

· 研究论文 ·

加工温度对双向拉伸聚丙烯电容膜晶体 结构和击穿强度的影响

王锦清¹ 郭汉乡¹ 杜建强¹ 张琴² 王柯^{2*}

(1. 泉州嘉德利电子材料股份公司, 泉州 362122; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 基于同步双拉工艺, 采用工业级高速率, 分别研究了拉伸温度、热定型温度两大温度因素与双向拉伸聚丙烯(BOPP)电容膜晶体结构和击穿强度之间的关联性。研究发现, 双向拉伸过程发生了应变诱导结晶, 薄膜的片晶厚度、结晶度和长周期均高于铸片。拉伸温度的提高促进了重结晶, 但接近初始熔融温度(T_{onset})的拉伸因初始晶体的过度熔融而产生了不完善的薄片晶, 导致结晶度降低。厚、薄片晶共同存在于高温拉伸薄膜中, 二者的区别源于各自结晶前驱体的不同。对于热定型, 温度的提高有利于链扩散, 从而促进重结晶形成更完善的厚片晶。击穿强度(E_b)的威布尔分布结果表明, 薄片晶的存在会劣化BOPP薄膜的 E_b , 接近 T_{onset} 拉伸所制备薄膜的击穿强度较其他薄膜降低了6%, β 参数下降了50%, E_b 稳定性遭到破坏。而退火由于促进了晶体结构完善, 有利于 E_b 提高(120 °C下退火样品 $E_b=655$ V/ μm , 未退火样品 $E_b=606$ V/ μm)。这些结果对加工温度参数与薄膜晶体结构之间关系提供了新认识, 有望为基于加工温度调控薄膜微观结构而实现电气性能优化提供理论参考。

关键词: 聚丙烯电容膜; 加工温度; 片晶; 同步双拉; 击穿强度

Effect of Processing Temperature on the Crystal Structure and Breakdown Strength of Biaxially Oriented Polypropylene Capacitor Films

WANG Jin-qing¹, GUO Han-xiang¹, DU Jian-qiang¹, ZHANG Qin², WANG Ke^{2*}

(1. Jiadeli Electronic Materials Co., Ltd., Quanzhou 362122, China;

2. College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this study, based on the synchronous biaxial stretching process and using high-speed rates, the correlation between stretching temperature, heat-setting temperature, and the crystal structure and breakdown strength of biaxially oriented polypropylene (BOPP) films for capacitor was investigated. It was found that strain-induced crystallization occurred during the biaxial stretching process. Lamellae thickness, crystallinity, and long period are all higher than those of cast sheets. An increase in stretching temperature promoted recrystallization, but stretching close to the onset melting temperature (T_{onset}) resulted in imperfect thin lamellae due to excessive melting, leading to a decrease in crystallinity. Thick and thin lamellae coexisted in high-temperature stretched films, with the differences originating from their respective recrystallization precursors. For heat-setting (annealing), an increase in temperature facilitated chain diffusion, thereby enhancing the recrystallization of more perfect thick lamellae. Weibull distribution analysis of breakdown strength (E_b) indicated that the presence of thin lamellae degraded the E_b , with films prepared close to T_{onset} exhibiting a 6% and 50% reduction in E_b and parameter β , respectively,

高分子功能薄膜专题; 2024-08-26 收稿, 2024-09-22 录用, 2024-11-08 网络出版

基金项目: 四川大学与泉州嘉德利校企联合研发项目(项目号 23H1284)资助

* 通信联系人: 王柯, E-mail: wkestar@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.243

compared to those of other films. Annealing, by promoting the perfection of crystal structure, was found to enhance E_b ($E_b=655$ V/ μm for annealed at 120 °C, compared to $E_b=606$ V/ μm for non-annealed samples). These results provide insights into the systematic understanding of the relationship between processing temperature and film crystal structure, laying the groundwork for optimizing the electrical properties of films by controlling the microstructure through processing temperature adjustment.

Keywords: Biaxially oriented polypropylene capacitor film; Processing temperature; Lamellae; Synchronous biaxial stretching; Breakdown strength

引用: 王锦清, 郭汉乡, 杜建强, 张琴, 王柯. 加工温度对双向拉伸聚丙烯电容膜晶体结构和击穿强度的影响. 高分子通报, 2025, 38(4), 622–631.

Citation: Wang, J. Q.; Guo, H. X.; Du, J. Q.; Zhang, Q.; Wang, K. Effect of processing temperature on the crystal structure and breakdown strength of biaxially oriented polypropylene capacitor films. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 622–631.

双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜由于高击穿强度(~ 600 V/ μm)、低介电损耗($\sim 10^{-3}$)、低成本、易成型加工等显著优势,已然成为目前应用最广泛的商用电介质材料^[1,2]。如何优化薄膜的电气性能以满足新能源、智能电网、电子电器等行业高质量发展的需求,是目前学术界和工业界需要共同面对的难题。大量的研究已经表明,晶体结构对BOPP薄膜的电气性能有重要的影响。例如, Xiong等^[3]证实,同步拉伸可改善晶粒取向的各向同性,从而增强薄膜的击穿强度; Zeng等^[4]认为薄膜的厚度的降低能够提高薄膜结晶度而改善其击穿强度。研究者指出,构建疏松的 β 片晶^[5]或小球晶^[6]以抑制大范围的电场畸变;增加片晶厚度和结晶度以提高薄膜微观结构的规整程度^[7,8];减少非晶区的膨胀以抑制链的自由运动从而构建深阱能级^[9,10],都能通过设计晶体结构有效改善电性能。这表明基于调控薄膜的晶体结构而优化其电气性能的方案是可行的。并且研究者普遍认为,薄膜内部的聚集态晶体的相态结构是影响其抗电击穿能力的关键^[11]。虽然借助于自动化双向拉伸工艺的进步,BOPP电容膜的大规模量产已经实现了数十年,但学术界和工业界对薄膜微观晶体结构仍然缺乏系统的认识,特别是很少关注与BOPP制备成型密切相关的双向拉伸工艺对其结构和性能的影响。

一直以来,加工温度都是影响半晶态聚合物结晶/重结晶的关键因素。BOPP电容膜的加工经历了挤出、流延、双向拉伸、热定型、分切等多道工艺,其中主要的温度参数包含了冷辊温度,拉伸温度以及退火(热定型)温度等。通过调控冷

