

国产料聚丙烯电容膜的研发进展

王 柯¹, 刘 刚^{2,3}, 孟 森^{2,3}, 谢紫龙¹, 姚露露^{2,3}, 魏 琪⁴

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 南方电网科学研究院有限责任公司, 广州 510663;
3. 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;
4. 佛山佛塑科技集团股份有限公司, 佛山 528000)

摘 要: 聚丙烯薄膜电容器广泛应用于输变电工程、民用家电和新能源设备等领域。随着特高压智能电网等新兴行业的发展, 对高性能薄膜电容器的需求日益增加, 但目前聚丙烯电容膜涉及的超净聚丙烯粒料完全依赖国外进口。尽管国内开发了国产替代的聚丙烯树脂, 其结构与进口料仍存在差异, 沿用进口料配套工艺生产电容膜时会出现加工不稳定和性能不理想的问题。该文介绍了基于中原石化聚丙烯粒料开展电容膜配套成膜加工技术的攻关历程。首先总结了聚丙烯电容膜的发展现状, 其次论述了不同国产料电容膜的开发及其与进口料薄膜的对比, 最后总结了拉伸温度对电容膜取向晶体结构的影响、不同拉伸方式薄膜的结构演变与电气性能关系等基础问题。总之, 通过优化拉伸工艺、链结构调控和结晶结构调控, 国产粗化膜在空隙率、粗糙度、介电强度等方面可达到或超过同类进口产品水平, 金属化膜则在损耗、击穿场强等性能上表现更优, 这些经验为国产聚丙烯电容膜的工业化制备和性能优化提供了重要参考。

关键词: 电容器薄膜; 国产聚丙烯; 粗化膜; 金属化膜; 成膜加工

Research and Development Progress of Domestic Polypropylene Capacitor Film

WANG Ke¹, LIU Gang^{2,3}, MENG Sen^{2,3}, XIE Zilong¹, YAO Lulu^{2,3}, WEI Qi⁴

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Electric Power Research Institute, CSG, Guangzhou 510663, China; 3. National Engineering Research Center of UHV Technology and Novel Electrical Equipment Basis, Kunming 651705, China; 4. FSPG Hi-Tech Co., Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: Polypropylene film capacitors are widely used in power transmission and transformation engineering, civil home appliances and new energy equipment. With the development of ultra-high voltage smart grid and other emerging industries, the demands for high-performance film capacitors are increasing. However, at present, the ultra-clean polypropylene raw materials involved in polypropylene film capacitors are completely dependent on import from abroad. Although domestic substitute polypropylene resin raw materials have been developed in China, the processing stability and comprehensive performance are poor when making capacitor films. Once the raw material is out of supply in foreign countries, the polypropylene film capacitor will become a jammed problem. It is urgent to develop the capacitor film production technology suitable for domestic materials and form an independent supporting process. In this paper, along with the process of film-forming technology of domestic capacitive films, the problems found and the progress achieved in the process of experimental verification of the in-depth cooperation between manufacturers and scientific research institutes in related fields are discussed. Firstly, the development status of polypropylene capacitor film is summarized, especially the development progress of domestic capacitor film and its comparison with imported capacitor film. At present, by optimizing the tensile process, chain structure regulation and crystal structure regulation, the domestic crude film reaches or exceeds the level of similar imports in terms of porosity, roughness and dielectric strength, while the metallized film shows better performance in terms of loss and breakdown field strength. The influence of the stretching temperature on the oriented crystal structure of the capacitor film and the relationship between the structural evolution of the film and the electrical properties under different stretching methods (synchronous and asynchronous) are also discussed. These findings provide an important reference for the industrial production and performance optimization of domestic PP capacitive membranes.

Key words: capacitor film; domestic polypropylene; roughening film; metallized film; film forming process

0 引言

薄膜电容器一般指以聚合物薄膜为电介质的电容器类型。聚合物薄膜的表面经蒸镀纳米级金属或者夹层微米级金属箔后形成电极层, 电极层与薄膜层经高速卷绕和后处理封装工艺后, 即可制成各种类型与结构的电容。高性能薄膜电容器在输变电工程、民用家电、新能源设备等领域有极为广泛的应用。薄膜电容器已逐步取代了铝电解电容器在传统应用中的主导地位。相比于铝电解电容器, 薄膜电容器具有 3 大优势: (1) 耐压等级高且抗浪涌耐电压能力好; (2) 性能稳定, 在高温和低温地区均可长寿命稳定运行, 易于存储; (3) 具有自愈能力, 不会产生短路击穿现象^[1]。经过几十年的发展, 双向拉伸聚丙烯(biaxially orientated polypropylene, BOPP) 薄膜成为用量最大、应用最广泛的薄膜电介质, 这是因为 BOPP 目前在介质损耗、湿度稳定性、耐压性、加工性和成本等方面有无可替代的优势。

当前, 3C 消费电子、电动汽车、智能电网建设、新能源储电、绿色照明、铁路电气化等 6 大行业为 BOPP 电容膜市场发展提供主要支撑。其中, 特高压智能输电网是关系到国计民生的重大工程, 是解决中国新能源电力分布不均的关键, 已纳入了《国民经济和社会发展规划纲要》, 这为电容器用薄膜电介质材料提供了巨大发展空间。我国每年对电工级 BOPP 薄膜的需求量在 12 万 t 以上; 虽然聚丙烯薄膜的加工已经基本实现了国产化, 其代表厂家包括: 佛塑科技、东材科技、铜峰电子、泉州嘉德利等, 但生产 BOPP 电容膜的原材料——电工级超纯净聚丙烯树脂却高度依赖进口, 由北欧化工、大韩油化为代表的国外少数几家公司垄断^[2-4]。为了改变这一局面, 中石化和中石油都开展了技术攻关。中石化中原石化公司突破超高活性催化剂制备、“一步法”直接聚合、原料高效脱灰分等“卡脖子”技术, 成功制备了等规度>98%、灰分含量 $<20\times 10^{-6}$ 的电工级聚丙烯粒料。中石油兰州石化分公司利用其在超洁净医药领域聚烯烃产品的开发生产经验, 成功研制出新型催化体系, 也获得了低灰分聚丙烯产品^[5-7]。

尽管国内探索研制了系列电工级超纯净聚丙烯原料。但在拉膜生产过程中还存在成膜质量稳定性差、厚度不均匀等问题, 并且国产料薄膜的力学、热学、电学性能与进口料薄膜相比还有一定差距, 不能满足电容器的使用要求。此外, 国内厂家多年

成熟的各式电容器薄膜生产经验均基于进口粒料, 国产料是否可以采用相同工艺生产不同类型的电容膜尚未可知, 相关的薄膜加工物理及结构-性能关系演变尚未可知。在复杂国际环境和中国的“双碳”目标下, 我国薄膜电容器行业面临电工级超纯净聚丙烯原材料供应难题, 亟需通过自主研发和技术创新来解决。这要求我们集中力量攻克关键技术, 减少对外依赖, 提升国内产业自主能力。针对国产粒料的特性, 开发适配国产粒料的成膜加工技术及生产工艺是解决电工级聚丙烯薄膜国产化进程卡脖子问题不可或缺的环节。这有助于提升国产料 BOPP 薄膜击穿场强、耐热温度等性能指标, 改善表面形貌, 满足不同特定应用领域的要求, 使国产 BOPP 膜达到甚至超过国外同类产品的技术水平。过去的研究尽管详尽总结了电容膜的结构、加工与电气性能之间的关系, 但未针对性地对国产电容膜原料的电容膜特性与开发经验进行系统综述。

南方电网以实现高端电力装备用电容器的完全国产化为目标, 以特高压柔直电网的工程应用为牵引, 组织相关单位进行了国产电容膜的粒料与成膜加工的关键技术攻关。本文依循国产料聚丙烯电容器薄膜的研制历程, 探讨相关技术开发和试验验证过程中的问题与取得的进展^[8-10], 具体内容包括 5 个方面: (1) 聚丙烯电容膜的行业背景与技术趋势; (2) 国产料粗化膜的研制进展; (3) 国产料金属化膜的研制进展; (4) 国产粗化膜及金属化膜与进口料同类产品的对比研究; (5) 电容膜的加工物理及结构-性能关系研究。

