

单轴拉伸聚丙烯薄膜的微观结构演变及其对电学性能的影响

王昕劼, 黄磊, 宋延晖, 王健涛, 钟少龙, 党智敏

(清华大学电机工程与应用电子技术系新型电力系统运行与控制全国重点实验室, 北京 100084)

摘要: 聚丙烯(polypropylene, PP)作为广泛应用于薄膜电容器的半结晶聚合物, 其结晶结构影响材料的电学性能, 并致使电容器储能性能变化。控制 PP 的结晶结构以更好地调控 PP 薄膜的电学性能是提升电容器储能特性的关键。该文制备了一系列不同厚度的单轴拉伸聚丙烯薄膜, 通过偏振光显微镜、原子力显微镜、2 维 X 射线散射和差示扫描量热法等手段表征了其结晶形貌的差异。随后对取向 PP 膜的陷阱参数、直流击穿性能、介电性能和储能特性进行了研究。结果表明, 更薄的 PP 薄膜不仅能改善薄膜的表面粗糙度, 还有助于形成高取向的 shish-kebab 纤维状结晶结构。高取向的结晶结构有助于改善材料的陷阱分布, 从而促进电荷在薄膜表面的消散, 实现材料绝缘性能的提升。

关键词: 单轴拉伸聚丙烯; 取向度; 流动诱导结晶; 直流击穿强度; 薄膜电容器

Microstructural Evolution of Uniaxially Stretched Polypropylene Films and Its Effect on Electrical Properties

WANG Xinjie, HUANG Lei, SONG Yanhui, WANG Jiantao, ZHONG Shaolong, DANG Zhimin

(State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Department of Electrical Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polypropylene (PP), a semi-crystalline polymer widely used in film capacitors, has a crystalline structure that influences the electrical properties of the material, leading to variations in the energy storage performance of capacitors. Controlling the crystalline structure of PP to better regulate the electrical properties of PP films is key to enhancing the energy storage characteristics of capacitors. In this study, a series of uniaxially stretched polypropylene films with varying thicknesses were prepared. The differences in their crystalline morphology were characterized using polarizing microscopy, atomic force microscopy, two-dimensional X-ray scattering, and differential scanning calorimetry. Subsequent investigations were conducted on the trap parameters, DC breakdown strength, dielectric properties, and energy storage characteristics of the oriented PP films. The results indicate that thinner PP films not only improve the surface roughness of the films but also facilitate the formation of highly oriented shish-kebab fibrous crystalline structures. The highly oriented crystalline structure helps to optimize the trap distribution within the material, thereby promoting the dissipation of charges on the film's surface and enhancing the insulating performance of the material.

Key words: uniaxially stretched polypropylene; orientation degree; flow-induced crystallization; DC breakdown strength; film capacitors

0 引言

电容器作为电力系统中的能量传输节点, 有着储能、滤波、无功补偿等作用。其在电力电子、可再生能源系统、脉冲功率和电动汽车等领域被广

泛使用。双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP) 由于其高绝缘强度、低介电损耗、价格低和易加工的卓越特性, 是目前最常用且很难被替代的薄膜电容器材料^[1-3]。薄膜电容器的制备过程复杂且精细: 从将聚丙烯熔融挤出成厚片开始, 然后在玻璃化转变温度与熔点之间的适当温度范围内进行双向拉伸, 后续还有电晕处理、分切、卷绕等多个步骤。尽管工业生产薄膜电容器的技术已经

基金资助项目: 国家重点研发计划(2021YFB2401502); 清华大学电机系有组织科研支持计划(YK20240102)。

Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB2401502), Organized Research Support Program of Department of Electrical Engineering, Tsinghua University(YK20240102).

固定, 但更高绝缘和更高储能的应用需求对 BOPP 薄膜的制备工艺提出了更严格的要求^[4-6]。

目前很多研究工作集中在提升材料的介电常数和绝缘强度以制备高储能密度的电容器薄膜方面。这些研究通常通过无机/有机复合、接枝 PP 或更换更高储能性能的基体材料来制备薄膜^[7-9]。Ping 等人采用高介电常数纳米粒子和丙烯酸粘合剂浆料的混合物改性 BOPP 薄膜表面, 提高了 BOPP 薄膜的介电常数; 在 500 MV/m 的电场下, 改性薄膜的储能密度从 2.56 J/cm³ 增加到 3.29 J/cm³^[10]; Li 等人制备了接枝聚丙烯双向拉伸薄膜以提高 PP 薄膜的高温储能特性, 在 125 °C 下, 接枝薄膜可以将能量密度从 0.1 J/cm³ 提高到 4.5 J/cm³^[11]。诸如此类的工作虽然大幅增加了薄膜的储能密度, 但由于受到成本及工业生产的限制, 都只停留在实验室层面或小规模测试阶段, 未能大规模工业生产。因此纯聚丙烯薄膜在介质电容器的工业生产中仍是不可替代的。