辊温度来实现BOPP膜结构和用途多样化是一个典型的例子。低温辊、中温辊和高温辊分别基于构造的晶粒尺寸的差异而导致BOPP呈现出包装膜、电容膜和电池隔膜等多种用途^[12,13]。而拉伸温度(T_s)通过调控非晶区膨胀以及原始片晶的熔融而对分子链的扩散与迁移^[14]产生影响,在链沿外力取向而发生再结晶时产生重要作用,是调控BOPP薄膜微观结构的重要因素。Wang等认为 T_s 升高能够使片晶剪切空穴化的临界应变延后,提高 T_s 可以有效抑制拉伸初期结构缺陷的产生^[15]; Men等的研究集中在整个微纤化尺度上的 T_s 影响效应,他们在系列原位X射线测试中证明了大倍率拉伸时高度有序的中间相的存在,指出 T_s 升高够延缓中间相产生的初始应变^[16]; Li的团队认为 T_s 的升高带来内聚强度降低和分子链迁移率增大,导致应变诱导结晶(SIC)结构演变的机理从低温到高温分别经历了微相分离主导、片晶滑移主导和熔融-重结晶主导3个区域^[17]。除此之外,退火(热定型)温度(T_a)在薄膜加工过程中的重要作用不可忽略。在保持外力情况下,退火增强了分子链活动性而加速内应力释放,结晶性能改善而利于薄膜结构的稳定^[18–20],该过程在电容膜的研究中较少涉及^[21]。

在本文中,我们采用工业产线上流延得到的聚丙烯(PP)铸片作为双向拉伸的前驱体。在实验室双向拉伸机上采用同步双拉方式,通过固定的高速拉伸至相同倍率,分别研究了 T_s 和 T_a 两种温度因素与薄膜晶体结构之间的关联性。结合一维/二维广角X射线衍射、二维小角X射线散射以及示差扫描量热法(DSC)等表征技术,详细研究了

片晶厚度、有序长周期、结晶度、取向等与加工温度之间的关系，并对比了不同工艺BOPP薄膜的击穿强度(E_b)，指出了薄膜结构-性能的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

奥地利北欧化工公司(BOREALIS)的电容膜专用聚丙烯粒料。牌号为HC300BF，其重均分子量(M_w)为 3.41×10^5 g/mol、多分散系数(P_d)为5.14、等规度98.2%、熔体流动性指数为3.2 g/10min (230 °C, 2.16 kg)、灰分为14 mg/kg。

1.2 样品制备

铸片是在泉州嘉德利电子材料股份公司的工业级挤出流延系统(德国, Brückner)制备的。挤出机的平均温度为250 °C, 流延冷辊的温度为89 °C, 气刀的负载压力确保了熔体与冷辊的贴附, 流延铸片的厚度稳定在0.27 mm。铸片被切割成100 mm × 100 mm的尺寸, 以便在Brückner实验室拉伸机(KaroIV)上进行同步双轴拉伸。双轴拉伸制备的样品总结在表1中, 分别讨论拉伸温度(T_s)和热定型温度(T_a)对薄膜结构的影响。

表1 铸片的拉伸参数工艺表

Table 1 Stretching parameters of cast sheet

研究因素	拉伸温度	倍率/速率	热定型温度
拉伸温度 T_s	131 °C	5×5, 40%/s	室温热定型 10 min
	136 °C		
	141 °C		
	146 °C		
	155 °C		
热定型温度 T_a	146 °C	5×5, 40%/s	室温, 10 min
	146 °C		120 °C, 10 min
	146 °C		140 °C, 10 min

1.3 结构表征分析

1.3.1 一维广角X射线散射(1d-WAXS)

聚丙烯铸片以及双拉薄膜样品的晶型和结晶度是通过Ultima IV广角X射线衍射仪(Rigaku, Japan)进行表征, 采用Cu K α 射线($\lambda=0.154$ nm), 2θ 范围为5°~40°, 扫描速率为2 (°)/min。体积结晶度 X_{c-WAXS} 的计算采用晶区衍射占比计算得到:

$$X_{c-WAXS} = \frac{S_{I(I_{110}+I_{040}+I_{130})}}{S_{amorphous} + S_{I(I_{110}+I_{040}+I_{130})}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, S 表示衍射强度的积分面积, 各下标分别代表各衍射晶面, amorphous代表非晶区^[10]。

1.3.2 示差扫描量热(DSC)

BOPP薄膜的片晶厚度 L 根据Thomas-Gibbs方程, 由薄膜熔融曲线的熔点(T_m)计算得到:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 L} \right) \quad (2)$$

其中, $T_m^0 = 460$ K, 聚丙烯单位体积熔化焓为 $\Delta H_0 = 1.84 \times 10^8$ J/m³, 表面能 $\sigma = 0.0496$ J/m², L 代表薄片厚度^[15]。示差扫描量热仪(DSC, Mettler, America)在氮气气氛下由30 °C以10 °C/min升温至200 °C, 记录薄膜样品的熔融曲线以标记 T_m 。

1.3.3 二维小角/广角X射线散射(2d-SAXS/WAXS)

双向拉伸样品的微观结构测试是在上海同步辐射光源(SSRF)的BL16B束线上进行, 采用的测试光波长为0.1239 nm。二维小角/广角X射线散射(2d-SAXS/2d-WAXS)实验数据是同时获得, 曝光时间5 s, WAXS和SAXS的探测器分别为Pilatus800K和Pilatus2M; 样品到探测器的距离, WAXS为313 mm, SAXS则是4340 mm。使用Fit2D对图案进行处理, 掩蔽光栅信号后, 对2d-SAXS图案进行360°积分, 并通过洛伦兹变换获得 Iq^2 - q 函数。利用布拉格方程确定了长周期 L_p 的变化^[22]:

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (3)$$

其中 L_p 表示薄片叠层(lamellar stack)的厚度, 即长周期。 q_{max} 是 Iq^2 - q 函数出峰位置对应的散射矢量。而晶面的取向度根据2d-WAXS中晶面Debye衍射强度的方位角分布计算,

$$f_{040} = \frac{3\cos^2\varphi - 1}{2} \quad (4)$$

$$\cos^2\varphi = \frac{\sum_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin\varphi \cos^2\varphi}{\sum_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin\varphi} \quad (5)$$

其中 φ 是方位角, $I(\varphi)$ 是沿方位角 φ 的强度分布, 取强度最大值定义为0°^[10]。

1.3.4 击穿强度测试

击穿强度的测定采用CDI-100-A2高压检测设备(中国桂林辰兴), 电极直径为25 mm, 电压上升率为0.2 kV/s。保证Weibull分布函数($P(E)$)至少为20个点,