1 聚丙烯电容膜的行业背景与技术趋势

1.1 聚丙烯电容膜的分类

近 30 年来聚合物薄膜电介质行业在我国蓬勃发展, 产量和需求量均居世界前列。由于 BOPP 具有击穿强度高(高至 550 MV/m)、介电损耗低(低至 10^{-4} 级)、耐化学腐蚀性强、力学延展性好以及成本低的突出优势, 使其能够从众多备选的高分子材料中(如聚偏氟乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺等)脱颖而出^[8-10], 成为了在工业应用中占绝对主导的电介质材料^[10-13]。高品质 BOPP 电容膜是电子电力和能源设施的重要上游基础材料。我国每年对电工级 BOPP 薄膜的需求量在 12 万 t 以上; 电工级 BOPP 薄膜的加工生产设备一般采用德国布鲁克纳(Bruckner)公司薄膜双向拉伸生产线, 可在>300 m/min 的极高

速度下稳定生产。目前在不同类型的商用电容器薄膜中,所用聚丙烯原料均为电工级专用料,具有超净、高等规度等特征。而 BOPP 电容膜根据最终成型薄膜表面粗糙度和空隙率的大小,可分为光膜和粗化膜。按照 JB/T 11051—2010 规定,空隙率 $\leq 5\%$ 的聚丙烯薄膜为光膜, $>5\%$ 的为粗化膜。粗化膜多用于油浸式电容器,光膜经金属化处理后用于干式电容器。中原石化针对油浸式电容器用粗化膜开发了牌号为 FC03R 的专用国产料,针对干式电容器用金属化膜(光膜)开发了牌号为 FC03 的专用料。

1.2 聚丙烯电容膜的双向拉伸加工技术

相比于熔体流延吹膜、溶液流延和多层共挤等薄膜加工技术,双向拉伸法在加工面积、加工厚度、加工速率、产品均匀性和产品性能上具有显著优势,极其适合制备低成本、高性能和高稳定性的聚合物电容膜^[11-13]。自 20 世纪 90 年代以来,中国在这一领域取得了长足发展。目前拥有十余家 BOPP 电容膜生产企业,拥有超过 30 条产线,年产量达到 10 万 t,是全球最大的 BOPP 电容膜制造国。然而,国内生产线设备主要依赖进口,如德国布鲁克纳、法国 DMT 和日本三菱,其中布鲁克纳的生产线在国内占据主导地位。这些生产线的幅宽为 3.2~5.2 m,速度可达 150~300 m/min,薄膜厚度可降至 3 μm 左右。经过长年的工艺技术积累,国内电容膜技术水平正逐步接近德国创世普、法国波洛莱、日本东丽等国际知名企业。

如图 1 所示,在生产工艺上,国内企业已普遍采用平膜法工艺,有利于提升产线速率、膜厚均匀性和耐电击穿性能,目前主流的拉伸方式是先纵拉再横拉的异步法工艺。虽然生产效率高且膜厚均匀性好,但可能导致 BOPP 膜内部结构缺陷,且在纵、横 2 个方向上的力学性能和热收缩率差异较大。为了解决这一问题,发展了双向同步拉伸工艺。该工

艺在提高成膜稳定性方面具有优势,但设备复杂,生产效率相对较低。

如图 2、3 所示,从聚丙烯粒料到金属化电容膜,其工厂生产制备步骤流程主要包括:物料熔融挤出、流延铸片、双向拉伸取向、热稳定化、后期处理-熟化-分切、金属电极蒸镀等工序。而决定 BOPP 基膜质量和性能的是铸片、双向拉伸、热稳定这 3 个关键阶段。聚丙烯粒料经过熔融挤出均化后在激冷辊上固化形成较厚的铸片,是制备 BOPP 的前驱体;双向拉伸造成分子链和晶体沿多个方向进行取向,形成整体各向同性的双轴取向自增强结构,显著提高薄膜的力学、热学及电学性能;热稳定处理使得晶体结构均匀并消除内应力,调整、降低薄膜的热收缩率^[14-17]。

综上所述,BOPP 电容膜的生产是一个复杂而精细的过程,涉及多个关键工序和工艺参数的控制^[18-20]。通过不断优化生产工艺和深入理解材料的物理机制,可以提高薄膜的性能和稳定性^[21-25]。

1.3 双向拉伸聚丙烯电容膜的研究进展

近年来,电容膜的改良与进步主要集中在 3 大领域:超净聚丙烯原材料的自主研发^[26-30]、高性能电介质薄膜的开发以及薄膜金属化技术的改进^[31-35]。

对于超净聚丙烯原料,国内薄膜电容器制造商高度依赖进口聚丙烯原料及其相关技术,这无疑制约了我国薄膜电容器产业的自主发展与供应链安全。为打破这一瓶颈,中石化中原石化公司成功研制出 PPH-FC03 牌号聚丙烯,该牌号展现出作为电容器薄膜原料的巨大潜力,已通过南方电网的换流阀电容工况测试。通过精细调控聚合参数,实现了低灰分、高等规度、宽分子质量分布,赋予了聚丙烯粒料优异的加工性。中石油兰州石化公司近年完成了聚丙烯生产线的改造升级,成功开发出低灰分聚丙烯粒料。

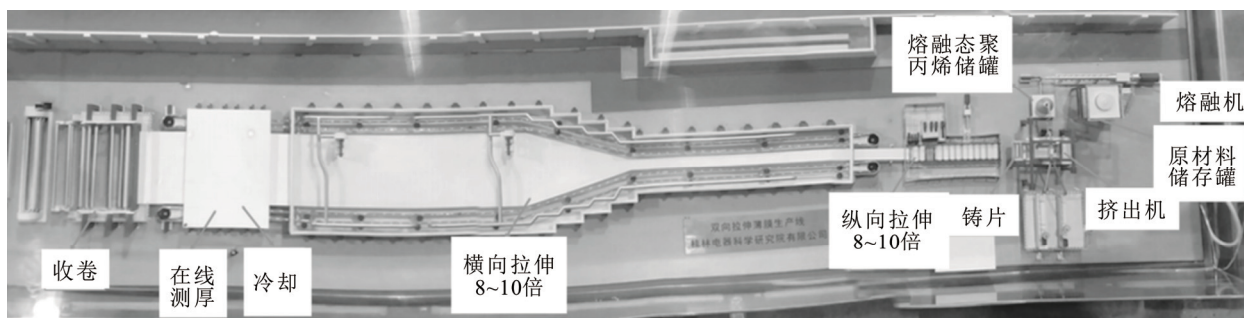


图 1 平膜法异步双拉的产线示意图

Fig.1 Schematic diagram of the production line of asynchronous double drawing by flat film method

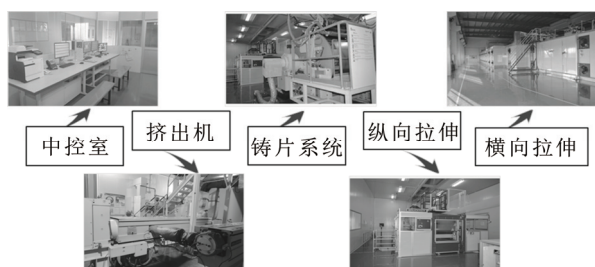


图2 挤出-铸片-拉伸工序的产线照片

Fig.2 Production line photos of extrusion-casting-drawing process

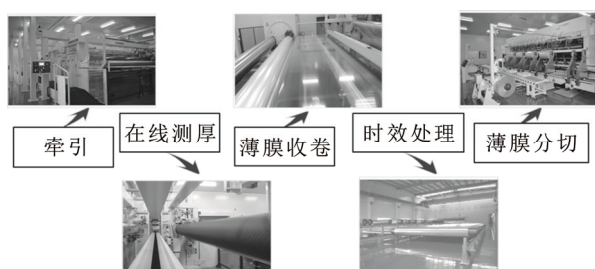


图3 BOPP 薄膜后整理-熟化-分切工序的产线照片

Fig.3 Production line photos of BOPP film finish-ing-curing-cutting process

传统 BOPP 膜虽广泛用于薄膜电容器, 但其较低的介电常数和耐热性限制了其在高储能密度和极端温度环境下的应用。为此, 科研人员从分子结构、结晶结构、共混掺杂和表面涂层等多个维度出发, 设计并制备出实验室级别的介质材料, 其储能密度 $>30 \text{ J/cm}^3$, 部分材料还兼具耐热、导热等特性。然而, 这些新型材料在成本控制、加工可行性和长期稳定性方面仍面临挑战, 距离工业化生产和电容器实际应用尚有距离^[27]。此外, 它们大多缺乏 BOPP 薄膜所特有的自愈能力。