因此, 就目前工业现状而言, 优化制备工艺是制备高质量薄膜的重要手段。了解薄膜在制备过程中的结构变化, 建立 PP 薄膜的晶体结构与电气性能之间的关系是指导高质量薄膜制备工艺的关键^[12]。流动诱导结晶(flow-induced crystallization, FIC)是 PP 等半结晶聚合物成膜的结晶方式。从 20 世纪末开始, 许多学者针对流动诱导结晶(例如剪切和拉伸流动)对 PP 熔体结晶行为的影响进行了研究, 其中典型的串晶结构(shish-kebab)的观测是一个重要的里程碑, 该结构是在流场下由 PP 片晶形成的高度取向结晶排列, 突显了流动条件对 PP 晶体取向和形态的影响^[13-15]。得益于流变光学测量和同步辐射 X 射线散射技术的应用, 实时观察流体中聚合物的结晶过程成为可能, 这使得研究人员能够更好地理解流动诱导结晶中的结构演变过程^[16]。近年来, 出现了许多通过控制温度和流场来诱导 PP 定向结晶的研究工作。Yang 等人研究了 PP 双段模具拉伸和单段模具拉伸工艺中的结晶结构演变和取向机理, 发现在双段拉伸工艺中模具拉伸对于取向的贡献更突出^[17]; Meng 等人使用自制的温度跳跃延伸装置和原位同步辐射小角与广角 X 射线散射研究了 PP 薄膜在 50~150 °C 温度范围内单轴拉伸的结构演变过程^[18]。Liu 等研究了 BOPP 薄膜分子链有序性对薄膜储能性能的影响, 结果表明更有序的 BOPP 分子链有助于提高分子链运动活化能, 从而抑制载流子迁移, 进而提高了 BOPP 薄膜的击穿场强和储能

密度^[19]。因此针对 PP 薄膜结晶演变过程的研究有助于更好地理解半结晶聚合物微观晶体结构和宏观电学性能之间的构效关系, 从而更好地设计优化薄膜制备工艺以获取更高性能的电容器膜。

本文通过单轴拉伸工艺制备了 4 种不同厚度的取向 PP 薄膜, 并对 PP 薄膜进行了微观结构和电学性能研究。通过比较不同结晶结构产生的电学性能差异, 以阐述单轴拉伸下 PP 薄膜微观结构对于宏观性能的影响机理, 为电容器用 PP 薄膜的生产工艺优化提供理论指导。

1 实验方法

1.1 试样制备

本文采用中国石油兰州石化公司生产的电容器用聚丙烯粒料进行薄膜的制备, 首先将 PP 粒料填入双螺旋微型混合挤出机(Xplore MC15HT)中进行熔融挤出并得到 PP 铸片, 挤出的铸片经过风刀冷却后, 立即进入单轴拉伸机(Xplore CFL65)进行拉伸得到单轴拉伸的 PP 取向薄膜。整个熔融挤出-拉伸成膜的过程是连续的。PP 粒料的混合和挤出的温度为 220 °C, 拉伸扭矩为 50 N/m。通过调节送料速度和铸片的挤出速度以调节薄膜的拉伸比, 制备出 10、20、30、40 μm 4 种不同厚度的 PP 取向膜, 此处样品命名方法为 PP-厚度(μm), 10、20、30、40 μm 的 PP 薄膜分别记为 PP-10、PP-20、PP-30 和 PP-40。

1.2 测试方法

使用 Leica MC190 HD 偏光显微镜(polarizing microscopy, POM)观测 PP 薄膜样品的表面形貌。使用德国 Bruckner 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观测样品的表面晶体形貌。使用 2 维 X 射线衍射技术(two-dimensional X-ray diffraction, 2D-XRD)表征样品的晶体类型和取向(SasLab GANESHA, 美国)。通过 TA Q5000IR 差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)分析样品的结晶行为。测试温度范围为 20~200 °C, 升温速率为 10 °C/min。

使用等温表面电位衰减(isothermal surface potential decay, ISPD)方法测量材料的电荷消散曲线, 并通过拟合得到材料的陷阱参数。采用电晕放电法选取针-板电极进行表面电荷消散实验, 针电极与平板之间的距离为 5 mm。选择直流高压电源对针电极施加+5 kV 电压, 对 PP 样品表面充电, 持续 1 min。

随后测量样品表面的电势衰减曲线,测试时间为 10^4 s,实验温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。PP薄膜的直流击穿场强(E_d)通过高压耐压测试仪测量,在室温下以 500 V/s 的速率连续向测试样品施加直流电压直到样品击穿,击穿的判断标准是漏电流达到 5 mA ,测试结果通过Weibull分布模型进行统计。通过Novocontrol Technologies宽频介电谱仪测量样品的介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan\delta$),测试频率为 $10\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$,测试电压为 1 V 。通过美国Radiant Technologies铁电分析仪测量PP薄膜的电滞回线并计算得到放电能量密度,测试激励电压为单极性三角波,激励电压频率为 50 Hz 。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