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E_b}{\alpha}\right)^\beta\right) \quad (6)$$

其中, α 参数代表击穿强度的数值, 而 β 参数代表

击穿强度分布的离散程度, β 越小, 数据分布越分散^[23]。

2 结果与讨论

2.1 铸片形态结构

首先利用 DSC 和 1d-WAXS 考察了工业级铸片中的初始结晶结构。如图 1(a) 所示, 铸片的熔融曲线呈现多重熔融峰, 其中, 167.2 和 161.6 °C 的复合熔融峰为主要的晶体熔融峰, 占据了铸

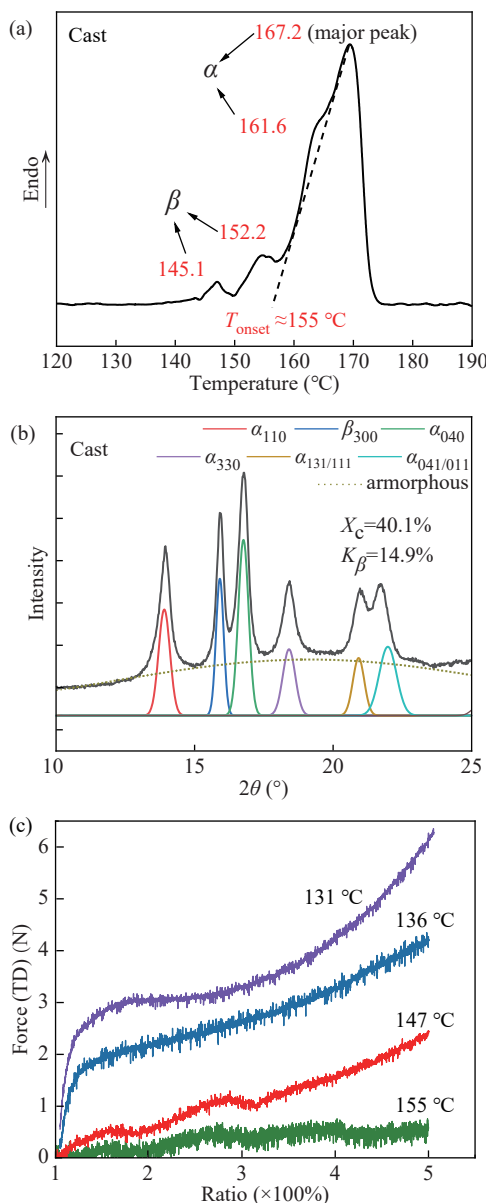


图1 聚丙烯铸片的:(a) DSC 熔融曲线;(b) X 射线衍射谱;(c) 不同 T_s 下的应力-应变曲线

Figure 1 (a) DSC melting curve, (b) X-ray diffraction patterns, and (c) stress-strain curves at different T_s for PP cast sheets

片晶体的基础骨架, 其初始熔融温度(T_{onset})约为 155 °C。其次, 低温处显示的 145.1 和 152.2 °C 为 β 晶的特征熔融峰^[24]。如图 1(b) 所示, 铸片的 WAXS 谱图中 $2\theta=14.3^\circ$ 、 17.2° 和 18.8° 位置出现了三个强衍射峰, 其归属于 α 晶体的 (110)、(040) 及 (130) 晶面; 而在 $2\theta=16.4^\circ$ 也存在 β (300) 晶面的特征信号^[24]与熔融曲线中的 β 晶相对应, 说明在铸片中是 α 晶体占主导, 同时生成了部分的 β 晶体 ($K_\beta=14.9\%$)。通过 Gaussian 拟合区分出晶面衍射峰和无定形峰, 计算出结晶度 $X_{c-WAXS}=40.1\%$ 。总而言之, 工业上高速挤出流延铸片的典型特征是结晶度相对较低, 并且含有少量的 β 晶。这些结构特征是实际生产 BOPP 电容膜的基础, 目的是形成小球晶, 降低球晶形变过程的空化概率, 以提高拉膜稳定性^[12,15], 同时拉伸诱导 β 向 α 的晶型转变, 有利于薄膜表面“火山坑”结构的产生而提高薄膜表面粗糙度^[25]。铸片在双向拉伸机时的应力-应变曲线如图 1(c) 所示, 随着拉伸温度 T_s 的增加, 应力-应变曲线的最大拉伸应力逐渐降低。但值得注意的是, 131 °C 下拉伸样品显示出微弱的应力屈服, 在继续升高的温度下却几乎无法检测到屈服点的出现。虽然屈服的本质来源普遍接受的观点——晶体位错成核理论^[26]以及 Li 等提出的拉伸诱导的非晶区较晶区优先发生的微相分离^[27]。屈服的消失可能源于温度升高与双向应力作用导致的晶体位错的减少和晶/非晶区模量差异的减小。

2.2 拉伸温度对 BOPP 膜晶体结构的影响

在不同 T_s 下, 按照 40%/s 的高速率将薄膜拉伸至固定倍率 5×5 , 室温下 10 min 热定型。样品的 2d-WAXS 图像如图 2(a) 所示, 与在铸片的 1d-WAXS 谱图中观察到的现象一致, 铸片的 2D 图案中仍然表现出 α (110), β (300), α (040), α (130) 几个主要的晶面衍射 Debye 环。但在 BOPP 膜样品中, β (300) 晶面消失了, 这源于拉伸过程中发生了亚稳态 β 晶向稳态 α 晶的晶型转变。但整体上, 双向拉伸薄膜的晶面衍射信号并没有出现明显的优势取向, 晶体在薄膜内的取向是各向同性的。这是由于同步双向拉伸过程中, 机械方向(MD)与横向方向(TD)的外力同时作用于薄膜, 微观上分子链取向与晶体的重结晶也趋近于双向同时进行。以其中强度最大的 110 晶面为例, 通过方位角积分(图 2b)计算了其晶面取向参数 f_{110} (图 2c),