薄膜金属化技术的改进同样至关重要。薄膜电容器的金属化层极薄, 通常 $\leq 100 \text{ nm}$, 材料的选择与工艺的优化直接影响其性能。最初, 锌被用作电极材料, 但其较差的抗腐蚀性限制了应用。随后, 铝因其表面形成的氧化铝层而不易被继续氧化, 成为了更优选的材料。为了结合锌和铝的优点, 锌铝合金被开发出来。银锌铝金属化膜也已出现在市场上, 展现出良好的耐压性能、低损耗和抗氧化特性。近年来, 采用高真空蒸镀和冷喷涂等新技术, 可以实现更均匀的金属层沉积, 显著提升膜的光泽度和电气性能。这些新技术不仅提高了生产效率, 还降低了能耗和原材料成本。综上所述, 聚丙烯电容膜的改进是一个多维度、跨学科的系统工程, 涉及原

料合成、材料设计加工、封装工艺优化等多个层面。

2 国产料粗化膜的研制

2.1 聚丙烯粗化膜简介

BOPP 粗化膜的表面粗化是通过在薄膜加工过程中利用温度和外力改变 PP 内部的晶型结构来实现的。聚丙烯中存在 β 和 α 2 种晶体, 加工时由于温度和外力的作用, 密度较大的 β 晶体可转化为密度较小的 α 晶体, 这一过程在薄膜表面形成了大量细密且连通的环状粗糙结构, 从而生成了表面粗化的薄膜^[10, 36]。BOPP 薄膜的表面粗化形貌与 β 晶含量、 β 球晶尺寸以及 β 晶体分布均匀程度联系紧密, 理解聚丙烯同质多晶态的影响因素和调控规律对于制备合格的电容器用粗化膜显得尤为重要^[37-40]。这种粗化膜通常具有 $0.25\sim 0.65 \mu\text{m}$ 的粗糙度, 分为单双面粗化, 空隙率为 $6\%\sim 12\%$ 。BOPP 薄膜的表面性质如粗糙度和空隙率, 直接关系到其能否被油性保护液充分浸润, 进而影响电化学性能、充放电效率及介电性能的稳定性, 因此薄膜拉伸加工中的表面粗化行为备受学术界和工业界关注。

2.2 国产料聚丙烯粗化膜的制备与改进

北欧化工的 HC312BF 是目前唯一通过国家重点电网项目工程资格认证的电工级粒料, 其较低等规度、宽分子量分布有利于表面粗化, 却影响了薄膜的高性能。因此, 中国石化中原石油化工公司开发了性能接近 HC312BF 的电工级聚丙烯粒料 FC03R。南方电网、佛塑科技、四川大学联合团队基于国产粒料的物理特性, 深入研究了粒料组分配方、同质多晶态与薄膜表面粗化的关系, 解决了国产聚丙烯原料用于粗化膜制备时薄膜表面粗化度不足与拉伸不稳定的问题。

针对粗化度不足的问题, 项目团队发现国产粒料在 β 结晶能力上仍逊于国外料, 国产料等规度较高, 但 β 晶含量反而比进口料低, 这是因为目前的电容膜的既有成熟加工条件是按照进口料的低等规度特性设置的, 当更换为等规度更高的国产料时, 既有进口料成熟加工条件无法诱导国产料充分的 β 结晶。比如国产料的结晶温度出现在 119°C , 而进口料在 111°C 左右, 按照进口料的低结晶温度诱导国产料 β 结晶, β 晶体含量就会降低。虽然国产 FC03R 粒料的 β 结晶温度窗口比北欧化工 HC312BF 粒料要窄, 但是可以通过优化加工工艺参数使得空隙率和粗化度提升, 从而提升 β 结晶能力,

适当提高挤出熔融温度和流延辊面温度,能够更为高效地生成 β 晶,使得BOPP薄膜表面粗化满足后续工序要求。针对国产料拉伸不稳定问题,团队改进了双向拉伸工艺,如熔体预拉伸阶段调整分子链取向、提高加工温度及拉伸比、纵向拉伸过程中 β 晶 $\rightarrow\alpha$ 晶完全转变等,实现国产料薄膜的连续、稳定制备。

2.3 粗化膜表面粗化性能与击穿性能的平衡

制备束状 β 晶体的能力和较强的 β 结晶能力是膜表面粗糙化的关键。但另一方面,PP的击穿强度与晶体结构的完善程度呈正相关。完整的晶体结构阻碍 β 晶体的形成,不利于表面粗糙度,因此抗击穿能力与表面粗糙度之间存在矛盾关系^[41-44]。链结构对粗化膜同质多晶行为有显著影响,具有较长的亚甲基序列长度和较窄的分子量分布的树脂,倾向于生成较厚的晶体,厚片层则有利于击穿强度的提高。当聚丙烯具有较宽的分子量分布、均匀的立体缺陷分布和相对较短的亚甲基序列长度时,其具有较强的 β 结晶能力,可在铸片中形成松散的 β 束晶体,有利于粗化效果的提高;但其晶片较薄,抗破坏能力较差,击穿强度较低^[41]。因此,要想取得粗化性能与击穿性能的平衡,需要兼顾 β 结晶能力和厚晶片,选取亚甲基序列长度和分子量分布合适的树脂原料。

2.4 油浸处理对国产料聚丙烯粗化膜的影响

采用特殊的油浸封装技术封装聚丙烯粗化膜后,油浸式电容器能够在高温、高压、高频等恶劣环境下稳定工作。然而,粗化膜的双轴取向结晶结构并非处于热力学平衡态,它会在特定的温度、湿度及工作介质环境中,尤其是油浸后显著变化,进而影响其油浸电容器和油浸后粗化电容膜的物理性能^[9]。

项目组对国产料FC03R聚丙烯粗化膜进行了油性保护液体浸润处理,并将其与进口HC312料进行对比分析。通过差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)升温熔融测试发现,油浸后,熔点均有所降低,但分子量分布更窄、等规度更高的FC03R熔点降低幅度相对较小,这可能是由于晶胞参数变化、晶片厚度变小。在消除热历史后的降温结晶测试中发现国产料FC03R薄膜油浸前后结晶温度基本没有差别,这表明油浸处理并未改变聚丙烯的链结构。

油浸处理对结晶相的取向结构影响较小,但会

明显改变无定形相的取向结构。对于宽分布、较低等规的HC312,取向结构的降低更明显。不同种类薄膜、不同测试方向样品在油浸前后的拉伸性能基本没有明显改变。热氧稳定性结果显示,进口HC312BF和国产FC03R在油浸前均具有较长的氧化诱导时间;然而,油浸均失去了热氧稳定性。这表明抗氧剂主要存在于无定形区,在油浸过程中几乎完全被萃取除去。由油浸前后BOPP的耐电压绝缘性能结果可知,具有窄分布、高等规链结构特征的国产FC03R料的击穿场强甚至高于HC312,说明国产料薄膜在油浸后的电气性能上具有一定的优势。

3 国产料金属化膜(光膜)的研制

3.1 聚丙烯金属化膜(光膜)简介

干式电容器通常由表面金属化的聚合物薄膜卷绕而成,具有自愈性能,能在高场强下运行,具备高可靠性。金属化膜的基材称为光膜,其粗糙度和空隙率小。国际上,如ABB公司自1998年就开始研制高压干式金属化膜电容器,并在2000年开始批量生产;国内虽然起步较晚,但近年来也在积极研发干式直流电容器。南方电网组建了多方团队,通过国产聚丙烯料完成干式薄膜电容器从粒料到整机的工业链,在昆柳龙直流输电工程使用了首批自主研发的干式直流电容器^[1]。

