn铸片的球晶尺寸仅为6.6 μm。由此可见，成核剂在铸片阶段的主要作用不是大幅提高结晶度，而是在诱导产生更多的β晶的同时产生大量的、小尺寸且分布均匀球晶，削弱铸片中聚集态。已有研究表明，β-*i*PP在双向拉伸过程中可发生空化成孔[17]，但空化还受到球晶尺寸和拉伸温度的共同影响。Wang等[24]在以α晶为主的*i*PP中观察到，小球晶样品的拉伸空化弱于大球晶样品。本研究中PPn的β晶含量增加，同时球晶明显细化，二者会对空化产生竞争作用。因而不是仅依据β晶含量判断成孔难易，本研究中双拉条件下 PPn的空化行为仍需进一步表征验证。

经过双向拉伸，薄膜内部构建了晶区–非晶区的互穿结构网络[25]，赋予其良好的电气和力学性能。但薄膜内晶体聚集结构也变得较为分散，包含多种厚

度的晶体、不完善晶体等的分级结构[26]。调制式示差扫描量热(MDSC)在平均线性升温程序上叠加周期性温度调制，并根据信号对温度调制的响应特征，将总热流分为可逆热流和非可逆热流。其中，可逆热流主要反映薄膜本身晶体的熔融过程，非可逆热流主要包含升温过程重结晶和增厚片晶的热熔滞后等受动力学控制的过程[27,28]。由于聚丙烯在升温过程中可能同时发生片晶熔融、重排和再结晶，常规DSC中的吸热与放热信号容易相互叠加；MDSC能够在一定程度上区分这些过程，能够更精确地分析双向拉伸薄膜中多级分布的片晶的熔融行为。图3(a)和3(b)中，总热流曲线计算得到PP和PPn的结晶度分别为55.4%和55.0%，二者基本相当，说明加入成核剂并未改变双向拉伸薄膜的总结晶度。2种薄膜的可逆热流均呈现相互重叠的多重熔融峰，表明薄膜中存在完善程度和热稳定性不同的多级片晶结构。分峰结果显示，PP的2个主要熔融温度分别为162.1和170.6 °C，PPn则分别为163.4和171.2 °C。熔融特征温度的小幅升高表明加入成核剂后片晶的完善程度或热稳定性有所提高。不可逆热流结果显示，成核剂加入导致PPn重结晶焓降低，在升温过程中调整和完善的亚稳态片晶相对较少，间接证明PPn薄膜晶体结构更稳定。