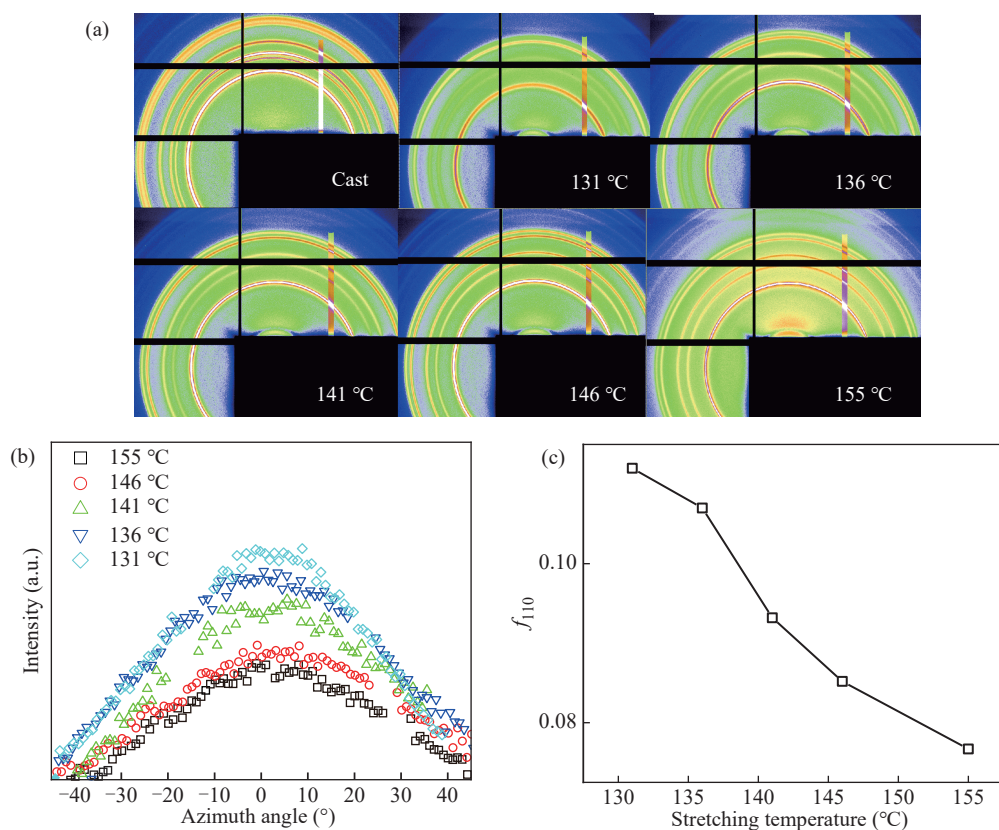


图2 不同 T_s 样品的 (a) 2d-WAXS 图案, (b) 110 晶面的方位角积分, (c) 取向参数 f_{110}

Figure 2 Samples for different T_s with (a) 2d-WAXS patterns, (b) azimuthal integrals of the 110-crystal plane and (c) orientation parameter f_{110}

尽管随着 T_s 增加, 分子链松弛动力学的加快增强了解取向能力, f_{110} 降低, 其值很小且变化微弱, 仅是从 0.11 降低至 0.078, 可以认为同步双拉工艺保证了薄膜取向的各向同性。

结晶度作为描述晶体数量的重要参数, 由 WAXS 测定的体积结晶度往往在描述取向样品结晶度时更具准确性。通过 1d-WAXS 谱图 (图 3a) 的测定, 衍射峰的位置和信息与其 2D 图像相一

致。首先, X_{c-WAXS} 的先随 T_s 增大而提升, 这源于成核能垒的降低^[14]。而当 T_s 达到 146 °C 时, X_c 开始下降, 并且在 T_{onset} (155 °C) 拉伸时, X_c 降低至 49.2% (图 3b)。这是由于过高的温度造成中间相的熔融, 尽管拉伸变得更容易 (图 1c), 但也延长了重结晶的成核周期^[28]。另外值得注意的是, 随着 T_s 的增加, 衍射峰中开始出现 hkl 的特征晶面, 该晶面并不平行于分子链 c 轴方向, 并不处于拉伸

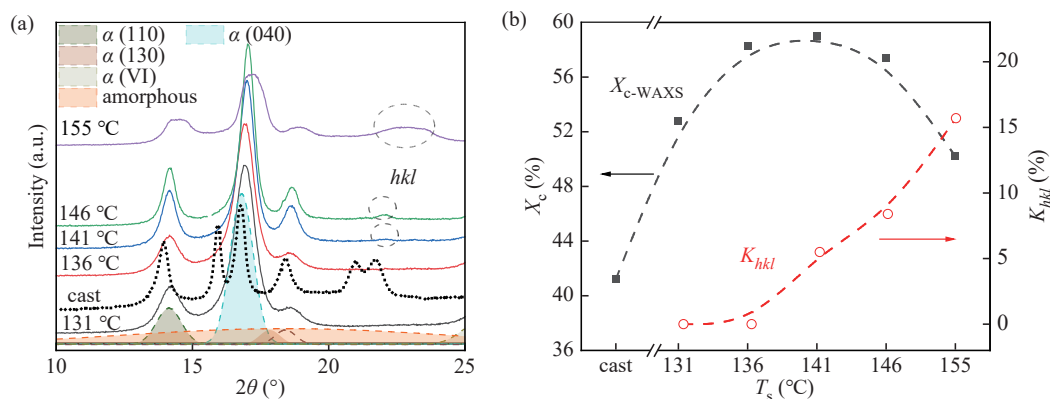


图3 不同拉伸温度样品的 (a) 一维 WAXS 谱图, (b) 结晶度随 T_s 的变化

Figure 3 Samples with different T_s : (a) one-dimensional WAXS patterns, (b) change in crystallinity with T_s

平面内,这在以往的研究中已有报道^[29]。

由拉伸引起的片层堆叠(lamellar stack)结构被认为是研究SIC的基本结构单元,片层的排列垂直于拉伸方向,片层由晶区和非晶区交替堆叠组成^[17]。其厚度是长周期 L_p ,为晶片厚度 L_c 和无定形层厚度 L_a 之和^[17]。片层堆叠有序排列的特征尺寸可以通过绘制片晶散射强度(I)沿拉伸方向散射矢量(q)分布轮廓按照 Lorentz 校正后确定。铸片的2d-SAXS图案呈现出微弱的各向异性,这是流延辊的剪切带来的,这也是同步双拉薄膜的 $f_{110} \neq 0$ 的根本原因(图2c)。在本文中,这些非常微弱的各向异性可以忽略。双向拉伸样品中的2d-SAXS谱图呈现出各向同性的圆形(图4a),这意味着片晶的排列方向也是各向同性的,与晶面一致。通过360°环形积分后,得到 Iq^2 - q 函数以确定 L_p 。首先, Iq^2 - q 曲线(图4b)反应的A信号可以看出,随着 T_s 的增加,A的 q 值从铸片的 0.23 nm^{-1} 逐渐降低至 0.08 nm^{-1} ,这意味着片层堆叠A的