3.2 国产料聚丙烯金属化电容膜(光膜)的制备与改进

从2022年起,项目团队在异步双拉生产线上进行了多次中试生产。首次中试生产使用中原石化FC03的粒料,生产了5.8 μm 和5.5 μm 的薄膜。生产过程中仍存在成膜性较差、频繁破膜以及析出物较多的问题。制膜工艺基于北欧化工原料的工艺进行了调整,包括降低生产速度、调高挤出温度和铸片温度以及微调拉伸温度。继续调整工艺,收得率有所提升,但生产仍有异味挥发物,推断可能与过滤器使用后期熔体碳析出有关。此外,粒料中含有的挥发分仍然较高,导致生产时有异味和油污积累。在产品均匀性方面,国产料的10层厚度均匀性优于北欧化工原料。下游镀膜厂家反馈产品存在产品易变型、加工性能差的问题。经过多次试产和工艺迭代优化,项目团队总结出了一套适配国产粒料的专用拉膜工艺,国产料的铸片温度、拉伸温度和拉伸比均有提高。根据这些工艺参数生产的薄膜,其拉伸力学和电气绝缘性能与进口料接近,并且国

产料产品具有更高的击穿场强, 且可实现单线产能 ≥ 5 t/d、单次批量化生产 ≥ 20 t。

在国产料聚丙烯金属化电容膜(光膜)的制备中, 项目组解决了 2 个关键技术问题: (1)调整铸片球晶尺寸以抑制空化效应, 并改进分子链序列结构与拉伸工艺; (2)改进分子链序列结构和拉伸工艺, 促进球晶向纤维状晶转变。

在铸片生成球晶的阶段, 初始结晶特征与后续的剪切变形及空化行为紧密相关, 对拉膜稳定性起着决定性作用, 通过调节结晶温度, 可以有效控制球晶的大小及其分布。随着温度的升高, 球晶尺寸逐渐增大, 且尺寸分布变宽。在较低温度时, 球晶内部主要发生剪切变形, 晶片沿拉伸方向取向; 温度升高, 除剪切变形外, 还会出现晶片间分离, 形成微孔; 当温度继续升高时, 球晶内部难以发生剪切变形; 而在更高温度下, 球晶保持稳定形态, 不发生变形, 内部也难以形成微孔, 空化现象仅发生在球晶之间。深入理解球晶尺寸、晶片结构对剪切与空化的影响机制, 有助于优化铸片工艺, 确定最佳铸片温度, 以促进剪切变形并有效抑制空化, 从而显著改善国产粒料的成膜稳定性^[45-49]。

得到最佳球晶的铸片后, 为了提升 BOPP 薄膜的力学、电气及热稳定性能, 需要促进其内部结构从球晶向纤维状晶转变。这一转变是实现薄膜自增强的关键。纤维晶的生成意味着晶片厚度的增加甚至是伸直链晶的形成。分子链中规整序列越长, 越长分子链段越容易排列进入晶格, 有利于晶片增厚。通过连续自成核退火热分级技术, 可以定量分析国产粒料中亚甲基规整序列长度及其分布。例如, 国产粒料经过链结构调整后, 其亚甲基序列的重均长度增加, 且序列长度分布变窄, 多分散系数下降。此外, 大拉伸比也是促进球晶向纤维晶转变的有利条件。通过实验室双向拉伸设备 Bruckner KARO 的研究, 发现拉伸速率与可达到的拉伸倍率之间存在最优值。适当的拉伸速率可以使分子链取向优先于结晶, 有利于实现高拉伸倍率; 但拉伸速率过高会导致拉伸状态不稳定, 易破膜, 中等偏高的拉伸速率可以取得最大的拉伸倍率。改进聚丙烯序列结构和拉伸工艺后, 国产料 BOPP 薄膜显示出更加尖锐明显的纤维晶特征信号, 说明生成了更多数量的纤维晶。

4 国产料薄膜与进口料薄膜的对比

4.1 国产粗化膜与进口料粗化膜对比

经过项目组多次改进后, 国产粗化膜的表面粗糙度、孔隙率、介电强度、体积电阻率等关键指标均达到进口同类产品水平, 具体检测指标见表 1。国产粗化膜空隙率稳定在 $8.5\pm 2\%$ 、粗糙度 $\geq 0.35\text{ }\mu\text{m}$, 平均击穿场强 $>610\text{ MV/m}$, 满足高压油浸式电容器制造要求。弹性模量高于进口材料, 击穿特性优于进口材料, 且国产粒料击穿强度在宽温度范围内均优于或接近相同规格进口粒料薄膜。

在结构方面, 分子量分布和等规度是影响粗化膜性能的重要链结构参数, 能够显著影响聚丙烯的同质多晶结构及结晶形貌。项目组分析结果表明, 国产料与进口料的分子量较为接近, 国产料的分子量分散性更窄, 等规度更高。进口料和国产料 FC03R 能够部分生成 β 晶, 且进口料 β 结晶能力更强。由于 β 结晶能力与粗化形貌的相关性, 进口料

表 1 国产料与进口料的粗化膜参数对比

Table 1 Comparison of rough film parameters between domestic and imported pellets			
参数	标准要求	国产 FC03R	北欧化工 HC312BF
外观	光洁、无损伤、无折皱	合格	合格
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.910 ± 0.010	0.91	0.91
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	165~175	169	167
纵向拉伸强度/MPa	≥ 120	153	160
横向拉伸强度/MPa	≥ 120	269	237
纵向断裂伸长率/%	≥ 30	107	128
横向断裂伸长率/%	≥ 30	48	60
纵向弹性模量/MPa	—	2 182	1 938
横向弹性模量/MPa	—	3 692	3 043
纵向收缩率(120 $^{\circ}\text{C}$, 10 min)/%	≤ 4.0	2.6	3.0
横向收缩率(120 $^{\circ}\text{C}$, 10 min)/%	≤ 1.5	0.8	0.6
DC 介电强度(平均值)/($\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	≥ 450	611	592
DC 介电强度(最低值)/($\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	≥ 350	577	538
体积电阻率(23 $^{\circ}\text{C}$)/($\Omega\cdot\text{m}$)	$\geq 1.0\times 10^{15}$	1.6×10^{16}	1.2×10^{16}
介质损耗因子(23 $^{\circ}\text{C}$, 48~62 Hz)	$\leq 1.5\times 10^{-4}$	1×10^{-4}	7.3×10^{-5}
相对介电常数(23 $^{\circ}\text{C}$, 48~62 Hz)	2.2 ± 0.1	2.17	2.14
电弱点/($\text{个}\cdot\text{m}^{-2}$)	≤ 0.04	0	0
空隙率/%	8.5 ± 2	9.0	8.3
表面粗糙度/ μm	0.4 ± 0.15	0.42	0.26

的 β 结晶性能更好,表面粗化形貌更均匀,弹坑数量众多且尺寸分布窄。相对应地,国产料FC03R的球晶数量少、尺寸较大,部分面积被 α 球晶占据, β 晶分布不均匀。国产料与进口料之间球晶形貌的差异是由降温结晶行为造成的。如前文所述,国产料FC03R的结晶温度高,成核困难,晶核数量少,容易形成大尺寸球晶。实际加工时,通过适当提高国产料各个环节的温度,来改善 β 结晶能力、提升表面粗化能力。

总的来说,国产料分子量分散性更窄、等规度、结晶度高且结构规整性好,因此其电气性能与力学性能比进口料更好。但其结晶温度高, β 结晶能力较差,粗化能力较差,结合工艺调控后可以提升 β 结晶能力与粗化性,获得优异的综合性能。

4.2 国产金属化膜与进口料薄膜对比

研制前期,国产料在金属化膜的试产过程中存在成膜稳定性差、厚度不均匀等问题,薄膜的力学、热学、电学性能与进口料薄膜相比也还有一定差距,不能满足高压干式直流电容器的使用要求。项目组逐渐优化调整拉伸加工生产线不同阶段的拉伸温度、拉伸速率、纵/横向拉伸比等工艺参数,解决了国产料用于金属化膜时拉伸稳定性差的技术难题,以及确保球晶顺利转变为纤维状晶体,从而形成特定的双轴取向自增强结构。利用国产粒料,实现了厚度 $\leq 5.8\text{ }\mu\text{m}$ 薄膜的稳定批量化制备,试制的薄膜产品各项性能指标均达到GB/T 13542.3—2006要求。

国产金属化膜在性能方面表现出损耗低、击穿高的优势,外观、力学强度、模量、体积电阻率和表面粗糙度等其他指标也均达到进口同类产品水平。具体检测指标见表2,直流击穿场强 $>620\text{ MV/m}$ 、介质损耗因子为 0.9×10^{-4} ,明显优于进口料薄膜。