在单轴拉伸PP薄膜的制备过程中,聚丙烯可能会形成2种主要的结晶形态。第1种是在低应力条件下,片晶发生变形和扭曲,形成低取向度的片晶结晶;第2种是在高应力条件下产生的shish-kebab结构^[20]。图1为使用偏光显微镜和原子力显微镜观测得到的不同厚度单轴拉伸PP薄膜的表面形貌图,黄色箭头方向表示拉伸方向。在偏光显微镜下,单轴拉伸PP薄膜显示出沿拉伸方向的纤维状结晶,即shish-kebab结晶结构。为了更清楚地观察PP薄膜的微观形貌,使用AFM对更小尺度范围内的薄膜表面形貌进行观测。可以清晰地看出shish-kebab结晶沿着拉伸方向紧密排列,高度取向的纤维状shish结晶为折叠片晶形成了大量成核点,

使得kebab片晶能够沿着shish纤维在垂直于拉伸应力方向径向生长,这些径向生长的片晶紧密堆叠并交错在一起形成取向结晶结构。微观形貌观测结果说明熔融PP在拉伸作用下分子链迅速延伸,诱导球晶演变为沿应力方向的shish-kebab取向结晶结构,这种取向结构会对薄膜的宏观性能如机械强度、绝缘强度等产生影响。

不同厚度PP薄膜的形貌存在明显差异。由图1可知, $40\text{ }\mu\text{m}$ 的PP薄膜shish-kebab取向结构并不明显,样品沿着拉伸方向形成宽为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的扭曲片晶。随着薄膜厚度的降低,诱导出更加“细长”的shish-kebab链段。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的PP薄膜链段的横向宽度约为 500 nm ,此时纤维状的shish-kebab结构占主导地位,表现为结晶变小,链段变窄并更加密集。这是因为较低的拉伸比不足以使所有分子链拉伸定向,更多的分子链被诱导形成扭曲的片晶。当拉伸比增大时,PP分子链在从模具口挤出后迅速被拉伸并冷却,定向诱导出高取向的shish-kebab结构。这种密集而又高度取向的结晶结构增大了PP晶区和非晶区之间的界面,改善了半结晶聚合物内的电荷输运路径,优化了电场下电荷在材料内部的输运行为。

粗糙度对材料的机械性能、介电性能和绝缘性能都有着较大的影响。不同厚度的PP薄膜不仅结晶形貌存在差异,其表面粗糙度也有较大差异。表1对不同厚度PP薄膜的AFM形貌图进行均方根粗糙度(R_q)和平均粗糙度(R_a)统计。结果显示随着厚度的降低,PP薄膜的表面粗糙度均降低,取向薄膜的表面变得更加光滑。更光滑的表面有助于改善PP

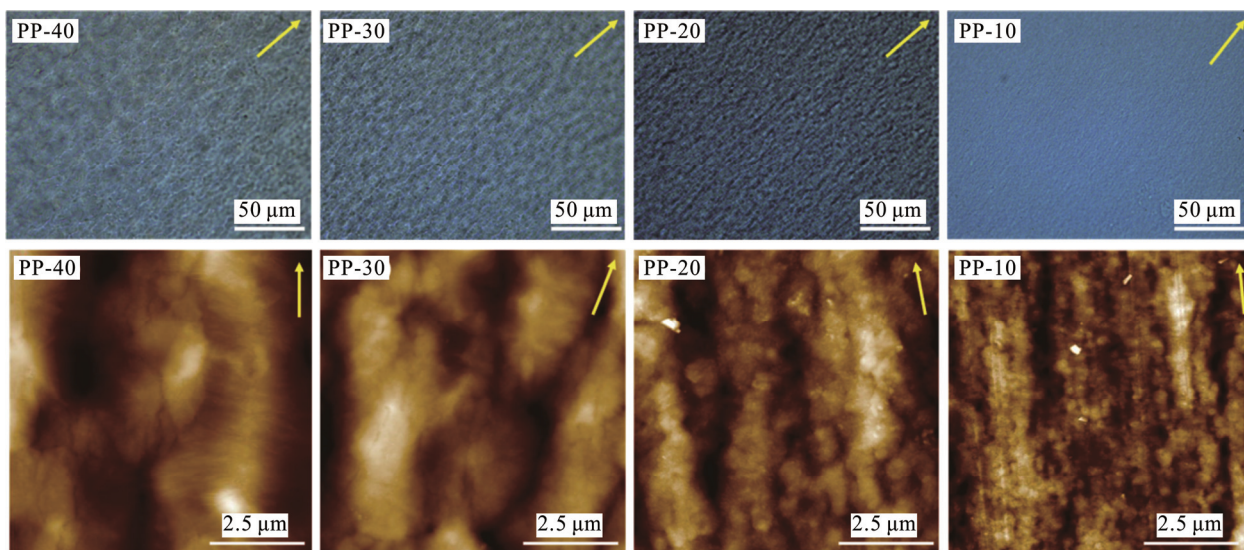


图1 PP薄膜的POM和AFM形貌图

Fig.1 POM and AFM morphology of PP films

表 1 PP 薄膜的表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of PP film

试样	平均粗糙度 R_a/nm	均方根粗糙度 R_q/nm
PP-40	45.7	56.1
PP-30	38.0	46.9
PP-20	25.2	31.8
PP-10	12.7	16.2