根据Thomson-Gibbs方程[29]，片晶厚度可由熔融温度测算得到：

$$T_m = T_m^0(1 - (2\sigma_e)/(\Delta H_f L_c)) \quad (3)$$

式中，T_m为片晶熔融温度，T_m^0为平衡熔点，σ_e为片晶

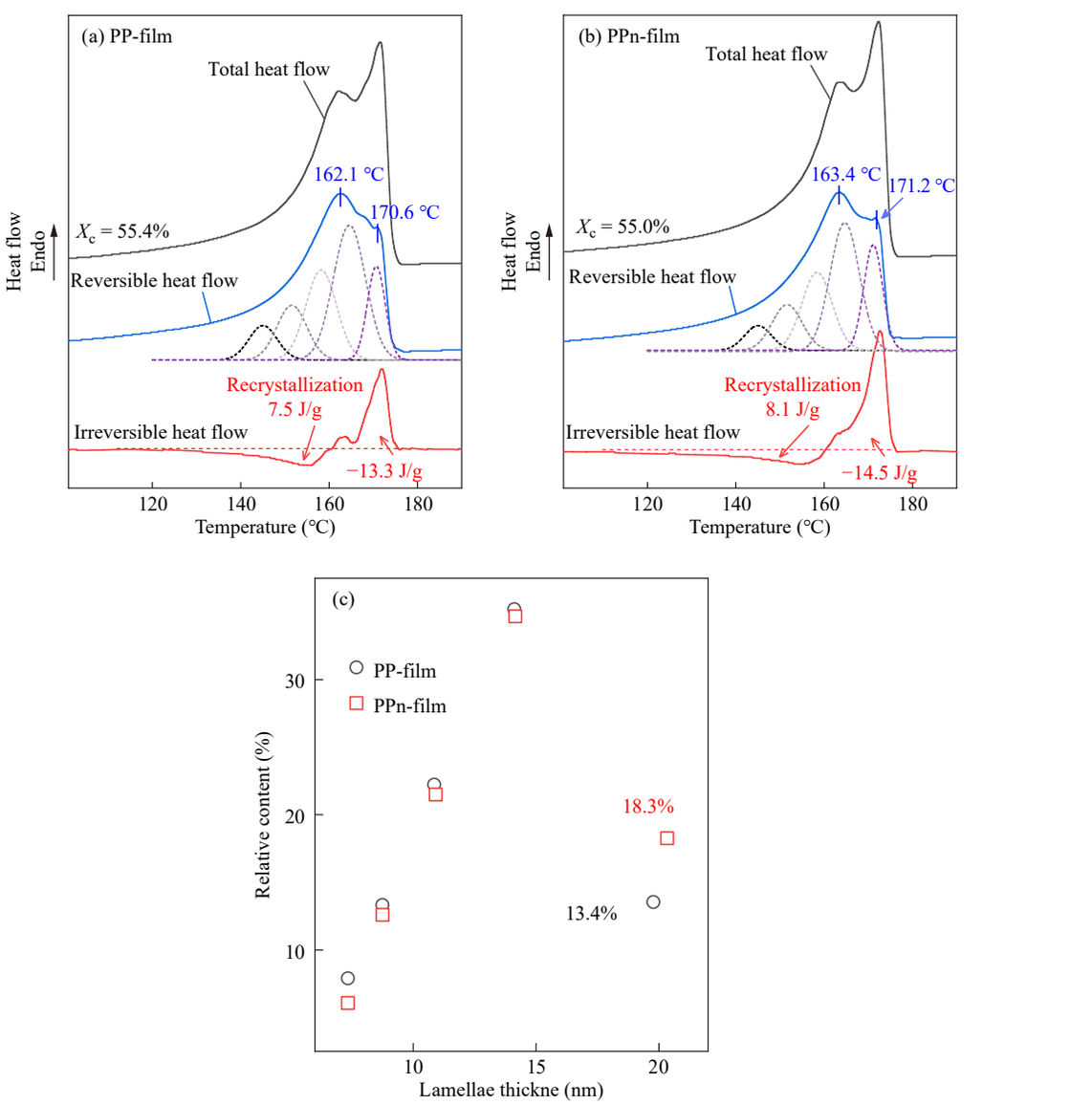

图 3 双向拉伸后，PP和PPn薄膜的调制DSC升温熔融的热流图：(a) PP, (b) PPn; (c)片晶厚度的相对含量对比

Fig. 3 Modulated DSC heat-flow curves during melting of biaxially stretched films: (a) PP, (b) PPn; (c) Comparison of the relative fractions of lamellae with different thicknesses obtained by peak deconvolution

折叠表面自由能，ΔH_f为单位体积完全结晶聚丙烯的熔融焓，L_c为片晶厚度。经过分峰拟合，可逆熔融曲线代表薄膜本身的晶体熔融行为，可以描述薄膜中晶体结构分级，计算结果绘成图3(c)。可以看到，2种薄膜均具有多种片晶厚度，最厚的片晶接近20 nm，PPn中厚片晶的相对含量由PP的13.4%提高至18.3%。因此，成核剂的加入不是作用于结晶度，而是调节了双向拉伸及重结晶过程中的片晶厚度分布，使得热稳定性高的厚片晶比例增加。

图4给出了PP和PPn的CR面及OCR面的火山坑尺寸、表面形貌和粗糙度。已有研究表明[19,21]，火山坑的产生与铸片的β晶含量、球晶尺寸以及铸片厚度方向的晶态分布密切相关。从图4(a)和4(b)中，火山坑尺寸和PP薄膜两侧的火山坑形貌存在明显差异。PP-CR的火山坑平均面积为2.61×10^{-3} mm^2，而PP-OCR增大至8.50×10^{-3} mm^2，约为前者的3.3倍，且尺寸分布更宽。这主要是由于铸片冷却过程中存在厚度方向温度梯度：冷辊接触面冷却较快，晶体生长受到抑制；非冷辊接触面冷却较慢，容易形成尺寸较大的晶体，双向拉伸后进一步表现为两侧火山坑尺寸的差异。