在结构方面,目前进口料的北欧化工的HC300BF具有等规度指数较高($\geq 97\%$),分子量宽分布(聚合物分散性指数 ≈ 6.3)的特点,这种结构导致加工性优异,但电气绝缘性能难以进一步提高。国产料等规度指数较高,但分子量分布相对较窄,加工稳定性较差。因此在加工中通过调节熔体过冷度、提高铸片温度/拉伸温度/拉伸倍率、调整纵拉与横拉配比等工艺改进措施来调整国产料铸片球晶尺寸抑制空化效应,最终改善国产粒料的成膜稳定性。在解决了国产料加工性差的问题之后,进一步改进分子链序列结构和拉伸工艺,能够促进球晶向纤维状晶转变,提升电气绝缘性能。

表2 国产料与进口料的金属化膜参数对比
Table 2 Comparison of metalized film parameters between domestic and imported pellets

参数	标准要求	国产 FC03	北欧化工 HC300BF
外观	光洁、无损伤、无折皱	合格	合格
密度/(g·cm ⁻³)	0.910±0.010	0.905	0.915
熔点/℃	165~175	171	173
纵向拉伸强度/MPa	≥165	170	167
横向拉伸强度/MPa	≥165	246	295
纵向断裂伸长率/%	≥40	116	143
横向断裂伸长率/%	≥40	48	60
纵向弹性模量/MPa	—	2 520	2 550
横向弹性模量/MPa	—	4 040	4 280
纵向收缩率(120 ℃, 10 min)/%	≤5.0	2.9	1.7
横向收缩率(120 ℃, 10 min)/%	≤4.0	0.1	-0.3
DC 介电强度(平均值)/(V·μm ⁻¹)	≥600	619	575
DC 介电强度(最低值)/(V·μm ⁻¹)	≥450	555	502
体积电阻率(23 ℃)/(Ω·m)	≥1.0×10 ¹⁵	1.2×10 ¹⁵	1.3×10 ¹⁵
介质损耗因子(23 ℃, 48~62 Hz)	≤3×10 ⁻⁴	0.9×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³
相对介电常数(23 ℃, 48~62 Hz)	2.2±0.2	2.17	2.17
电弱点/(个·m ⁻²)	≤0.4	0	0

总的来说,国产料的等规度高、分子量分布相对较窄的特点能带来取向度高、结构规整性好、纤维晶数量多的结构,进而获得比进口料更好的电气绝缘性能。但分子量分布相对较窄也会造成加工稳定性差的问题,结合工艺改进来优化球晶结构后,可以提升拉伸稳定性,获得优异的综合性能。

5 电容膜的加工物理及结构-性能关系研究

5.1 电容膜热拉伸过程中结构演变

BOPP 电容膜的生产涉及多个步骤,包括熔融挤出、铸片流延、预热、纵拉、再次预热、横拉、热定型及后整理等,其中拉伸工序对电容膜的本体取向结晶具有决定性影响,这直接关系到薄膜的力学、热稳定及电气性能,进而影响薄膜电容器的品质,拉伸应变作为调控取向晶体特征的关键工艺因素,其增加会导致晶片滑移、球晶碎化成片晶、熔融再结晶、晶片破碎及晶块排列成纤维晶等一系列结构变化。然而,仅了解拉伸变形的一般规律不足以指导特定产品的加工工艺改进和形态结构调控,

还需结合实际应用场景深入研究拉伸加工过程中的结构形成与演变^[50-53]。

项目组以市场主流的电容膜料——北欧化工 HC312BF 牌号聚丙烯粒料为研究对象, 揭示取向结晶结构在拉伸形变过程中的变化趋势。在恒定温度下将聚丙烯铸片拉伸至不同应变, 并监测晶体取向度、有序长周期、晶区/非晶区厚度、结晶度、晶体熔点及分子链松弛转变温度等多种结构因素的变化。研究表明, 在 140 °C 条件下拉伸的聚丙烯铸片, 其广角 X 射线衍射谱图显示聚丙烯的(110)、(040)和(130)晶面的强衍射峰。不同应变样品的衍射峰位置虽因热膨胀导致微小偏移, 但晶胞尺寸非常接近, 且只存在单斜 α 晶型。通过 Gaussian 拟合分峰计算结晶度, 发现 200%~600%应变范围内结晶度保持稳定, 超过 600%后有所提升, 特别是在 800%以上增加明显, 但随后增加趋势变缓。接着利用 2 维广角 X 射线散射技术, 表征了聚丙烯的晶体取向状态。随着拉伸应变增大, 散射弧宽度变窄, 表明取向度提高。由计算得到的(110)晶面取向度 $f(110)$ 可知, 即使在最小应变(200%)下, 也有 $f(110)>0.8$, 说明形成了高度取向的晶体结构。取向度随应变的增大而增长, 但增长速率在 200%~600%较平缓、600%~1 000%提升较快、1 000%~1 200%趋向饱和。进一步利用 2 维小角 X 射线散射技术揭示了热拉伸引起的取向结晶结构特点。散射信号符合纤维状晶体结构模型, 说明形成了纤维状实体, 且晶区与非晶区交替堆叠。因此取向结晶的具体结构可被认为是: 纤维状晶体的长度方向与拉伸方向平行, 晶片或晶块的法向(分子链方向)也平行于拉伸方向, 晶块与无定形层交替堆叠形成长程有序结构。有序长周期(结晶层厚度与非晶层厚度之和)在整个应变范围内保持在 45 nm 左右, 而结晶层厚度在 800%应变后开始增加, 无定形层厚度则相应减少。同时借助差示扫描量热法测试晶体结构的更详细信息。所有样品均呈现多重熔融行为, 包括初始晶体的熔融峰(约 165 °C)和 2 个新的熔融峰(约 170 °C、160 °C)。随着应变的增大, 总体结晶度、峰 1 结晶度及峰 2 结晶度 X 的变化趋势一致, 即在 200%~800%时保持稳定, >800%后开始增加。熔点的变化表明热拉伸后形成了比初始晶片更厚或更薄的 2 种片晶, 分别归因于熔融-再结晶和应变诱导结晶机理。此外, 项目组还研究了热拉伸 iPP 的链松弛行为。通过动态机械分析方法得到的损耗角正切-

温度动态黏弹谱图显示, 随着应变的增大, 无定形相的玻璃化转变温度逐渐提高, 而晶相与无定形相之间链活动性的温度和晶相内链扩散运动的温度缓慢降低。这表明拉伸取向使得结晶相与无定形相之间的电子密度差异减小, 分子链活动性相互靠近, 有利于形成伸直链晶增强结构^[8]。

综上所述, 聚丙烯电容膜经过热拉伸易形成高度取向的纤维化形态。增加拉伸应变能提高晶体的取向度和结晶度, 但有序长周期保持不变。热拉伸过程中产生的厚、薄 2 种片晶的结晶度和熔点受拉伸应变影响不明显。拉伸取向状态下, 结晶相与无定形相之间的电子密度差异减小, 分子链活动性相互靠近, 有利于形成伸直链晶增强结构。这些新认识为聚丙烯电容膜拉伸加工结构调控提供了重要参考, 有助于改进拉膜工艺和提升薄膜产品质量。

5.2 拉伸温度对电容膜取向晶体结构的影响

聚丙烯铸片的初始球晶在热和拉伸作用下会发生晶片滑移、球晶破坏、熔融再结晶、晶片破碎和微纤化等转变, 最终在薄膜内形成取向结晶的自增强结构, 这对力学、热稳定和电气性能有重要影响。近期研究指出, 聚丙烯电容膜的结晶度越高、晶区越完善、分子链排列越有序致密, 越有利于提高击穿场强, 因此深入了解加工外场对聚丙烯取向结晶结构的影响, 对于优化电容膜性能至关重要^[53-57]。拉伸温度是影响聚丙烯电容膜结构演变的关键工艺因素。从工艺角度看, 拉伸成膜的不同阶段需匹配特定温度, 以增强结构规整性、提高结晶度和保证拉膜稳定性。从高分子物理角度看, 即便晶体未熔融, 聚丙烯晶区中的分子链也能在链段具有活动能力时发生扩散迁移。拉膜时, 虽温度低于聚丙烯熔点, 但仍可实现固态或类固态拉伸, 使分子链和晶体沿拉应力方向择优取向。加工温度的本质是调节分子链活动性, 促使初始晶体在拉伸中发生结构转变。明确聚丙烯取向晶体结构与拉伸温度的关系, 有助于调控电容膜微观结构和优化拉膜工艺。

