

电容器薄膜专用聚丙烯树脂结晶结构及性能研究

付超¹, 包金波², 石祥³, 刘威², 米云阳¹

(1. 湖北汽车工业学院, 湖北 十堰 442002; 2. 湖北龙辰科技股份有限公司, 湖北 黄冈 438000;
3. 深圳技术大学, 广东 深圳 518000)

摘要: 薄膜电容器用双向拉伸聚丙烯薄膜的性能与树脂原料的结晶结构密切相关。选取6种国内外薄膜电容器专用聚丙烯树脂, 经热压制备薄片样品后, 采用广角X射线衍射法、小角X射线散射法和差示扫描量热法表征其晶型、结晶度、片晶与非晶层厚度、熔融及结晶温度, 并测试拉伸性能。结果表明: 进口4种树脂均出现了 β 相晶体, 其中HPT牌号的 β 相晶体含量达25.7%, 且结晶度最高、片晶厚度最大, HC330BF的结晶温度最高且结晶度较高, 这两种牌号的进口树脂具有较强的结晶能力, 适合于电容器薄膜的生产。SF263树脂的结晶度明显低于其他牌号, 且拉伸强度和断裂伸长率不高, 不适合电容器薄膜的生产。两种国产树脂未出现 β 相晶体, FC03的结晶度高于FC03R, 且非晶区尺寸低于FC03R, 主要原因是FC03R的等规度低于FC03, 二者分子量及其分布的差异也对结晶度和结晶尺寸产生影响。国产两种牌号的树脂的拉伸强度和断裂伸长率均高于进口树脂。

关键词: 电容器薄膜; 聚丙烯树脂; 结晶结构; 结晶行为; 晶型

Study on Crystalline Structure and Properties of Polypropylene Resin for Capacitor Film

FU Chao¹, BAO Jinbo², SHI Xiang³, LIU Wei², MI Yunyang¹

(1. Hubei University of Automotive Technology, Hubei Shiyan 442002, China;

2. Hubei Longchen Technical Joint-Stock Co., Ltd., Hubei Huanggang 438000, China;

3. Shenzhen Technology University, Guangdong Shenzhen 518000, China)

Abstract: The performance of biaxially oriented polypropylene film for capacitor applications is closely related to the crystalline structure of the resin. Six types of polypropylene resins specifically designed for film capacitors, sourced from both domestic and international manufacturers, are selected. Sheet samples are prepared by hot compression molding. The crystal form, degree of crystallinity, crystalline and amorphous layer thicknesses, melting temperature, and crystallization temperature are characterized by wide-angle X-ray diffraction (WAXD), small-angle X-ray scattering (SAXS) and differential scanning calorimetry (DSC). In addition, the tensile properties of the samples are measured. The results show that four imported resins exhibit β -phase crystals. HPT has the highest β -phase content up to 25.7%, along with the highest crystallinity and the largest lamellar thickness. HC330BF possesses the highest crystallization temperature and relatively high crystallinity. HPT and HC 330BF show rather high crystallization ability and can be applied in capacitor film production. While, SF263 shows significantly lower crystallinity, tensile strength and break elongation than other types, which is not recommended for the production of capacitor film. Neither FC03 nor FC03R resins contain β -phase crystals. FC03 shows higher crystallinity and smaller amorphous region than FC03R, which is attributed to the low isotacticity. Moreover, the molecular weight and molecular weight distribution of FC03 and FC03R also influence crystallinity and crystal size. The domestic FC03 and FC03R resins exhibit higher tensile strength and elongation at break than the imported ones.

Keywords: capacitor film; polypropylene resin; crystalline structure; crystallization behavior; β -phase