加入成核剂后，火山坑的密度显著增加且尺寸减小。PPn-CR和PPn-OCR的火山坑平均面积分别为2.26×10^{-3}和2.59×10^{-3} mm^2，两侧火山坑的平均面积接近，且PPn-OCR大尺寸火山坑明显减少。这些现象说明成核剂通过提高成核密度、限制晶体生长，使铸片中的晶体尺寸减小且分布更加均匀，使得薄膜两面的差异性明显减弱。另外，细化的晶体和较高含量的β晶，能够有效避免拉伸应力集中在少数大球晶及其边界区域，有利于双向拉伸引起尺寸更小、分布更均匀的火山坑。图4(c)和4(d)的粗糙度与三维形貌进

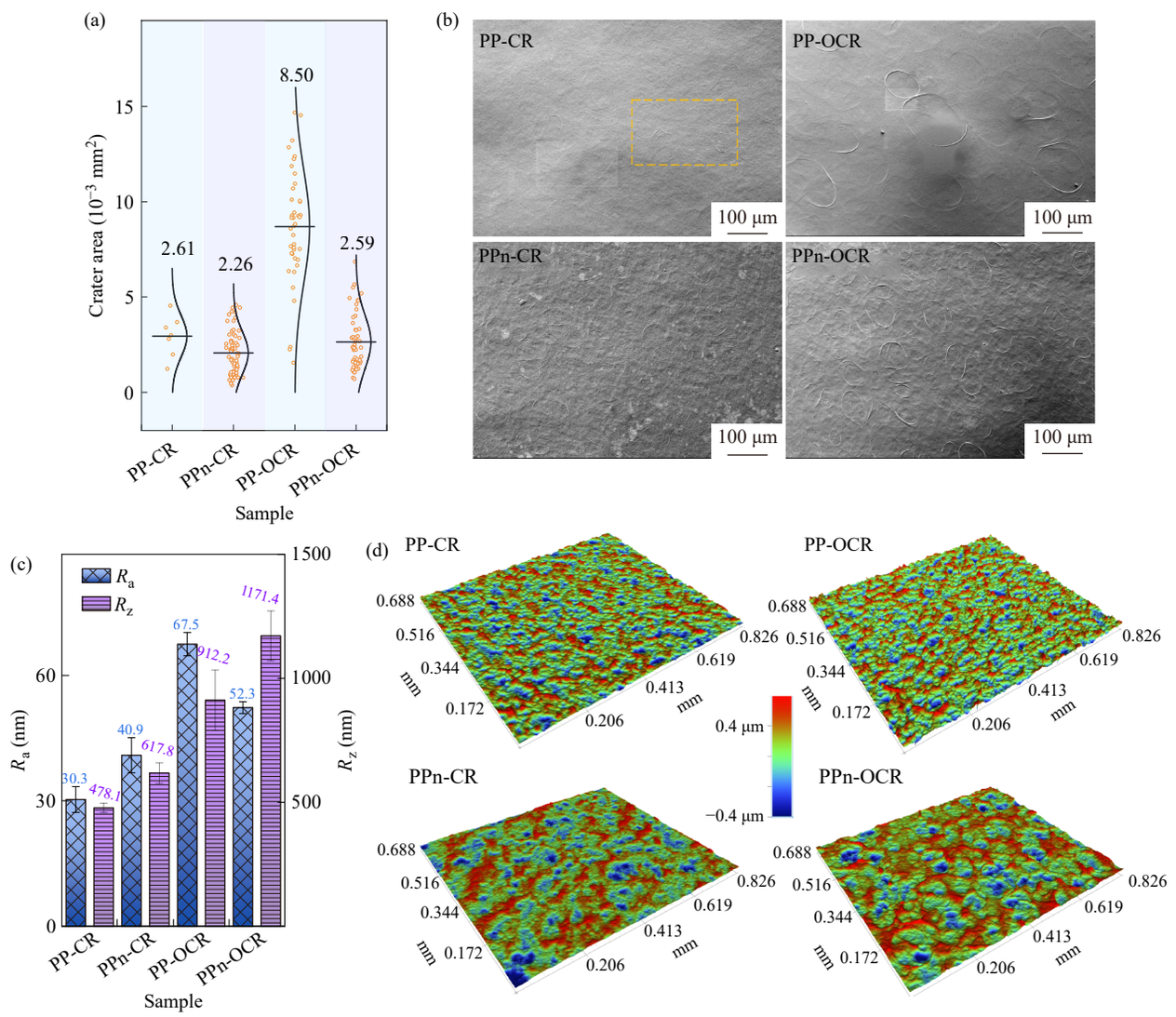

图 4 (a)薄膜表面火山坑面积统计；(b)薄膜表面SEM图；(c)薄膜表面粗糙度统计；(d)薄膜表面三维轮廓图

Fig. 4 (a) Statistical distribution of surface crater areas, (b) SEM images of the film surfaces, (c) statistical analysis of surface roughness, and (d) three-dimensional surface topography maps of the films

一步验证了上述变化。PP-OCR的R_a为67.5 nm，明显高于PP-CR的30.3 nm；加入成核剂后，PPn-OCR和PPn-CR的R_a分别是52.3和40.9 nm，两侧差异减小。需要指出的是，粗糙度还受到火山坑密度、边缘高度和局部峰谷差的影响，与火山坑平均面积非简单的线性关系。总的来说，成核剂对火山坑的调节作用，有利于减小薄膜局部厚度波动、提高结构均匀性。