项目组选取北欧化工的 HC300BF 和 HC312BF 2 种聚丙烯电容膜料, 分别适用于干式直流电容器和油浸式高压交流电容器。在相同条件下制成铸片后, 在不同温度下拉伸至固定倍率, 利用同步辐射 X 射线技术检测样品的结晶度、取向度、晶片厚度和有序长周期等结构参数, 以阐明拉伸温度对聚丙烯取向结晶结构的影响, 并比较 2 种膜料的微观结

构差异。研究结果显示, 2 种铸片的初始结晶结构主要由聚丙烯 α 晶体主导, 同时生成部分 β 晶体。300BF 铸片的结晶度和 β 晶体含量高于 312BF, 归因于其更高的立构规整度和结晶能力。拉伸后, 晶体形态随温度变化, 低温下形成微纤状晶体, 高温下转变为折叠链片晶。拉伸温度升高导致晶片堆叠结构增多, 晶片和无定形层交替出现, 形成有序长周期。折叠链片晶的特征尺寸可通过散射强度分布确定, 结果表明, 随着拉伸温度的提高, 堆叠片晶结构的周期尺寸、无定形层和晶片厚度均增加。热拉伸样品的取向结晶结构进一步通过 2 维广角 X 射线散射表征。拉伸后, β 晶体信号消失, 仅存在 α 晶体, 表明发生了 β 晶到 α 晶的转变。 α 晶体的主要晶面散射信号集中在子午线上, 证明晶片法向与拉伸方向一致。晶体取向度随拉伸温度的提高而降低, 因高温增加链活动性, 导致解取向和链松弛行为占据优势。尽管如此, 在所有考察温度下仍能形成高度取向的晶体结构。此外, 研究发现结晶度随拉伸温度连续增加, 显示出温度增强结晶行为。比较 300BF 和 312BF 可知, 2 者在取向度和结晶度上的数值接近, 但 300BF 因等规度更高, 略易获得更高取向度和结晶度。

综上所述, 本研究运用同步辐射 X 射线散射系统研究了聚丙烯电容膜料取向结晶结构与拉伸温度的关系。发现提高拉伸温度会改变晶体形态, 增加结晶度和晶片厚度, 但会降低晶体取向度。高等规度会导致更厚的晶片和更大的有序长周期, 但对结晶度和取向度影响较小。这些结果为改进聚丙烯电容膜拉伸加工工艺和优化结晶取向结构提供了有益参考。

5.3 同步、异步拉伸对电容膜结构和性能的影响

聚丙烯电容膜是通过双向拉伸成膜技术制备的, 这一过程受温度场和应力场影响显著, 聚丙烯是典型的结晶性高分子, 在强烈应力场作用下, 其结晶行为、结晶形貌特征与常规温和、静态的条件有明显区别, 会形成特殊的结晶取向结构, 已有的研究表明, BOPP 薄膜的本体形态结构与电气性能密切相关^[58-61]。例如, 高结晶度会造成更低的介电损耗及电导率, 而增加结晶度、取向和分子量有利于提高击穿场强。取向结构对耐压性能的促进作用也被其他工作所证实, 即更高的双向拉伸比引起击穿强度的提升。由近期研究结果可知, 双轴取向晶片结构的各向同性程度越高, 越有利于降低介电损耗、提高击穿场强。BOPP 薄膜的结构特性除

了双轴取向形貌外, 强拉伸应力还会引起比常规折叠链晶片热稳定性更高的晶体, 即厚晶片、伸直链晶甚至纤维化结构。然而, 伸直链晶和纤维网络结构对介电性能的影响在过去的工作中还未见有专门的探讨。BOPP 薄膜的加工制备技术分为异步双拉和同步双拉 2 种工艺方式, 由于各自的工艺特点, 造成彼此间的结晶取向结构有较大差别。

项目组利用 DSC 升温曲线研究了异步双拉和同步双拉 2 种工艺方式的 BOPP 薄膜的晶体结构特点。结果表明所制备薄膜的结晶度都在 50% 左右的较窄范围内变化, 说明拉伸方式对结晶度和晶体熔点的影响很小, 无论是同步拉伸或异步拉伸工艺, 在 $>170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时呈现尖锐峰, 在更低温度位置 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右则为宽的肩峰。这表明 BOPP 中形成了不同厚度的晶片。进一步计算由同步双拉和异步双拉制备的薄膜伸直链晶含量。伸直链晶含量与膜厚度的关系展现出不同的规律。对于同步双拉薄膜, 伸直链晶含量随着厚度的降低而单调递减; 而在异步拉伸薄膜中, 厚度对伸直链晶的影响较小。显然, 2 种拉伸方式的应力作用差异对形成伸直链晶有重要影响。同步拉伸是相互垂直 2 个方向(MD/TD)同时被实施取向变形, 不存在受限拉伸行为; 而异步拉伸是先在 MD 发生择优取向, 在实施 TD 拉伸时则是一种受限拉伸。广角 X 射线散射表征结果表明, 对于所有样品, 只出现了 3 个强衍射峰, 即(110) α 、(040) α 和(030) α , 说明 BOPP 中形成的是纯 α 晶体, 并且拉伸方式不会引起晶型和晶胞参数的变化。

同步拉伸薄膜与异步拉伸薄膜的结构差别还可通过形貌特征来进一步证实。利用光学显微镜观测 2 种拉伸方式制备薄膜的表面轮廓形貌, 结果表明异步拉伸方式造成的弹坑轮廓更为清晰、数目更多, 且弹坑形状的各向异性程度更高。原子力显微镜的结果表明 2 种拉伸方式都形成了明显的纤维化结构, 但异步拉伸薄膜中纤维脉络有明显的择优取向趋势, 而同步拉伸薄膜中纤维的分布、排列是随机的。不同方向的拉伸力学行为可反映薄膜结构的各向异性程度。将不同拉伸方式及不同厚度的薄膜拉伸到一定应变, 分别监测 MD 或 TD 方向内应力随时间的衰减趋势。结果表明, 同步拉伸薄膜 MD/TD 2 个方向的差别明显小于异步拉伸样品, 且膜厚度降低时, 异步样品 2 个方向的应力差别增加, 表明越薄的样品结构其各向异性程度变强。耐电压性能是绝缘电介质的重要评判指标。由 2 种拉伸方

式制备的薄膜击穿场强的 Weibull 分布可知, 随着厚度的减小, 同步拉伸薄膜的击穿场强单调递减, 且减小幅度明显; 而对于异步拉伸薄膜, 击穿强度虽然也是随着厚度的减小而降低, 但变化趋势较为平缓。随薄膜厚度的减小, 材料厚度愈加接近缺陷的尺寸。杂质、气孔与厚度不均等问题对薄膜击穿强度的影响都会愈加凸显, 因此击穿强度有时会随厚度下降。在可比较的厚度范围内, 异步拉伸薄膜的耐电压击穿性能更为稳定。尽管如此, 厚度并不能代表薄膜的本质结构特征。DSC 测试结果表明, 在 BOPP 薄膜中部分生成了伸直链晶。对于同步拉伸薄膜, 提高厚片晶含量有利于改善耐电压性能; 而对于异步薄膜, 结构各向异性对耐电压性能起到负面作用。最后, 比较了不同拉伸方式、不同厚度薄膜的介电参数和介电损耗。结果表明, 在相同厚度和检测条件下, 同步拉伸薄膜比异步样品具有更高的介电常数和更低的介电损耗, 目前文献对于拉伸对聚丙烯介电常数的影响尚无定论, 但同步拉伸薄膜相比异步拉伸薄膜具有更厚的片晶, 可能改善了结构的密实性, 增加了单位体积内的偶极密度, 导致介电常数有少许增加; 且厚样品比薄样品具有更为优异的介电性能。这意味着厚片晶和结构各向同性有利于提升介电性能。