厚度在不断增加。而当 T_s 达到 146°C 以后,曲线中开始出现B信号,其 q 值稳定在 0.2 nm^{-1} ,代表比A厚度更低的新片层堆叠信号。尤其是 $T_s=155^\circ\text{C}$ 时,B峰占据了信号的绝对主导。此外,所有样品中均出现位置和信号强度不变的C信号,这来自于多阶散射^[21],证明薄膜内的结构有序程度很高。根据公式(2),DSC的 T_m 能够直接反映出片层堆叠中 L_c 的信息。从图4(c)中,不难发现双拉后的样品也呈现出与图4(b)相似的多重峰现象,随着 T_s 的增加,高温峰 T_m 逐渐提升,片晶厚度提升,与片层堆叠A的变化一致。而当 T_s 达到 146°C 以上时,熔融曲线中出现低温峰Peak 2,这意味着低厚度片晶的形成,对应了低厚度片层堆叠B信号在 Iq^2 - q 曲线中出现,而 155°C 时Peak 2的含量占据了主导。这里,不难发现 Iq^2 - q 曲线与DSC熔融曲线关于片层堆叠和片晶厚度方面的结果显示出了良好的匹配性,均证明了在高温拉伸时,薄膜内会产生厚度更薄的片晶。并且, X_c 的下降

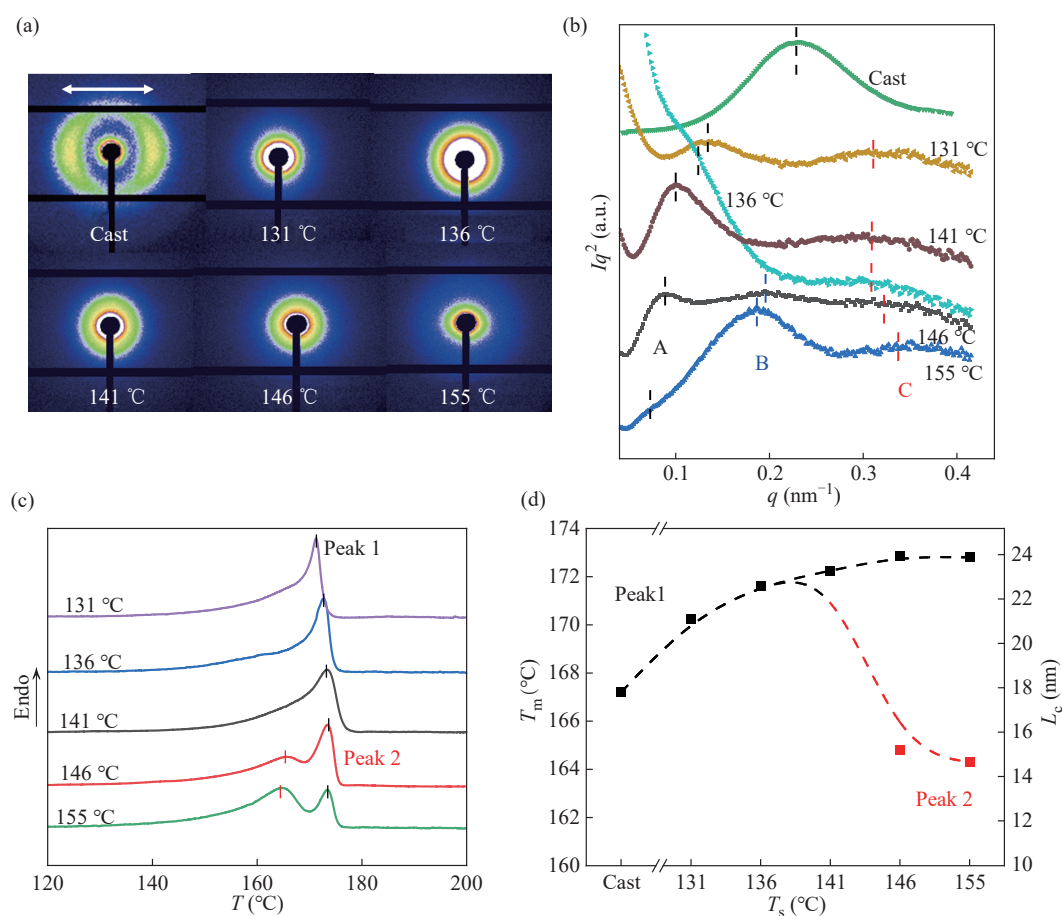


图4 不同温度下拉伸样品的:(a) 2d-SAXS 图像,(b) Iq^2 - q 函数图,(c) DSC 熔融曲线,(d) 薄膜 T_m 随 T_s 的变化

Figure 4 Samples with different T_s : (a) 2d-SAXS patterns, (b) Iq^2 - q function graph, (c) DSC melting curves, (d) change in T_m of the films with T_s