图5(a)呈现了PP和PPn沿MD和TD方向的热机械尺寸变化。2种薄膜均表现出明显的各向异性：MD方向以高温收缩为主，而TD方向在升温初期发生膨胀，随后在接近熔融区时快速回缩。这种差异来源于不等倍率双向拉伸所形成的各向异性取向及残余内应力。MD的持续热收缩行为可能与流延过程的预取向有关[30]。首先，在低温区，尺寸随温度升高发生膨胀，这源于非晶区链的热膨胀；而当温度升高至70 °C以后，MD发生收缩而TD膨胀加速，这可归因于晶区结构的松弛，即取向晶体的解取向；最后，在接近熔点时，取向晶体的链迁移率大幅提升，解取向快速进行。在MD方向，PP和PPn开始由膨胀转为收缩的热变形温度分别约为77.5和89.4 °C；PPn的尺寸变化系数绝对值由PP的681 μm/(m·°C)降低至403 μm/(m·°C)。在TD方向，2种薄膜尺寸达到最大值的温度分别为142.2和148.7 °C。可以看到，异相成核使MD和TD 2个方向的热变形特征温度均向高温移动，同时减小了MD方向的尺寸变化速率，说明PPn具有更强的抗热变形能力。热收缩测试与TMA结果相互验证。如图5(b)所示，120 °C下，PP和PPn的MD热收缩率分别为4.3%和4.0%，TD方向分别为0.2%和−0.1%；温度提高至140 °C后，MD方向分别增大至6.7%和6.1%，TD方向则分别为1.1%和0.6%。结合图3可知，这些差异来自薄膜内部晶体完善程度，PPn含有更高比例的厚片晶及更加完善的晶体网络，降低了链的活动性，能够延缓高温下的链段松弛和解取向，阻碍残余应力随温度的快速释放，从而提高薄膜的热尺寸稳定性[31]。