薄膜表面缺陷, 在电场下可以改善其表面电荷分布以达到减少表面电荷集聚的作用, 这有助于提升材料的绝缘性能。

2.2 结晶特性

半结晶聚合物的结晶结构是影响其性能的根本原因, 2D-XRD 能够捕获整个平面范围内的完整德拜环信息, 适合于表征各向异性材料的不同取向^[21]。图 2 为不同厚度 PP 薄膜的 2D-XRD 衍射图, 各角度的衍射环均表现出明显的取向行为, 且取向度随着厚度的降低而增大。例如 40 μm 的 PP 薄膜在 $2\theta=14.0^\circ$ 和 21.2° (θ 为衍射角, 对应于 $\alpha(110)$ 和 $\alpha(131)$ 晶面) 处出现了完整的德拜衍射环, 随着厚度的降低, 该处衍射环转变为锐利且集中的弧线, 当厚度为 10 μm 时, 衍射环高度集中且对称。这一观察结果证实取向薄膜沿拉伸方向表现出明显的取向结晶行为, 与原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观察到的 shish-kebab 晶体结构一致。

图 3 为 PP 薄膜的 XRD 曲线, 用来观测样品的具体结晶类型。在不同厚度下, 在 $2\theta=14^\circ$ 、 16.8° 、 18.6° 、 21.2° 、 21.8° 时均出现衍射峰, 对应于 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(040)$ 、 $\alpha(130)$ 、 $\alpha(131)$ 和 $\alpha(111)$ 晶面, 这说明 PP 薄膜形成了稳定的 α 结晶。值得注意的是 40 μm 的 PP 薄膜样品在 $2\theta=16.1^\circ$ (对应于 $\beta(300)$ 晶面) 处出现衍射峰, 并且随着薄膜厚度的降低, $2\theta=16.1^\circ$ 处的衍射峰在曲线内的相对强度逐渐降低直至消失。说明随着拉伸比的增加, 高取向度的结晶结构使聚丙烯分子链排列更加有序, 从而促进了更加稳定的 α 晶结构形成。

图 4 通过 DSC 测试得到 PP 薄膜的结晶曲线和熔融曲线, 用来进一步说明薄膜的结晶特性。结果表明, 不同厚度的 PP 薄膜的结晶温度 T_c 和熔融温度 T_m 保持一致, 分别在 120 $^\circ\text{C}$ 和 166 $^\circ\text{C}$ 左右, 且仅有一个来源于 α 晶型的主峰。这说明在经过拉伸后结晶形貌的改变并不影响材料晶体类型的变化, 均形成了稳定的结晶结构。

通过对 DSC 曲线的熔融峰和结晶峰进行积分,

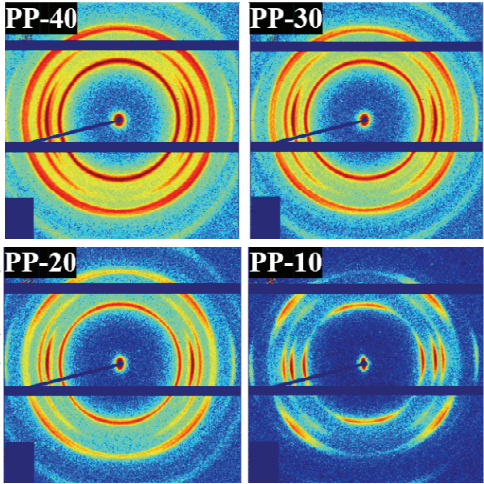


图 2 PP 薄膜的 2D-XRD 衍射图

Fig.2 2D-XRD diffraction pattern of PP films

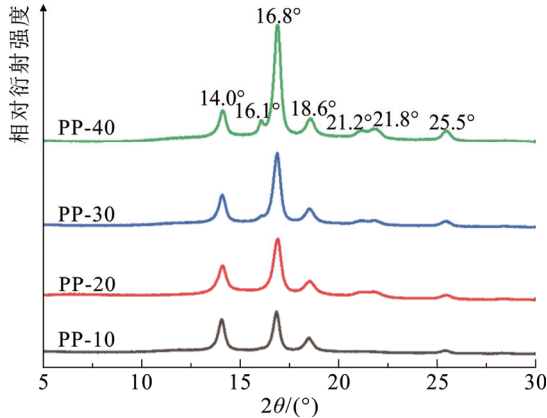


图 3 PP 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD curves of PP films

采用式(1)计算得到 PP 薄膜的结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \tag{1}$$

式中: ΔH_m 为样品的熔融焓, 由 DSC 曲线积分得到; $\Delta H_{m100\%}$ 为样品 100% 结晶的理论熔融焓; X_c 为结晶度, 计算结果见表 2。结果表明不同厚度 PP 薄膜样品的结晶度无明显差异, 均在 48% 左右。这说明结晶取向度的改变并不影响材料结晶度的变化, 更高取向的 shish-kebab 结晶只影响了半结晶聚合物的结晶形态, 并不会扩大其内部的结晶区域。