也与薄片晶的产生同时发生,下面我们将就这一现象提出一些讨论。

SIC的微观结构演变过程一直是研究聚合物结晶的重点和难点,目前主要理论模型包括:片晶滑移理论、熔融-重结晶理论以及晶区-无定形互渗网络模型等^[30]。其中,Flory在1978年提出的熔融-重结晶理论^[31]能够较好地匹配和解释高温拉伸时的晶体结构演变。该理论认为半晶聚合物在较高温度下拉伸时,分子链会因外力作用而“解冻”进入短暂的“熔融态”,而后又迅速沿外力取向排列形成新的晶体。该理论至今仍在不断地完善,研究者普遍认为,完全的“熔融”态并不现实,重结晶的“前驱体”对整个SIC过程起到至关重要的作用。这些拉伸过程中的结晶“前驱体”可以分为两部分,一部分是相对有序的部分,他们可能是保留着晶体“记忆效应”^[32]的残余晶簇^[33],或者是重结晶过程中率先形成的晶体^[34];另一部分相对无序,即熔融-重结晶理论中提到的“熔融态”的分子链。首先,有序结构的存在能够显著缩短重结晶的成核周期,降低结晶能垒,促进拉伸应力诱导形成更完善的晶体。而相对来说,无序部分则需要在外力取向作用下经历完整的成核结晶过程,重结晶的周期相对较长。在图4(d)中,高温峰Peak 1的 T_m 已经超过了170 °C,甚至高于铸片5 °C以上,此为伸直链晶体的特征^[20]。而低温Peak 2,其 T_m 仅为164 °C左右,低于铸片的 T_m ,这是薄的折叠链片晶^[20]。他们分别与各自的非晶区交替排列堆叠构成了 Iq^2-q 曲线中反映出的片层堆叠A和B。我们认为,晶体厚度的差异性来源于他们各自的重结晶“前驱体”的不同。首先,升温热熔和施加大形变导致的“机械熔融”^[35]会破坏原始晶体的有序结构。保持双轴拉伸作用的情况下, T_s 增加势必会加剧原始晶体中有序结构的破坏,导致他们被破碎成晶簇等更细小的有序结构。与此同时,原始非晶区与完全熔融的晶体则因结构无序而处于“熔融态”。如前所述,有序的晶簇能够缩短成核结晶的周期,以其为前驱体形成更完善的伸直链晶体Peak 1。而当 T_s 升高至 T_{onset} 附近时,热熔已经开始破坏原始铸片的基础晶体骨架,这导致晶簇数量大幅下降的同时,“熔融态”分子链会增多。无序的链在取向作用下规整排列形成新的晶核,但由于结晶周期较长、能垒较高,因此形成片晶厚度较薄,即Peak 2。

2.3 退火温度对BOPP膜晶体结构的影响

在实际的工业生产中,热定型是在接近 T_s 的较高温度下直接进行,这个过程也可以理解为退火。在本文中,我们以后缀A代表退火,即120A代表在120 °C下退火的样品,图5(a)和5(b)分别给出了在146 °C下拉伸至5×5样品的二维和一维WAXS图,双拉薄膜仍然呈现各向同性,并且 X_c 随 T_s 的单调增加。这来源于退火过程为分子链提供了足够的链段迁移率,并且随温度升高而增加。其次,退火薄膜的2d-SAXS经过处理后得到 Iq^2-q 曲线(图5c)和DSC熔融曲线(图5d)呈现出相同的规律。随着 T_s 的增加,片层堆叠B的信号逐渐向A转变,并且薄片晶($T_m \sim 162$ °C)也会逐渐向更厚的晶体转变。这主要是由于构成不完善的薄片晶的分子链会在足够迁移率的情况下发生链扩散^[19],形成更完善的厚片晶。这些结果说明在高温拉伸时产生的薄片晶极有可能与高速拉伸过程中分子链的弛豫有关^[36]。当给予分子链足够的弛豫时间(退火)时,厚片晶的重结晶效率会明显提高。

2.4 拉伸温度和退火温度对BOPP膜击穿强度的影响

在室温下测定用于本研究的薄膜的击穿电压,并以厚度均一化处理,将测得的数据进行Weibull分布拟合后置于图6。首先,对于 T_s 不同的样品(图6a和6b),当 T_s 由131 °C提升至141 °C时,随着 X_c 和 L_c 的增大, E_b 由598 V/ μm 提升至616 V/ μm (图6b),这可能源于更完善的晶区有序结构有效地提高了载流子传输的陷阱能级和密度^[9,10]。而薄片晶含量占主导的155 °C拉伸样品的击穿强度相较于前两者大幅度降低至574 V/ μm ,并且威布尔分布的形状参数 β 由大于18降低至8.1,这意味着薄片晶的存在不仅劣化的BOPP膜 E_b 的数值,更导致了 E_b 的威布尔分布变得离散。从图6(a)中可以看出,155 °C薄膜样品的最低 $E_b \approx 300$ V/ μm ,薄膜在电场作用下的性能稳定性大幅下降。而对于 T_a 而言,退火过程给予分子链足够的弛豫时间和迁移率,晶体结构的完善导致退火薄膜的 E_b 较未退火薄膜提升了8%,120A的薄膜 E_b 高达655 V/ μm ,并且 β 也略有提高(图6c和6d)。总之,厚片晶对薄膜的抗电击穿能力有益。尽管升高 T_s 能够提高分子链迁移率,从而有利于薄膜拉伸至更大的倍率,变得更薄,但升高至 T_{onset} 附

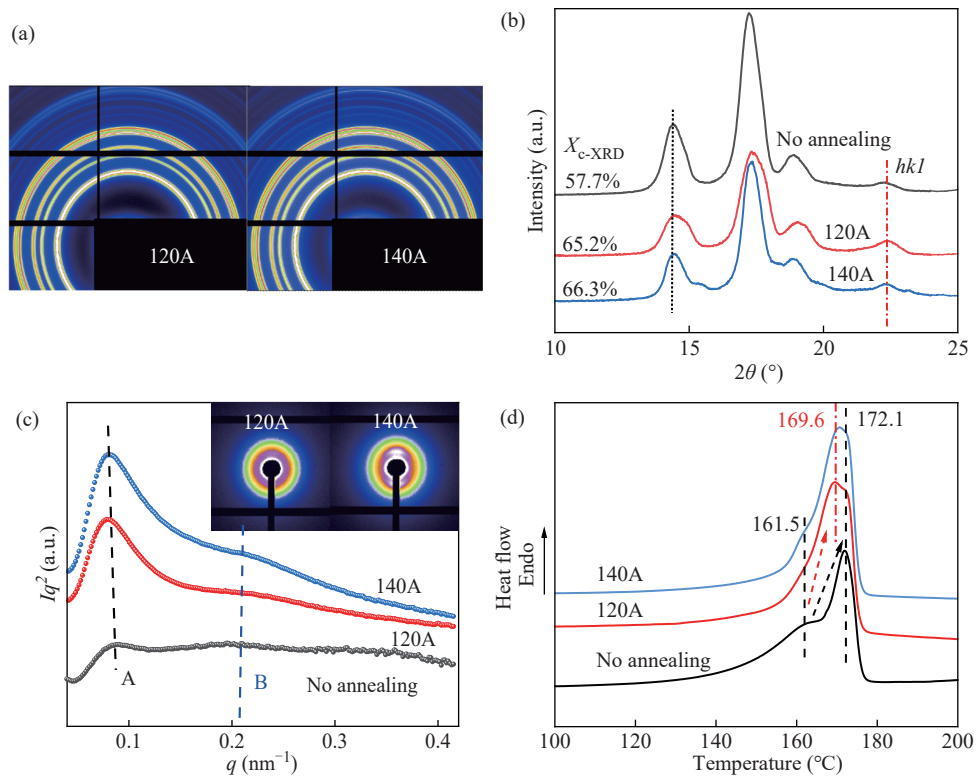


图5 不同退火温度样品的:(a) 2d-WAXS 谱图,(b) 1d-WAXS 谱图,(c) Iq^2-q 曲线,(d) 熔融曲线

Figure 5 Samples with different annealing temperatures: (a) 2d-WAXS patterns, (b) 1d-WAXS patterns, (c) Iq^2-q curves, (d) melting curves