图5(c)和5(d)给出了薄膜的力学性能测试结果。

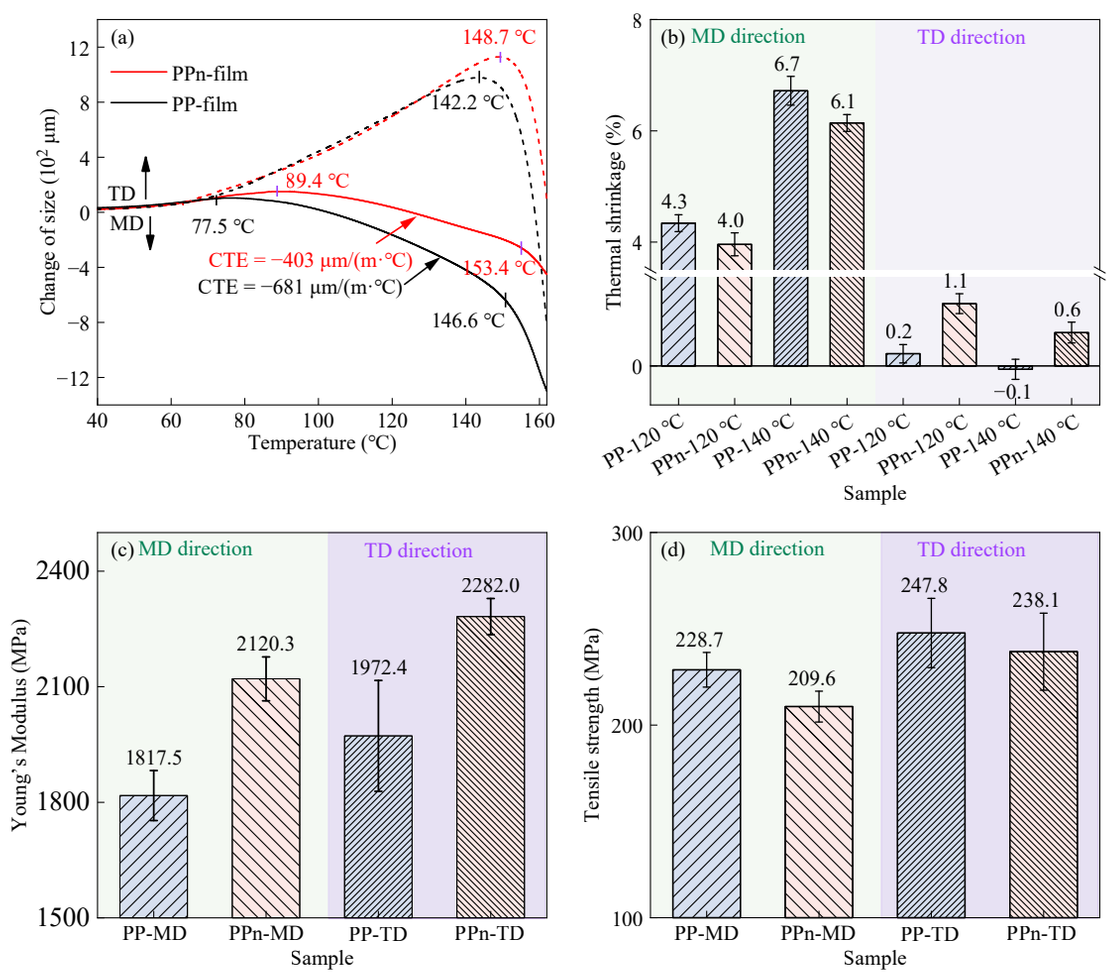

图 5 PP和PPn薄膜的(a)温度–尺寸变化，(b)热收缩率，(c)杨氏模量，(d)拉伸强度

Fig. 5 (a) Temperature-dependent dimensional change, (b) high-temperature thermal shrinkage, (c) Young's modulus, and (d) tensile strength of PP and PPn films

PPn在MD和TD方向的杨氏模量分别提高至2120.3和2282.0 MPa，较PP均提高约16%，表明异相成核促进形成了刚性更高、对分子链约束更强的晶体网络。2种薄膜的TD拉伸强度均高于MD，这与TD方向较大的拉伸倍率有关。更充分的分子链取向有利于形成沿载荷方向连续的承载结构，从而提高拉伸强度。相较之下，PPn在MD和TD方向的拉伸强度分别为209.6和238.1 MPa，略低于PP薄膜。