2.3 陷阱特性

等温表面电位衰减法是一种用于测量绝缘材料表面陷阱参数的技术。该方法通过分析材料在电晕充电后表面电位随时间的衰减来确定陷阱的特性^[22-24]。在测量得到表面电位随时间衰减的归一化

曲线 $\varphi_s(t)$ 后, 通过双指数函数模拟耗散曲线:

$$\varphi_s(t) = a_1 \exp(-b_1 t) + a_2 \exp(-b_2 t) \tag{2}$$

式中: t 为时间; a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 为拟合双指数函数的参数。材料陷阱密度 $N(E_T)$ 和陷阱能级 E_T 的计算式分别为:

$$N(E_T) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r t}{q_e f_0 k_B T \delta L} \frac{d\varphi(t)}{dt} \tag{3}$$

$$E_T = k_B T \ln(\gamma_{ATE} t) \tag{4}$$

式中: ε_0 是真空介电常数; ε_r 是样品的相对介电常数; q_e 是单位电荷; k_B 是玻耳兹曼常数; T 是开尔文温度; δ 对应于平坦表面上电荷分布的宽度; L 是样品的厚度; f_0 是电子/空穴陷阱占据的初始状态, 在此处假设为 1; γ_{ATE} 是被捕获电子的逃逸尝试频率。通过确定陷阱能级和陷阱密度, 可以对各种材料的陷阱特性进行表征。

本文基于 ISPD 实验, 获得了不同厚度 PP 取向薄膜的归一化表面电荷消散曲线, 并通过以上函数计算得到 PP 薄膜的陷阱参数特性, 结果见图 5。材料内部的陷阱通常被分为深陷阱和浅陷阱 2 种类型, 不同的陷阱特性可以解释不同的表面电位衰减机制: 浅陷阱通常位于 PP 的非晶区域或晶体缺陷处, 具有较低的能量势垒, 即更容易捕获和释放电荷载流子, 从而加速电荷消散的速度; 深陷阱可能与 PP 的化学结构缺陷、杂质或添加剂有关, 具有较高的势垒, 可以限制载流子的迁移, 减缓电荷的消散。对于 PP 薄膜, 其内部陷阱主要以深陷阱为主, 随着薄膜厚度的变化, PP 深陷阱能级和密度没有明显的变化规律, 深陷阱能级分布在 1.0 eV 处, 陷阱密度约为 $8 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。对陷阱分布函数进行分峰处理得到样品的浅陷阱能级参数如图 5 中虚线部分所示, PP 薄膜的浅陷阱能级均分布在 0.88 eV 左右, 随着薄膜厚度的减少, 浅陷阱能级密度增大, PP-10 的浅陷阱密度达到了 $6.05 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 PP-40 的浅陷阱密度仅为 $2.60 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在拉伸过程中, 结晶结构的差异导致了陷阱参数的不同, 更薄的 PP 薄膜有着更高的结晶取向度, 形成了细长且紧密的 shish-kebab 链结晶, 这种结晶结构增大了 PP 晶区和非晶区之间的界面, 诱导形成了更多的浅陷阱。更高的浅陷阱密度能够促进表面电荷的耗散, 使得电荷在材料表面不易集聚。

2.4 击穿特性

击穿特性是薄膜电容器材料最重要的电学特

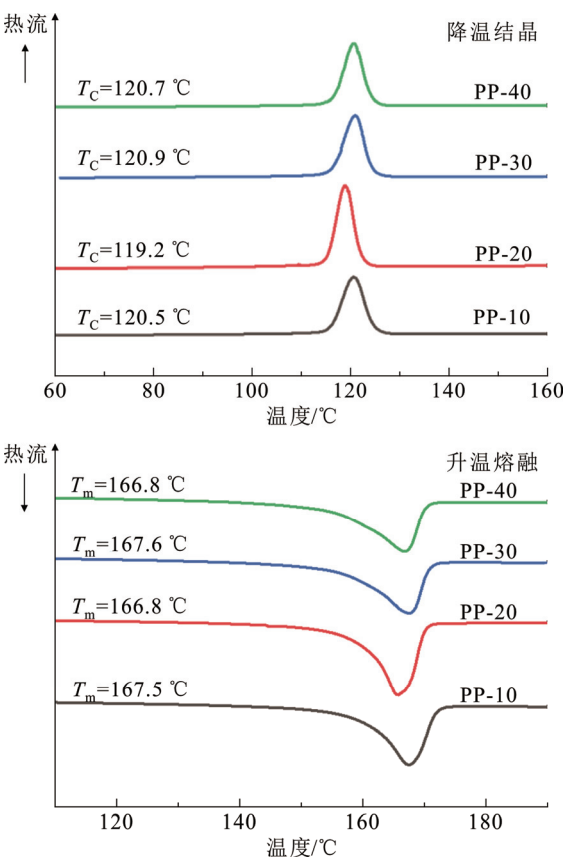


图 4 PP 薄膜的结晶曲线和熔融曲线

Fig.4 Crystallization and melting curves of PP films

表 2 PP 薄膜的结晶参数

Table 2 Crystalline parameters of PP films

试样	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$	结晶度 $X_c/\%$
PP-40	166.8	120.7	48.69
PP-30	167.6	120.9	47.81
PP-20	166.8	119.2	48.29
PP-10	167.5	120.5	47.56