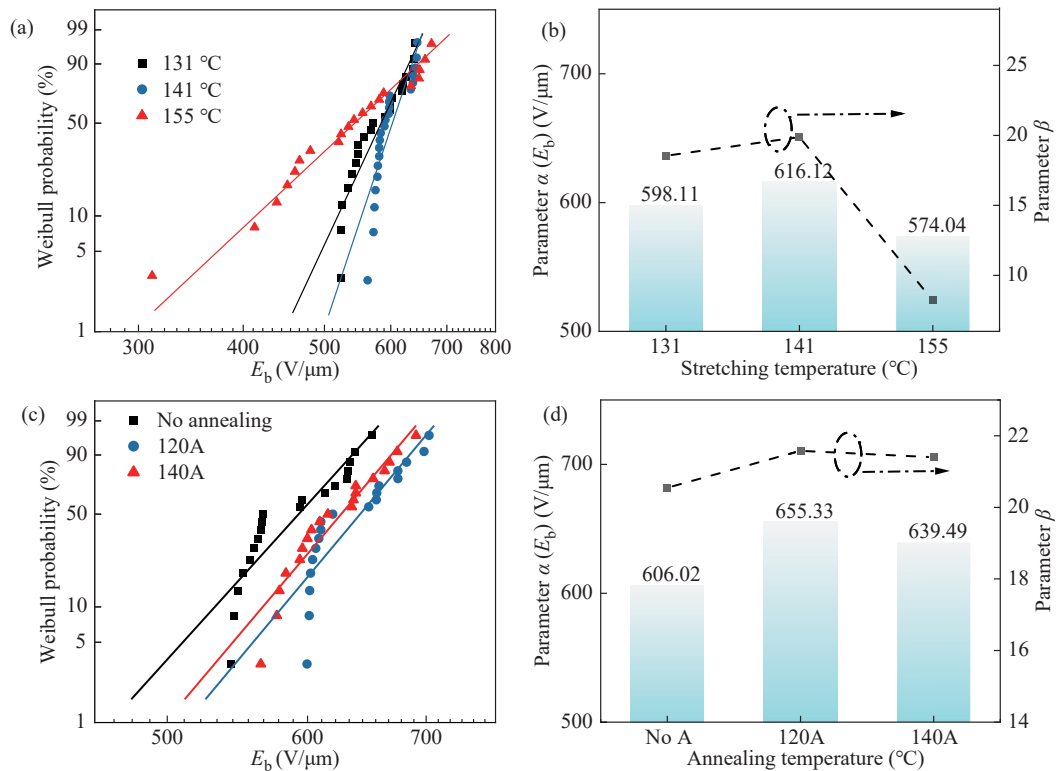


图6 不同拉伸温度样品的 (a) E_b 威布尔分布图,(b) 统计结果; 不同退火温度样品的 (c) E_b 威布尔分布图,(d) 统计结果

Figure 6 Samples with different T_s : (a) E_b Weibull distribution, (b) statistical results; Samples with different T_a : (c) E_b Weibull distribution, (d) statistical results

近时,也要考虑到因熔融而大量产生的薄片晶对薄膜抗电击穿能力的劣化。此外,基于薄膜拉伸后热定型温度 and 时间的合理控制,能够有效地促进厚片晶的产生,实现薄膜电气性能的优化。

3 结论

本文研究了BOPP双向拉伸工艺中的两大温度因素, T_s 和 T_a , 对薄膜结构与击穿强度的影响。研究发现,外力场诱导的重结晶现象发生在所有的双向拉伸样品中,薄膜的 L_c 、 X_c 、 L_p 均高于铸片。 T_s 方面, T_{onset} 是BOPP双向拉伸的临界温度,接近该温度的拉伸会因原始晶体的过度“熔融”而导致薄膜内产生不完善的薄片晶,高温拉伸样品中存在厚、薄两种片晶。 T_a 方面, T_a 的增大促进了链迁移并给予分子链足够的弛豫时间,有利于厚片晶的重结晶。 E_b 的测试结果表明,薄膜中不完善薄片晶的存在会降低 E_b 数值和稳定性(141 °C 时 E_b 为 616 V/μm, 形状参数 $\beta=19.8$; 155 °C 时 $E_b=574$ V/μm, $\beta=8.1$)。而退火有利于薄膜晶体有序结构的完善,进而利于 E_b 的提高。这些结果系统地阐明了与薄膜成型相关的温度因素对薄膜结构和电气性能的影响,有望为基于调整加工温度而优化BOPP电容膜结构和电气性能提供理论支撑。