图6为PP和PPn薄膜在25和120 °C下的直流击穿强度威布尔分布。25 °C时，PP的特征击穿强度α为554.1 MV/m，威布尔形状参数β为13.3；PPn的α和β分别为510.9 MV/m和11.1。由此可见，异相成核并未提高薄膜的室温击穿性能，PPn的特征击穿强度反而降低约7.8%。力学模量提升与常温击穿强度下降之间存在矛盾的关系，这可能源于两点原因，一是结构层面表面火山坑密度变大从而引入了大量的局部微观薄弱区域，二是成核剂本身是小分子，极化能力强，可能对薄膜的绝缘性产生了劣化。温度升高至120 °C后，PP的α参数下降至488.9 MV/m，而PPn维持在497.4 MV/m。对比各自升温前后数据，PP的击穿强度保持率约为88.2%，PPn则达到了97.4%，表明PPn对温度升高引起的性能衰减具有更强的抵抗能力。此外，PPn在120 °C下的β值由PP-film的12.9提高至22.1，增幅约为71%。较高的β值表明击穿数据分布更加集中，薄膜中随机弱点对击穿过程的影响减小，高温电气可靠性得到改善。实现高温与常温击穿性能、力学性能的协同优化，关键在于更精确地控制成核剂的种类、含量及其适配的加工成膜工艺，对薄膜表面火山坑、晶体结构与小分子极化等多种因素进行调控。

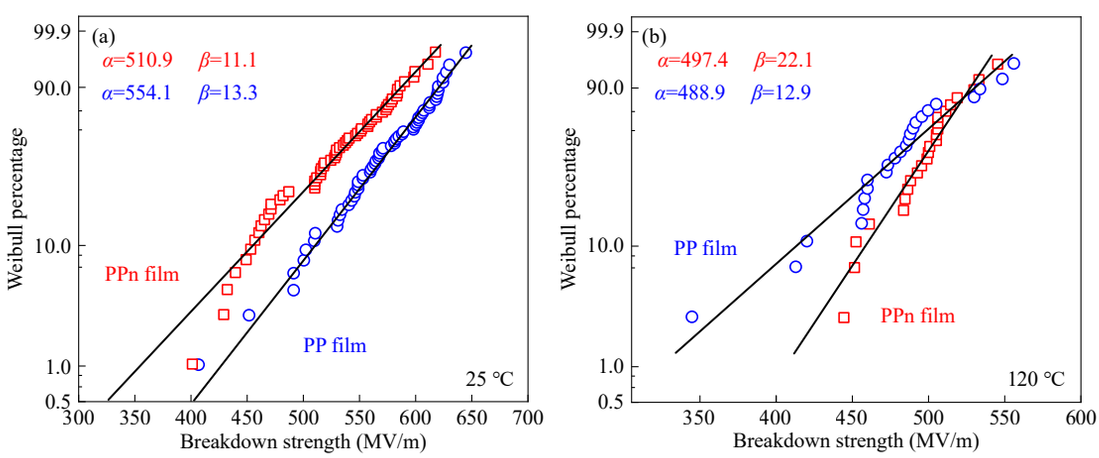

图 6 PP和PPn薄膜的威布尔击穿强度测试结果：(a) 25 °C, (b) 120 °C

Fig. 6 Weibull analysis of the breakdown strength of PP and PPn films at (a) 25 °C and (b) 120 °C

上述热变形和击穿测试结果表明，成核剂调控薄膜的核心效应在于提升高温击穿稳定性，而非优化室温本征击穿性能;厚片晶含量是调控高温下分子链弛豫与介电击穿行为的主导因素。其内在机制为：厚片晶具有更高的热稳定性与更强的链约束能力，可有效抑制高温下非晶区分子链的弛豫运动，提高热变形温度，减少链段迁移引发的局部结构塌陷与电场畸变。这与已有研究结果一致[32]，即增强的晶区对非晶链段的约束程度决定了高温介电响应与击穿演化。

3 结论

研究了异相成核对聚丙烯流延铸片及双向拉伸薄膜结构与性能的影响，得到如下结论：

异相成核使铸片β晶相对含量由11.7%提高至18.4%，平均球晶尺寸由13.0 μm减小至6.6 μm，并改善了晶体结构沿厚度方向的均匀性。

双向拉伸后，PPn薄膜中厚片晶含量由13.4%提升至18.3%，晶体热稳定性增加；同时，薄膜表面火山坑尺寸减小、分布趋于均匀，两侧表面形貌差异明显降低。

较多的厚片晶增强了晶体网络对取向链段的约束作用，延缓了高温下链段松弛和解取向，使薄膜的热变形特征温度升高、热收缩率降低。

异相成核虽然使室温击穿强度有所降低，但120 °C下的击穿强度保持率由88.2%提高至97.4%，威布尔形状参数由12.9提高至22.1，显著抑制了击穿强度的高温衰减，提高了薄膜的高温电气可靠性。

参 考 文 献

1 王柯, 刘刚, 孟森, 谢紫龙, 姚露露, 魏琪. 国产料聚丙烯电容膜的研发进展. 高电压技术, **2025**, 51(5), 2234−2245.