综上可知, 不同拉伸方式下聚丙烯薄膜结晶度与熔点变化微小, 异步拉伸促进表面空化、增加粗糙度, 2 种拉伸均形成纤维网络。同步拉伸产生各向同性网络, 结构差异小, 导致应力松弛行为各向接近。介电性能方面, 高伸直链晶含量与各向同性网络可提升击穿场强、降低介电损耗, 同步拉伸中击穿场强与伸直链晶含量成线性正相关, 说明了高热稳定性厚片晶对电气绝缘性能的重要作用。这些发现深化了聚丙烯薄膜拉伸加工、结晶结构与电气性能之间的理解。

6 结论

本文总结了聚丙烯电容膜的发展现状与国产化进程, 重点讨论了国产粗化膜和金属化膜的开发进展及其与进口料的对比。

1) 研究发现, 国产聚丙烯粒料在双向拉伸过程中, 通过优化拉伸工艺、链结构调控、结晶结构调控, 有效解决了成膜稳定性差、表面粗糙度不足等问题, 制备出性能优异的电容膜。国产粗化膜在空隙率、粗糙度、介电强度等方面达到或超过进口

同类产品水平, 金属化膜则在损耗、击穿场强等性能上表现更优。

2) 研究还深入探讨了拉伸温度对电容膜取向晶体结构的影响, 以及不同拉伸方式下薄膜的结构演变与电气性能的关系。结果表明, 异步拉伸有利于提升粗化性能, 同步拉伸有利于形成各向同性纤维网络, 提高电性能, 高热稳定性的厚片晶对提升电气绝缘性能起到关键作用。

这些发现为国产聚丙烯电容膜的工业化生产和性能优化提供了重要参考。未来, 随着特高压智能电网和新能源领域的快速发展, 对高性能电容膜的需求将持续增长。国产聚丙烯电容膜需进一步优化生产工艺, 提升产品的一致性和稳定性, 特别是解决生产中的小分子溢出问题, 提升良率。同时, 应加强基础研究, 深入探索材料结构与性能的关系, 稳定加工出 $3.0\ \mu\text{m}$ 及以下尺寸的高端极薄薄膜, 并开发新型添加剂和改性技术, 以进一步提高电容膜的电气绝缘性能和耐热性, 满足更高标准的应用需求。此外, 加强产学研合作, 推动技术创新和成果转化, 将有助于加速国产聚丙烯电容膜的市场化进程, 提升我国电力电子材料产业的国际竞争力。

参考文献 References

- [1] 党智敏. 干式直流电容器全链条国产化关键技术探讨[J]. 电力电容器与无功补偿, 2024, 45(1): 1-14.
DANG Zhimin. Discussion on key technology for localization of full-chain of dry DC capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 24, 45(1): 1-14.
- [2] 刘 强, 邢照亮, 周昌浩, 等. 电容器用 BOPP 薄膜及其专用树脂研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(4): 1-6.
LIU Qiang, XING Zhaoliang, ZHOU Changhao, et al. Research progress of BOPP film and its special resin for capacitor[J]. Insulating Materials, 2023, 56(4): 1-6.
- [3] 赵 燕, 殷 茜, 王在花, 等. 介电聚烯烃树脂市场与生产现状[J]. 石油化工应用, 2021, 40(9): 5-11.
ZHAO Yan, YIN Qian, WANG Zaihua, et al. Dielectric polyolefin resin market and production status[J]. Petrochemical Industry Application, 2021, 40(9): 5-11.
- [4] 段光伟. 浅析电容器膜用聚丙烯的现状 & 发展[J]. 当代化工研究, 2020(14): 8-10.
DUAN Guangwei. Present situation and development of polypropylene for capacitor film[J]. Modern Chemical Research, 2020(14): 8-10.
- [5] 谌基国, 王 睿, 刘 华, 等. 电容膜专用聚丙烯树脂的性能对比[J]. 石化技术与应用, 2023, 41(4): 288-291.
SHEN Jiguo, WANG Rui, LIU Hua, et al. Performance comparison of polypropylene resin for capacitor film[J]. Petrochemical Technology & Application, 2023, 41(4): 288-291.
- [6] RITAMÄKI M, RYTÖLUOTO I, LAHTI K. Performance metrics for a modern BOPP capacitor film[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(4): 1229-1237.
- [7] 王光华. 聚丙烯电工膜料技术概述及市场分析[J]. 石化技术, 2021, 28(9): 200-201.
WANG Guanghua. Technical overview and market analysis of poly-