参考文献

- 1 刘强,邢照亮,周昌浩,宋赛楠,慕雪梅,王在花,王霞,姜涛,李健. 电容器用BOPP薄膜及其专用树脂研究进展. *绝缘材料*, **2023**, 56(4), 1–6.
- 2 汪鹏,姚成,刘刚,蔡希鹏,贾磊,王铠,陈龙. 不同拉伸方式引起BOPP薄膜的结构特征与绝缘介电性能. *中国塑料*, **2024**, 38(3), 54–58.
- 3 Xiong, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Xie, Y. C.; Lu, J. Y.; Zhang, Z. C. How the biaxially stretching mode influence dielectric and energy storage properties of polypropylene films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(11), e50029.
- 4 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.
- 5 Xu, R. R.; Du, B. X.; Xiao, M.; Li, J.; Liu, H. L.; Ran, Z. Y.; Xing, J. W. Dielectric properties dependent on crystalline morphology of PP film for HVDC capacitors application. *Polymer*, **2021**, 213, 123204.
- 6 Wu, Y.; Du, B. X.; Li, Z. L.; Wang, H. Y.; Zheng, Z. Heterogeneous mesoscopic structure modulation enhancing dielectric strength of polypropylene insulation. *Polymer*, **2023**, 280, 126072.
- 7 Kahouli, A.; Gallot-Lavallée, O.; Rain, P.; Lesaint, O.; Guillermin, C.; Lupin, J. M. Dielectric features of two grades of bi-oriented isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(28), e42224.
- 8 马宇威,程璐,刘宏博,徐哲,张卓,邢照亮,戴熙瀛,刘文凤. 双向拉伸聚丙烯薄膜聚集态结构与击穿特性的关联. *绝缘材料*, **2023**, 56(1), 1–7.
- 9 Sui, H. R.; Wu, K. N.; Zhao, G.; Yang, K.; Dong, J. Y.; Li, J. Y. Greatly enhanced temperature stability of eco-friendly polypropylene for cable insulation by multifold long-chain branched structures. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 149811.
- 10 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.
- 11 Gao, L. Y.; Tu, D. M.; Zhou, S. C.; Zhang, Z. L. The influence of morphology on the electrical breakdown strength of polypropylene film. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **1990**, 25(3), 535–540.
- 12 Wang, Y. X.; Wu, T.; Fu, Q. Competition of shearing and cavitation effects on the deformation behavior of isotactic polypropylene during stretching. *Polymer*, **2023**, 273, 125888.
- 13 Wu, T.; Wang, K.; Xiang, M.; Fu, Q. Progresses in manufacturing techniques of lithium-ion battery separators in China. *Chin. J. Chem.*, **2019**, 37(12), 1207–1215.
- 14 林浩,严飞,国江,黄想,姜胜宝,许梦伊. 等规聚丙烯拉伸取向片晶结构的温度关联性. *高分子通报*, **2024**, 37(3), 358–367.
- 15 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.
- 16 Lu, Y.; Chen, R.; Zhao, J. Y.; Jiang, Z. Y.; Men, Y. F. Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, 121(28), 6969–6978.
- 17 Lin, Y. F.; Li, X. Y.; Meng, L. P.; Chen, X. W.; Lv, F.; Zhang, Q. L.; Zhang, R.; Li, L. B. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature. *Macromolecules*, **2018**, 51(7), 2690–2705.
- 18 Jiang, Z. Y.; Tang, Y. J.; Men, Y. F.; Enderle, H. F.; Lilge, D.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Rieger, J. Structural

- evolution of tensile-deformed high-density polyethylene during annealing: scanning synchrotron small-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*, **2007**, 40(20), 7263–7269.
- 19 Rastogi, S.; Spoelstra, A. B.; Goossens, J. G. P.; Lemstra, P. J. Chain mobility in polymer systems: on the borderline between solid and melt. 1. Lamellar doubling during annealing of polyethylene. *Macromolecules*, **1997**, 30(25), 7880–7889.
- 20 Chen, X. D.; Xu, R. J.; Xie, J. Y.; Lin, Y. F.; Lei, C. H.; Li, L. B. The study of room-temperature stretching of annealed polypropylene cast film with row-nucleated crystalline structure. *Polymer*, **2016**, 94, 31–42.
- 21 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**, 2022, 5970484.
- 22 Rambo, R. P.; Tainer, J. A. Accurate assessment of mass, models and resolution by small-angle scattering. *Nature*, **2013**, 496(7446), 477–481.
- 23 Ritamäki, M.; Rytöluoto, I.; Lahti, K.; Vestberg, T.; Pasanen, S.; Flyktman, T. Large-area approach to evaluate DC electro-thermal ageing behavior of BOPP thin films for capacitor insulation systems. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2017**, 24(2), 826–836.
- 24 Bao, R. Y.; Ding, Z. T.; Liu, Z. Y.; Yang, W.; Xie, B. H.; Yang, M. B. Deformation-induced structure evolution of oriented β -polypropylene during uniaxial stretching. *Polymer*, **2013**, 54(3), 1259–1268.
- 25 Tamura, S.; Ohta, K.; Kanai, T. Study of crater structure formation on the surface of biaxially oriented polypropylene film. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124(4), 2725–2735.
- 26 Spieckermann, F.; Polt, G.; Wilhelm, H.; Kerber, M. B.; Schafler, E.; Reinecker, M.; Soprunyuk, V.; Bernstorff, S.; Zehetbauer, M. Dislocation movement induced by molecular relaxations in isotactic polypropylene. *Macromolecules*, **2017**, 50(17), 6362–6368.
- 27 Lin, Y. F.; Li, X. Y.; Meng, L. P.; Chen, X. W.; Lv, F.; Zhang, Q. L.; Li, L. B. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film. *Polymer*, **2018**, 148, 79–92.
- 28 Cui, K. P.; Liu, D.; Ji, Y. X.; Huang, N. D.; Ma, Z.; Wang, Z.; Lv, F.; Yang, H. R.; Li, L. B. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene. *Macromolecules*, **2015**, 48(3), 694–699.
- 29 Capt, L.; Rettenberger, S.; Münstedt, H.; Kamal, M. R. Simultaneous biaxial stretching of polypropylene resins of varying tacticity part II: film morphology and properties. *Int. Polym. Proc.*, **2005**, 20(4), 369–379.
- 30 Xu, S. S.; Zhou, J.; Pan, P. J. Strain-induced multiscale structural evolutions of crystallized polymers: From fundamental studies to recent progresses. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 140, 101676.
- 31 Flory, P. J.; Yoon, D. Y. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Nature*, **1978**, 272(5650), 226–229.
- 32 Li, X. Y.; Su, F. M.; Ji, Y. X.; Tian, N.; Lu, J.; Wang, Z.; Qi, Z. M.; Li, L. B. Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior. *Soft Matter*, **2013**, 9(35), 8579–8588.
- 33 Nie, C.; Peng, F.; Xu, T. Y.; Ding, Y. W.; Sheng, J. F.; Chen, W.; Li, L. B. Biaxial stretch-induced crystallization of polymers: A molecular dynamics simulation study. *Macromolecules*, **2021**, 54(21), 9794–9803.
- 34 Wang, Z.; Ma, Z.; Li, L. B. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations. *Macromolecules*, **2016**, 49(5), 1505–1517.
- 35 Zuo, F.; Keum, J. K.; Chen, X. M.; Hsiao, B. S.; Chen, H. Y.; Lai, S. Y.; Wevers, R.; Li, J. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene. *Polymer*, **2007**, 48(23), 6867–6880.
- 36 Hu, W. G.; Schmidt-Rohr, K. Polymer ultradrawability: The crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites. *Acta Polym.*, **1999**, 50(8), 271–285.