2 Ritamäki, M.; Rytöluoto, I.; Lahti, K. Performance metrics for a modern BOPP capacitor film. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2019**, 26(4), 1229−1237.

3 Fan, B. H.; Zhou, M. Y.; Zhang, C.; He, D. L.; Bai, J. B. Polymer-based materials for achieving high energy density film capacitors. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 97, 101143.

4 Umran, H. M.; Wang, F. P.; He, Y. S. Ageing: causes and effects on the reliability of polypropylene film used for HVDC capacitor. *IEEE Access*, **2020**, 8, 40413−40430.

5 Wang, H.; Blaabjerg, F. Reliability of capacitors for DC-link applications in power electronic converters: an overview. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **2014**, 50(5), 3569−3578.

6 Streibl, M.; Karmazin, R.; Moos, R. Materials and applications of polymer films for power capacitors with special respect to nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2018**, 25(6), 2429−2442.

7 Wang, J. Q.; Guo, H. X.; Zeng, S. X.; Du, J. Q.; Zhang, Q.; Wang, K. Thin, largescale processed, high-temperature resistant capacitor films based on polypropylene/cycloolefin copolymer blend. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 492, 152237.

8 Liu, W. F.; Cheng, L.; Liu, X. W.; Liu, C. M.; Chi, X. H.; Li, S. T. Correlation between morphology and electrical breakdown strength of the polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene/nano-ZrO_2 ternary system. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(43), 46842.

9 Li, W. X.; Wang, Q. W.; Zhang, G. X.; He, Y. J.; Qin, B.; Zhang, X.; Liu, Z. X.; Gong, H. H.; Zhang, Z. C. Ultrahigh energy density achieved at high efficiency in dielectric capacitors by regulating α-phase crystallization in polypropylene films with fluorinated groups. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(52), 2410959.

10 Huang, B. D.; Yu, J. C.; Dong, J.; Zhou, Y.; Zhai, L.; Dou, L. G.; Wu, C.; Liang, X. D.; Zhang, C.; Ostrikov, K. K.; Shao, T. Improving charge storage of biaxially-oriented polypropylene under extreme electric fields by excimer UV irradiation. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(52), e2311713.

11 Zhang, W.; Xu, M.; Huang, K. W.; Mu, Q. L.; Chen, G. Effect of β-crystals on the mechanical and electrica properties of β-nucleated isotactic polypropylene. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2019**, 26(3), 714−721.

12 Behrendt, N.; Mohmeyer, N.; Hillenbrand, J.; Klaiber, M.; Zhang, X. Q.; Sessler, G. M.; Schmidt, H. W.; Altstadt, V. Charge storage behavior of isotropic and biaxially-oriented polypropylene films containing α- and β-nucleating agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 99(3), 650−658.

13 Zhang, C.; Dai, X. Y.; Xing, Z. L.; Guo, S. W.; Li, F; Chen, X.; Zhou, J. J.; Li, L. Investigation on the structure and performance of polypropylene sheets and bi-axially oriented polypropylene films for capacitors. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(12), 1688−1696.

14 Wu, Q.; Li, Z. C.; Chen, G.; Zhang, S.; Wang, W. Y.; Wan, W. C.; Han, R.; Nie, M. Crystal refinementin biaxially stretched capacitor films for enhanced energy storage. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 523, 168482.

15 Varga, J. β-modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2002**, 41(4−6), 1121−1171.

16 Portale, G.; Cavallo, D.; Alfonso, G. C.; Hermida-Merino, D.; van Drongelen, M.; Balzano, L.; Peters, G. W. M.; Goossens, J. G. P.; Bras, W. Polymer crystallization studies under processing-relevant conditions at the SAXS/WAXS DUBBLE beamline at the ESRF. *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, 46(6), 1681−1689.