收稿日期: 2026-06-26; 修回日期: 2026-08-03

基金项目: 湖北省重点实验室开放基金(ZDK22024B09)。

Project Supported by the Open Fund of Hubei Key Laboratory(ZDK22024B09)。

0 引言

与电解电容器等其他种类电容器相比,薄膜电容器具有高耐压、自愈功能、无极性、高频特性优异、寿命长等特点,逐步取代了铝电解电容器^[1]。随着新能源汽车、风力发电、光伏发电等新能源领域对薄膜电容器的需求激增,为薄膜电容器的发展创造了巨大空间。双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜相较于其他电介质材料,具有介电强度高、介电损耗低、介电常数稳定、力学性能好、原料成本低、薄膜厚度低且均匀性好等优势^[2]。BOPP 电容器薄膜的主要原料是电工级超洁净聚丙烯树脂,但由于对灰分含量、等规度的要求苛刻,我国电容器用聚丙烯树脂长期依赖进口,北欧化工、大韩油化等国际巨头凭借专利技术垄断高端市场。近年来,国内各石化企业加大对电容器薄膜专用聚丙烯树脂的研发投入,目前国产 PPH-FC03 系列和 HP30CF 牌号的电容器薄膜专用聚丙烯树脂与进口产品在成膜工艺稳定性和电容器薄膜的综合性能上仍存在差距^[3-5]。

树脂原料的结晶结构和结晶行为对 BOPP 薄膜的电学性能产生较大影响,聚丙烯作为一种半结晶聚合物,存在结晶区、无定形区以及结晶区与无定形区之间的界面区,晶区内分子排列规整且紧密,而在非晶区以及晶区与非晶区之间的界面区域,分子排列杂乱且松散。分子杂乱松散地排布会破坏晶区中周期性排列原子所形成的周期性势场,进而影响能级分布,并最终改变载流子的输运特性,晶区与非晶区尺寸和分布特征会影响电学性能。调控结晶结构是提高 BOPP 薄膜电学性能的有效手段,主要包括:构建 β 相晶体^[6]、降低结晶尺寸^[7],从而抑制电场畸变;提高结晶度^[8]来降低电子的平均自由路径;降低非晶区和界面区在结晶结构中的分布^[9]以建立载流子的深陷阱等。在双向拉伸工艺过程中挤出铸片的结晶结构发生片晶的滑移、晶体的破碎与重排、重结晶以及取向互穿网络的形成。分子链的活动性、解缠结、链间有序排列均是应变诱导结晶过程中复杂且关键的影响因素^[10]。因此研究聚丙烯原料树脂的结晶结构对于优化 BOPP 薄膜的生产工艺和提升薄膜性能具有重要意义。

本文通过对 6 种国内外电容器薄膜专用聚丙烯树脂的结晶结构和结晶行为进行深入研究,结晶结构包括:晶型、结晶度、晶区尺寸、非晶区尺寸等,结晶行为包括:熔点、结晶温度、结晶焓等,并对 6 种聚丙烯原料进行了力学性能测试,评估了国内

外聚丙烯树脂的结晶结构和结晶行为差异,以及用于加工高性能电容器薄膜的适应度,本研究对电容器薄膜专用聚丙烯树脂的国产化替代和规模化应用起到一定的指导作用。

1 实验部分

1.1 实验原料及样品制备

电容器薄膜专用聚丙烯树脂原料共 6 种,牌号分别为 SF263(新加坡 TPC)、FC03(中原石化、金属化膜专用)、FC03R(中原石化、粗化膜专用)、HC330BF(北欧化工)、HPT(大韩油化)、F144H(日本普瑞曼)。由于热压方法制备的样品能反应原料自身的结晶行为和结晶能力,因此采用热压成型的方法来制备测试样品。将上述 6 种原料用热压机在 200℃、10 MPa 的条件下热压 3 min 后,在室温下缓慢降温,获得厚度约 0.2~0.4 mm 的薄片。

1.2 测试方法

1.2.1 差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)

采用美国 TA 公司 Q20 型差示扫描量热仪对上述样品进行熔融结晶行为测试。测试程序:以 10℃/min 从 30℃升温到 200℃,获得一次升温曲线;恒温 5 min 消除热历史,以 10℃/min 降温到 30℃,得到结晶曲线;随后再以 10℃/min 再次从 30℃升温到 200℃,得到二次升温曲线。根据一次升温曲线得到熔融峰温度,熔融峰进行积分得到熔融焓,结晶度计算公式为

$$\chi_{c,DSC} = \frac{\Delta H_m}{K_\alpha \Delta H_{m,0}^\alpha + K_\beta \Delta H_{m,0}^\beta} \times 100\%$$