- propylene electrical film materials[J]. Petrochemical Industry Technology, 2021, 28(9): 200-201.
- [8] 刘刚, 姚成, 贾磊, 等. 电容膜料聚丙烯热拉伸过程中结构演变研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(9): 36-40.
LIU Gang, YAO Cheng, JIA Lei, et al. Study on hot-stretching-induced structure evolution of isotactic polypropylene used in capacitance films[J]. China Plastics, 2024, 38(9): 36-40.
- [9] 姚成, 蔡希鹏, 刘刚, 等. 油浸处理引起BOPP粗化膜结构变化及其对性能的影响[J]. 塑料科技, 2024, 52(4): 43-48.
YAO Cheng, CAI Xipeng, LIU Gang, et al. Effects of oil-impregnation on structure and property of surface-roughened BOPP films[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(4): 43-48.
- [10] 刘刚, 汪鹏, 姚成, 等. 聚丙烯电容膜链结构与表面粗化、物理性能的关系[J]. 塑料科技, 2024, 52(2): 59-63.
LIU Gang, WANG Peng, YAO Cheng, et al. Relations between chain architecture, surface roughening and physical properties in polypropylene capacitor films[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(2): 59-63.
- [11] XIAO M, FAN K, ZHANG M D, et al. Effect of cyclic olefin copolymer on dielectric performance of polypropylene films for capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(6): 2266-2273.
- [12] WANG J Q, GUO H X, ZENG S X, et al. Thin, largescale processed, high-temperature resistant capacitor films based on polypropylene/cycloolefin copolymer blend[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152237.
- [13] WANG J Q, YAO C, HAUNG X H, et al. Roles of chain architecture and polymorphic form in tailoring the properties of surface-roughened biaxially oriented polypropylene films for capacitors[J]. Macromolecular Materials And Engineering, 2024, 309(2): 2300273.
- [14] WANG Y X, WU T, FU Q. Competition of shearing and cavitation effects on the deformation behavior of isotactic polypropylene during stretching[J]. Polymer, 2023, 273: 125888.
- [15] XU Y F, KRAEMER D, SONG B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1771.
- [16] TU H, XIE K, LIN X H, et al. Superior strength and highly thermally conductive cellulose/boron nitride film by stretch-induced alignment[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(16): 10304-10315.
- [17] WANG Y, CHEN S P, WU T, et al. Yielding behavior of isotactic polypropylene at elevated temperature understood at the spherulite level[J]. Polymer, 2023, 281: 126150.
- [18] TASHIRO K, YAMAMOTO H, FUNAKI K, et al. Three representative types of WAXD/SAXS patterns to establish the bimodal structure concept of stacked lamellae in isotactic polypropylene spherulites[J]. Polymer Journal, 2024, 56(5): 491-503.
- [19] NIE C, PENG F, XU T Y, et al. Biaxial stretch-induced crystallization of polymers: a molecular dynamics simulation study[J]. Macromolecules, 2021, 54(21): 9794-9803.
- [20] YU S, ZHOU J L, XU A, et al. The scalable and high performance polyimide dielectrics containing alicyclic structures for high-temperature capacitive energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143803.
- [21] 王雨橙, 李化, 王哲豪, 等. 结晶度对金属化膜电容器耐压性能的影响[J]. 高电压技术, 2022, 48(9): 3643-3650.
WANG Yucheng, LI Hua, WANG Zhehao, et al. Voltage maintaining performance of metallized film capacitors based on crystallinity regulation[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(9): 3643-3650.
- [22] 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.
- [23] 杜伯学, 冉昭玉, 刘浩梁, 等. 干式直流电容器聚丙烯薄膜绝缘性能及其改进方法研究进展[J]. 电工技术学报, 2023, 38(5): 1363-1374.
DU Boxue, RAN Zhaoyu, LIU Haoliang, et al. Research progress of dielectric properties and improvement methods of polypropylene film for dry-type capacitor[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(5): 1363-1374.
- [24] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Effect of crystallization regulation on the breakdown strength of metallized polypropylene film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(1): 175-182.
- [25] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Crystallization morphology-dependent breakdown strength of polypropylene films for converter valve capacitor[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(3): 964-971.
- [26] LI Z L, ZHONG Z Y, DU B X. Dielectric relaxation and trap-modulated DC breakdown of polypropylene blend insulation[J]. Polymer, 2019, 185, 121935.
- [27] DU B X, ZHANG J H, XIAO M, et al. Enhanced breakdown strength of polypropylene film for capacitor by deashing method[C]//2022 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). Denver, USA: IEEE, 2022: 179-182.
- [28] 许然然. 柔性直流换流阀直流支撑电容器用聚丙烯薄膜绝缘失效及其抑制方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
XU Ranran. Failure mechanism and suppression method of dielectric insulation of DC-link capacitor in flexible DC converter valve[D]. Tianjin, China: Tianjin University, 2020.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 冉昭玉, 刘雨杭, 孟礼, 等. 换流阀高压直流电容聚丙烯材料选型关键参数与方法[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2354-2362.
RAN Zhaoyu, LIU Yuhang, MENG Li, et al. Key Parameters and method of polypropylene material selection for HVDC capacitors in converter valves[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2354-2362.
- [32] 岳国华, 杜志叶, 孟圣淳, 等. 基于电热耦合的干式直流电容器温升分布不均匀特性分析及优化[J]. 高电压技术, 2022, 48(12): 4915-4924.
YUE Guohua, DU Zhiye, MENG Shengchun, et al. Analysis and optimization of non-uniform temperature rise distribution of dry-type DC capacitor based on electro-thermal coupling[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(12): 4915-4924.
- [33] XIE Z L, ZHU J N, DOU Z L, et al. Liquid metal interface mechanochemistry disentangles energy density and biaxial stretchability tradeoff in composite capacitor film[J]. Nature Communications, 2024, 15: 7817.
- [34] 孔晓晓, 杜伯学, 姜金鹏, 等. 纳米纤维素掺杂改善油浸纸介电性能的研究[J]. 高电压技术, 2022, 48(5): 2020-2027.
KONG Xiaoxiao, DU Boxue, JIANG Jinpeng, et al. Study on improving the dielectric properties of oil-immersed paper by doping Nano-cellulose[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 2020-2027.
- [35] LI H, AI D, REN L L, et al. Scalable polymer nanocomposites with record high-temperature capacitive performance enabled by rationally designed nanostructured inorganic fillers[J]. Advanced Materials, 2019, 31(23): 1900875.
- [36] 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.
- [37] 李 进, 赵仁勇, 杜伯学, 等. 量子化学计算在高压直流绝缘领域中的应用进展[J]. *高电压技术*, 2020, 46(3): 772-781.
LI Jin, ZHAO Renyong, DU Boxue, et al. Application progress of quantum chemical calculation in the field of HVDC insulation[J]. *High Voltage Engineering*, 2020, 46(3): 772-781.
- [38] 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.
- [39] RYTÖLUOTO I, GITSAS A, PASANEN S, et al. Effect of film structure and morphology on the dielectric breakdown characteristics of cast and biaxially oriented polypropylene films[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 606-624.
- [40] CAPT L, RETTENBERGER S, MÜNSTEDT H, et al. Simultaneous biaxial stretching of polypropylene resins of varying tacticity part II: film morphology and properties[J]. *From the Journal International Polymer Processing*, 2022, 20(4): 369-379.
- [41] 汪 鹏, 姚 成, 刘 刚, 等. 不同拉伸方式引起 BOPP 薄膜的结构特征与绝缘介电性能[J]. *中国塑料*, 2024, 38(3): 54-58.
WANG Peng, YAO Cheng, LIU Gang, et al. Structural characteristics and electrical insulating properties of BOPP films based on different stretching modes[J]. *China Plastics*, 2024, 38(3): 54-58.
- [42] 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.
- [43] XU S S, ZHOU J, PAN P J. Strain-induced multiscale structural evolutions of crystallized polymers: from fundamental studies to recent progresses[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 140: 101676.
- [44] DAI X Y, XING Z L, YANG W, et al. The effect of annealing on the structure and electric performance of polypropylene films[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2022, 2022(1): 5970484.
- [45] GAJZLEROVA L, NAVRATILOVA J, ZENZINGEROVA S, et al. On isotactic polypropylene annealing: difference in final properties of neat and β -nucleated polypropylene[J]. *Express Polymer Letters*, 2022, 16(5): 453-464.
- [46] DENG B, CHEN L, LI X K, et al. Influence of Prereserved shish crystals on the structural evolution of ultrahigh-molecular weight polyethylene films during the hot stretching process[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(11): 4600-4613.
- [47] KIDA T, TANAKA R, SHIONO T, et al. Direct observation of the effect of a high-molecular-weight component on the deformation behavior of polyethylene solids using the Rheo-Raman spectroscopic technique[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(8): 3073-3082.
- [48] ZHANG C, DAI X Y, XING Z L, et al. Investigation on the structure and performance of polypropylene sheets and Bi-axially oriented polypropylene films for capacitors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(12): 1688-1696.
- [49] SHARAF M A, KLOCZKOWSKI A. Evolution of the Deformation-and flow-induced crystallization and characterization of the microstructure of a single spherulite, lamella, and chain of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2024, 225(2): 2300203.
- [50] WU F Y, YANG S, LIN H, et al. Enhanced melt-recrystallization process of propylene-ethylene copolymer during the uniaxial stretching with the aid of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2022, 239: 124443.
- [51] MEN Y F. Critical strains determine the tensile deformation mechanism in semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(21): 9155-9157.
- [52] YU L X, BAO J N, WANG G Q, et al. Structure and properties of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers obtained from industrial production line[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(44).
- [53] 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.
- [54] 赵 燕, 徐典宏, 陈 红, 等. 我国电容膜聚丙烯专用树脂生产现状及其技术进展[J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(5): 365-370.
ZHAO Yan, XU Dianhong, CHEN Hong, et al. Production status and technical progress of special polypropylene resin exclusive for capacitor film in China[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2021, 39(5): 365-370.
- [55] IQBAL O, GUO H, CHEN W. Structural origin of double yielding: the critical role of crystallite aggregate heterogeneity[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(18): 8381-8392.
- [56] 谭魁龙, 陈兴锋, 袁 苑, 等. BOPP 薄膜专用树脂的研发与应用进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2017, 34(1): 85-90.
TAN Kuilong, CHEN Xingfeng, YUAN Yuan, et al. Research and development of BOPP[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2017, 34(1): 85-90.
- [57] WU T, WANG K, CHEN X F, et al. Practicing the concept of “structuring” processing in the manufacture of polymer films[J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(4): 993-1010.
- [58] ZHANG C S, REN C H, FENG Y, et al. Evolution characteristics of DC Breakdown for biaxially oriented polypropylene films[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2023, 30(3): 1188-1196.
- [59] 戴熙瀛, 张 翀, 万彩霞, 等. 影响 BOPP 电容膜击穿场强的微观结构及与制备工艺的关系探究[J]. *中国塑料*, 2023, 37(12): 29-34.
DAI Xiying, ZHANG Chong, WAN Caixia, et al. Microstructure of BOPP capacitor film affecting breakdown field strength and its relationship with preparation process[J]. *China Plastics*, 2023, 37(12): 29-34.
- [60] 彭 伟, 吴 冬, 王 霞, 等. 聚丙烯及其加工对电容器用 BOPP 薄膜性能的影响[J]. *化工技术与开发*, 2022, 51(5): 39-45.
PENG Wei, WU Dong, WANG Xia, et al. Influence of polypropylene and its process on properties of BOPP film for capacitors[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2022, 51(5): 39-45.
- [61] 储松潮, 常庆阳, 吴建章, 等. 高场强 BOPP 粗化膜的研究和开发[J]. *电力电容器与无功补偿*, 2018, 39(1): 65-68, 80.
CHU Songchao, CHANG Qingyang, WU Jianzhang, et al. Research and development on biaxially oriented polypropylene rough-surface film with high field strength[J]. *Power Capacitor & Reactive Power Compensation*, 2018, 39(1): 65-68, 80.



WANG Ke
Ph.D., Professor
Corresponding author

王 柯(通信作者)

1978—, 男, 博士, 教授, 博导

主要从事结晶性高分子材料成型加工形态结构调控与高性能化的研究工作

E-mail: wkestar@scu.edu.cn