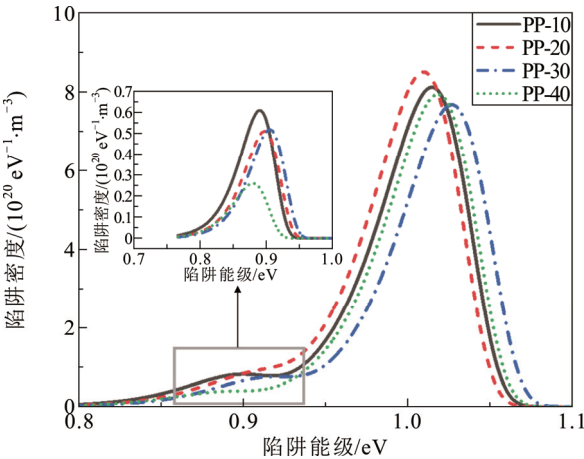


图 5 PP 薄膜的陷阱参数

Fig.5 Trap parameters of PP films

性之一, 决定了材料的绝缘强度、使用寿命和储能密度。使用 Weibull 分布函数来分析 PP 薄膜的击穿概率:

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^\beta\right] \quad (5)$$

式中: $P(E)$ 是材料的累积击穿概率; E 是击穿强度的测试值; E_0 是尺度参数, 表示累积击穿概率为 63.2% 时的特征击穿强度; β 是形状参数, 表示实验结果的分散性。

不同厚度 PP 薄膜的直流击穿场强分布如图 6 所示, 随着薄膜厚度的减小, 材料的击穿场强增大, PP-10 的特征击穿场强为 554.27 kV/mm, 相较于 PP-40 的特征击穿场强 (470.16 kV/mm) 提高了 17.89%。薄膜比厚膜击穿场强更高这一实验现象是由多种因素协同造成的。由于固体材料内部存在缺陷, 这些缺陷在电场作用下可能导致局部的电场集中, 进而引发击穿。对于薄膜材料, 其厚度越厚, 内部缺陷就越多, 因此通常厚膜比薄膜击穿场强低。此外, 由表 1 可知, 更厚的薄膜表面粗糙度更高, 此时粗糙的表面使得薄膜表面的电场分布均匀度降低, 导致局部电场强度的增加, 进而在这些局部区域更容易发生击穿。更薄的薄膜浅陷阱密度更高, 更多的浅陷阱促进了表面电荷的耗散, 改善了表面电荷的分布, 从而提高了材料的击穿场强。同时, 薄膜中高规整度的 shish-kebab 结晶增加了材料晶区和非晶区之间的界面, 这会限制电荷载流子的迁移, 从而减少材料内部的电荷积累和电场集中, 以达到提高击穿强度的效果。

2.5 介电特性

介电特性也是影响电容器的储能密度的重要参数。图 7 为不同厚度 PP 薄膜的相对介电常数和介质损耗因数的频率相应特性图谱。由于 PP 是一种以电子极化为主的非极性材料, 因此其介电常数的频率稳定性较好, 在 $10 \sim 10^5$ Hz 范围内各样品的相对介电常数基本不变。不同厚度的样品之间的相对介电常数差异较小, 均在 2.2~2.26 之间, 表明不同取向度样品的结晶形貌并不会影响其极化过程。

同时, 各 PP 薄膜也保持了低介电损耗, 在 $10 \sim 10^5$ Hz 范围内基本低于 10^{-3} , 表明各样品的介电性能稳定, 没有明显的缺陷和杂质。本文注意到在高频区域材料的介质损耗因数有上升趋势, 这可能与 PP 晶区和非晶区之间的界面引起的界面极化有