式中: $\chi_{c,DSC}$ 为样品的结晶度; ΔH_m 为样品的熔融焓; $\Delta H_{m,0}^\alpha$ 为聚丙烯 α 晶体 100% 结晶时的熔融焓,取值为 209 J/g; $\Delta H_{m,0}^\beta$ 为聚丙烯 β 晶体 100% 结晶时的熔融焓,取值为 205 J/g^[11]; K_α 和 K_β 分别为样品中 α 晶体和 β 晶体的百分比。

1.2.2 广角 X 射线衍射法(wide-angle X-ray diffraction, WAXD)和小角 X 射线散射法(small-angle X-ray scattering, SAXS)

SAXS/WAXD 联用实验在上海同步辐射光源(SSRF)BL10U1 线站的微聚焦小角散射实验站完成。采用 X 射线能量为 10 keV(对应波长约 0.124 nm),样品处光子通量可达 10^{11} phs/s,聚焦光斑尺寸为 $7.6 \times 4.3 \mu\text{m}^2$ 。分别以二氧化铈(CeO_2)和山嵛酸银(AgBH)为标准样品,标定得到 SAXS 与 WAXS 模式下的样品-探测器距离(SDD)分别为 44.75 mm 和

234.5 mm。SAXS、WAXS 信号分别采用 Pilatus 2M 与 Pilatus 900 K 探测器采集,所有薄片样品的 X 射线曝光测试时间均设置为 5 s。

对采集得到的二维散射图谱,首先扣除背景与空气散射的贡献,再通过基于 pyFAI 程序库自主编写的 Python 脚本完成径向与方位角积分,最终获得一维散射曲线。通过将二维图案沿散射角 2θ 进行径向积分得到一维(1D)WAXD 曲线,通过分峰拟合和峰面积积分获得各结晶峰和无定形散射峰的面积,样品的相对结晶度 $\chi_{c,WAXD}$ 计算公式为

$$\chi_{c,WAXD} = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a}$$

式中: A_c 为结晶相的衍射峰面积; A_a 为无定形相的散射峰面积。

K_β 计算公式为

$$K_\beta = \frac{\sum A_\beta}{\sum A_\alpha + \sum A_\beta}$$

式中, A_α 和 A_β 分别为 α 和 β 晶体各衍射峰面积。

半结晶高分子材料可看作是两相层状结构,其内部片晶层厚度(d_c)、非晶层厚度(d_a)、片晶层之间的平均距离(长周期, d_{ac})可通过一维电子云密度相关函数 $K(z)$ 来计算^[12],公式为

$$K(z) = \frac{\int_0^\infty I(q) \cos(qz) dq}{\int_0^\infty I(q) dq}$$

式中: z 为垂直于片晶堆叠方向的距离; $I(q)$ 是散射强度; q 为散射矢量。 d_{ac} 取 $K(z)$ 第一个极大值在 z 轴上的坐标值。若 $X_c > 0.5$, d_a 取 $K(z)$ 的斜直线与第一个极小值水平线的交点在 z 轴上的坐标值 d_1 ; 若 $X_c < 0.5$, $X_c < 0.5$, d_c 取 d_1 。 $d_a + d_c = d_{ac}$ 。

1.2.3 力学性能测试

将上述压制的薄片裁剪成 GB/T 1040.3—2006 中的 5 型样条(标距 25 mm、宽度 6 mm),采用 CMT5205 型万能试验机测试样品的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为 50 mm/min,每个样品重复测试 5 个样条,取五次结果的平均值作为测试结果。

2 结果与分析

2.1 晶型结构分析

在双向拉伸聚丙烯薄膜的生产工艺过程中,经过挤出铸片后聚丙烯主要以 α 相结晶,同时会出现少量的 β 相晶体。薄片经过双向拉伸后, β 相晶体会完全转变为 α 相晶体,由于 β 相晶体分子链的堆积密度低于 α 相晶体,会在薄膜表面形成由于晶型