17 Ding, L.; Xu, R. Z.; Pu, L.; Yang, F.; Wu, T.; Xiang, M. Pore formation and evolution mechanism during biaxial stretching of β-iPP used for lithium-ion batteries separator. *Mater. Des.*, **2019**, 179, 107880.

18 Zeng, S. X.; Li, Q.; Liu, H. X.; Wang, J. Q.; Wang, K. Structural characters of biaxially stretched polypropylene films and the relevant electrical insulating properties. *J. Polym. Eng.*, **2023**, 43(6), 497−507.

19 Zhang, C. B.; Wang, M.; Ma, T. Y.; Lu, H. C.; Shi, H. W.; Quan, H.; Zhang, L. G.; Gao, D. L.; Dong, X.; Liu, G. M.; Wang, D. J. A reexamination of the relationship between β to α crystal transition and the surface crater formation in biaxially oriented polypropylene film. *Polymer*, **2024**, 312, 127651.

20 北欧化工. HC300BF树脂产品资料信息卡 [EB/OL]. [2026-11-06]. https://www.borealisgroup.com/product/borclean-hc300bf.

21 Wang, J. Q.; Yao, C.; Huang, X. H.; Zhang, Q.; Wang, K. Roles of chain architecture and polymorphicform in tailoring the properties of surface-roughened biaxially oriented polypropylene films for capacitors. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309(2), 2300273.

22 Shibayama, M.; Katoh, K.; Iwamoto, T.; Takahashi, D.; Nomura, S. Structure of high transparent polypropylene film. *Polym.*

J., **1991**, 23(7), 837−846.

23 Fischer, C.; Drummer, D. Crystallization and mechanical properties of polypropylene under processing-relevant cooling conditions with respect to isothermal holding time. *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, 2016, 5450708.

24 Wang, Y. X.; Chen, S. P.; Wu, T.; Fu, Q. Yielding behavior of isotactic polypropylene at elevated temperature understood at the spherulite level. *Polymer*, **2023**, 281, 126150.

25 Rytöluoto, I.; Niittymäki, M.; Seri, P.; Naderiallaf, H.; Lahti, K.; Saarimäki, E.; Flyktman, T.; Paajanen, M. Biaxially oriented silica-polypropylene nanocomposites for HVDC film capacitors: morphology-dielectric property relationships, and critical evaluation of the current progress and limitations. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(6), 3025−3043.

26 Dai, X. Y.; Xing, Z. L.; Yang, W.; Zhang, C.; Li, F.; Chen, X.; Li, C.; Zhou, J. J.; Li, L. The effect of annealing on the structure and electric performance of polypropylene films. *Int. J. Polym. Sci.*, **2022**, 5970484.

27 Cebe, P. Recent developments in thermal analysis of polymers: calorimetry in the limit of slow and fast heating rates. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2005**, 43(6), 629−636.

28 Pyda, M.; Wunderlich, B. Reversible and irreversible heat capacity of poly(trimethylene terephthalate) analyzed by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2000**, 38(4), 622−631.

29 Yamada, K.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Yamazaki, S.; Tagashira, K. Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity: 1. Determination by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, **2003**, 36(13), 4790−4801.

30 Lüpke, Th.; Dunger, S.; Sänze, J.; Radusch, H. J. Sequential biaxial drawing of polypropylene films. *Polymer*, **2004**, 45(20), 6861−6872.

31 Menyhard, A.; Suba, P.; Laszlo, Z.; Fekete, H. M.; Mester, A. O.; Horvath, Z.; Voros, G.; Varga, J.; Moczo, J. Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene. *Express Polym. Lett.*, **2015**, 9(3), 308−320.

32 Chen, T. K.; Li, Y.; Rui, G. C.; Makita, Y.; Miyoshi, T.; Baer, E.; Zhu, L. Why is the temperature ratingof biaxially oriented polypropylene film capacitors limited to 85 °C? *Giant*, **2026**, 27, 100381