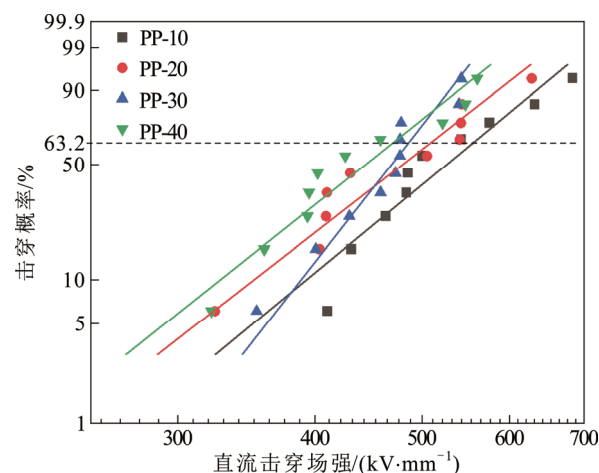


图 6 PP 薄膜的直流击穿场强的 Weibull 分布图

Fig.6 Weibull distribution of DC breakdown strength of PP films

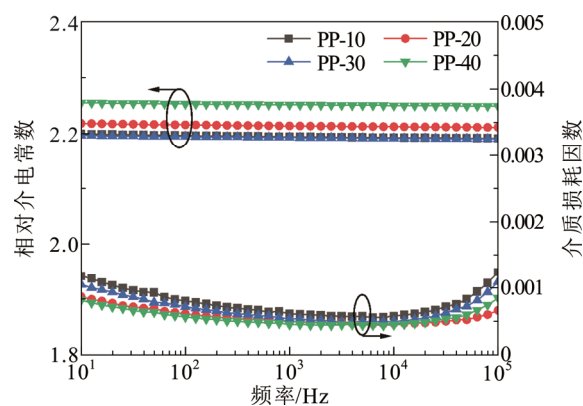


图 7 PP 薄膜的相对介电常数和介质损耗因数

Fig.7 Relative dielectric constant and dielectric loss of PP films

关。结果表明, 本文所用单轴拉伸法制备的 PP 薄膜均有着稳定的介电特性。

2.6 储能特性

不同厚度 PP 薄膜的放电能量密度随电场强度变化如图 8 所示, 随着电场强度的增加, 材料的放电能量密度增大。PP-10 的放电能量密度在 550 kV/mm 电场强度下达到了 3.28 J/cm^3 。由于 Radiant Technologies 铁电分析仪测试系统的最高限制电压为 10 kV, 除 PP-10 样品外其他样品因测试系统量程限制, 未能测到其最高电场强度下的放电能量密度。

对比相同电场强度下 PP 的放电能量密度可以发现, 在相同电场强度下, 厚膜的放电能量密度更高。例如在 250 kV/mm 电场强度下 PP-40 的放电能量密度最大, 为 0.90 J/cm^3 , 相较于 PP-10 在此电场

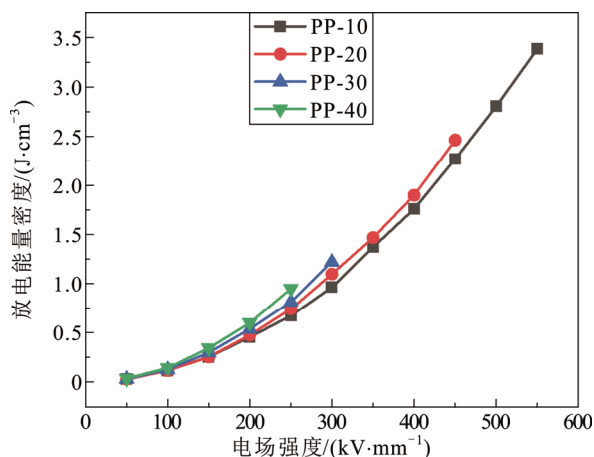


图8 PP薄膜的放电能量密度

Fig.8 Discharge energy density of PP films

强度下的放电能量密度(0.65 J/cm^3)提高了 38.46%。对于这种现象的原因推测如下: 首先, 随着薄膜厚度的降低, PP 晶区的分子链变得更加紧密有序, 这抑制了载流子沿着电场方向的迁移作用, 更高的分子链有序性可能会限制分子链的运动, 进而降低分子链的极化响应; 同时, 由于高取向度 shish-kebab 结晶结构的存在, 使得载流子运动过程中可能需要通过更长的传输通道, 进而降低材料的放电能量密度。因此, 在制备取向 PP 薄膜过程中, 需要综合调控材料的结晶结构, 使其在不牺牲绝缘强度的同时达到更高的放电能量密度。

3 结论

1) 不同厚度薄膜的结晶结构因拉伸比不同而产生明显差异。PP 薄膜在拉伸应力下会诱导产生沿着应力方向的 shish-kebab 取向结晶结构, 随着拉伸比增大, 材料结晶取向度增高。高取向的 shish-kebab 结构为 PP 片晶提供了更多结晶成核点, 产生了更小尺寸、紧密连接的结晶结构。

2) 高拉伸比制备的高取向薄膜有助于材料击穿场强的提高。高取向度的结晶结构增大了 PP 晶区与非晶区之间的界面, 优化了材料的陷阱分布, 改善了材料的表面电荷分布, 从而促进了表面电荷的耗散, 提升了材料的击穿场强。同时在相同电场强度下更高取向的 PP 薄膜放电能量密度略有降低, 这可能是由于高取向的有序结晶限制了分子链的运动, 从而降低了极化响应。

本研究工作表明 PP 薄膜的结晶结构对于电学性能有着重要影响。需要结合应用场景调整工艺参

数, 调控薄膜结晶形态以制备适应特定工况下的电容器薄膜。更多对于结晶结构的演化规律的研究有助于建立聚合物结构和性能之间的构效关系, 以指导高质量器件的研发和生产。

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, 2024, 45(1): 1-14.
- [2] 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 methods of polypropylene material selection for HVDC capacitors in converter valves[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2354-2362.
- [3] WANG T Y, MAO J, ZHANG B Y, et al. Polymeric insulating materials characteristics for high-voltage applications[J]. Nature Reviews Electrical Engineering, 2024, 1(8): 516-528.
- [4] FENG Q K, ZHONG S L, PEI J Y, et al. Recent progress and future prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3): 3820-3878.
- [5] 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.
- [6] 邢照亮, 杜潇丹, 杜伯学, 等. 微观结构及拉伸倍率对电容器聚丙烯薄膜介电性能的影响[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2344-2353.
XING Zhaoliang, DU Xiaodan, DU Boxue, et al. Effect of micro-structure and stretching ratio on dielectric properties of polypropylene films for capacitors[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2344-2353.
- [7] 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.
- [8] 查俊伟, 郑明胜, 党智敏. 铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J]. 高电压技术, 2017, 43(7): 2194-2203.
ZHA Junwei, ZHENG Mingsheng, DANG Zhimin. Research progress of ferroelectric polymer-based composites with high energy density[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2194-2203.
- [9] 程璐, 刘宏博, 刘标, 等. 三元复合聚丙烯电介质材料性能调控研究进展[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2332-2343.
CHENG Lu, LIU Hongbo, LIU Biao, et al. Recent research improvements in ternary polypropylene dielectric materials[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2332-2343.
- [10] 平江波, 冯启琨, 郑明胜, 等. 表面改性聚丙烯薄膜的制备与介电/储能特性研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(5): 49-55.
PING Jiangbo, FENG Qikun, ZHENG Mingsheng, et al. Preparation and dielectric/energy storage characteristics of surface modified polypropylene film[J]. Insulating Materials, 2022, 55(5): 49-55.
- [11] LI J L, WANG S J, ZHU Y J, et al. Biaxially oriented films of grafted-polypropylene with giant energy density and high efficiency at

- 125 °C[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(20): 10659-10668.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] SOMANI R H, YANG L, HSIAO B S. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2006, 47(15): 5657-5668.
- [15] 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.
- [16] AN H, GUO J, GAO J W, et al. Structural evolution of biaxially oriented polypropylene films upon asynchronous stretching[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62(17): 3947-3958.
- [17] WU P P, YANG Q, ZHAO Z G, et al. Structure evolution and orientation mechanism of isotactic polypropylene during the two-stage solid die drawing process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(32): 46581.
- [18] CHEN X W, LÜ F, SU F M, et al. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: an insitu synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. Polymer, 2017, 118: 12-21.
- [19] 周一涵, 李志元, 程璐, 等. 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[J]. 高电压技术, 2024, 50(12): 5415-5423.
ZHOU Yihan, LI Zhiyuan, CHENG Lu, et al. Regulation of molecular chain order of biaxially oriented polypropylene films and its effect on energy storage characteristics[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(12): 5415-5423.
- [20] ZHOU Y G, TURNG L S, SHEN C Y. Morphological evolution and orientation development of stretched iPP films: influence of draw ratio[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(11): 1223-1234.
- [21] 杨传铮, 汪保国, 张 建. 二维 X 射线衍射及其应用研究进展[J]. 物理学进展, 2007, 27(1): 69-91.
YANG Chuanzheng, WANG Baoguo, ZHANG Jian. Progress in research of two-dimensional X-ray diffraction and its applications[J]. Progress in Physics, 2007, 27(1): 69-91.
- [22] WANG T Y, LI X F, ZHANG B Y, et al. Basic reason for the accumulation of charge on the surface of polymer dielectrics[J]. Science China Materials, 2022, 65(10): 2884-2888.
- [23] 许旭日, 高 宇, 李 敬, 等. 基于等温表面电位衰减法预测不同厚度的聚乙烯纳米复合材料直流击穿场强[J]. 高电压技术, 2022, 48(7): 2864-2872.
XU Xuri, GAO Yu, LI Jing, et al. Prediction of thickness-dependent DC breakdown strength of polyethylene nanocomposite estimated with surface potential decay measurement[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2864-2872.
- [24] WANG T Y, LIU S M, LI X F, et al. Wide bandgap nanocoatings for polymer dielectric with outstanding electrical strength[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(35): 2201824.



WANG Xinjie
Ph.D. candidate



DANG Zhimin
Ph.D., Professor
Corresponding author

王昕劼
1999—, 男, 博士生
主要从事聚丙烯介质薄膜性能研究工作
E-mail: wxj21@mails.tsinghua.edu.cn

党智敏(通信作者)
1969—, 男, 博士, 教授, 博导
主要从事先进能源电工材料与器件研究
E-mail: dangzm@tsinghua.edu.cn

收稿日期 2024-10-15 修回日期 2025-01-26 编辑 程子丰