转变所形成的“陨石坑”,从而影响 BOPP 薄膜的表面粗糙度和金属化工艺^[13]。由于拉伸取向过程中会发生晶区的破坏和重结晶,因此挤出铸片的薄片 β 相晶体的含量对后续的拉伸工艺过程产生很大的影响。图 1 为不同牌号聚丙烯薄片的 2D-WAXD 图案,衍射角为 13.0° 、 18.6° 、 19.6° 的衍射环分别对应聚丙烯 β 晶体的 (110)、(201)、(210) 晶面,衍射角为 13.6° 、 15.0° 、 17.1° 、 17.7° 、 20.5° 、 23.2° 的衍射环分别对应聚丙烯 α 晶体的 (040)、(130)、(111)、(041)、(060)、(220) 晶面^[14]。从图中可以看出所有样品均出现了明显的归属于 α 相 (040)、(130)、(111)、(041) 的衍射环, HPT 样品的图案出现了明显的归属于 β 相 (110) 晶面衍射环,说明 HPT 薄片中存在一定量的 β 相晶体。

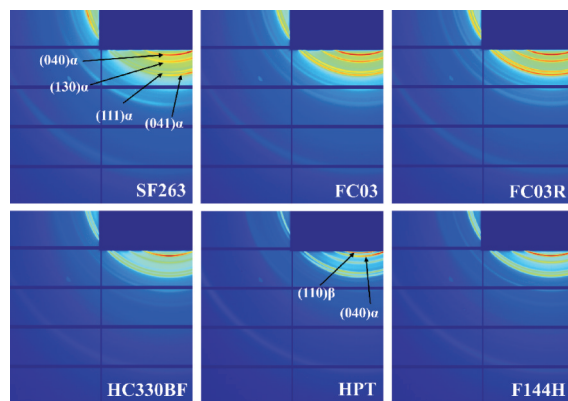


图1 不同牌号聚丙烯薄片的 2D-WAXD 图案
Fig. 1 2D-WAXD patterns of polypropylene sheets of different grades

将 2D-WAXD 图案沿散射角 2θ 进行径向积分得到 1D-WAXD 曲线,如图 2 所示。国产 FC03 和 FC03R 薄片未出现 β 晶体衍射峰,进口 SF263、HC330BF、HPT 和 F144H 薄片均出现了 β 晶体衍射峰,其中 HPT 薄片的 β 晶体衍射峰强度最高。根据 1D-WAXD 曲线计算得到的 K_α 、 K_β 、 $\chi_{c,WAXD}$,见表 1。从表 1 计算结果可以看出,经过 200°C 熔融热压后缓慢冷却结晶,聚丙烯薄片能够获得较高的结晶度,且进口 4 种牌号聚丙烯薄片能够出现一定含量的 β 晶体,其中 HPT 的 β 晶体含量最高为 25.7%,且结晶度最高。 β 相晶体通常在特定的结晶条件下与 α 相晶体同时获得,这些特定条件包括:剪切或应力场^[15]、温度梯度^[16]以及添加 β 相成核剂^[17]。对于本研究来说,6 种树脂均在相同的条件下熔融和结晶,结晶过程中无应力作用或温度梯度。因此,推测进口样品中添加了 β 相成核剂。在相同的结晶条件下,分子链结构对结晶晶型有很大

的影响,等规度越高越易以 β 相结晶^[18-19],可能HPT具有较高的等规度。进口电容器专用聚丙烯树脂中出现 β 相晶体的原因需进一步通过分析树脂的分子链结构和添加剂组分来确定。

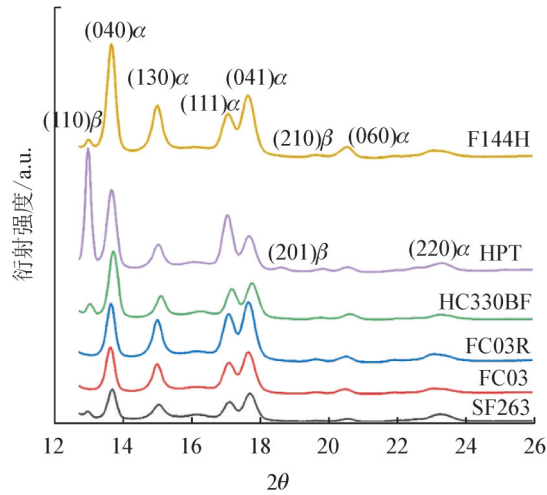


图2 不同牌号聚丙烯薄片的1D-WAXD曲线
Fig. 2 1D-WAXD curves of polypropylene sheets of different grades

表1 聚丙烯薄片的结晶度($\chi_{c,WAXD}$)以及 α 晶体和 β 晶体的百分比

Table 1 Crystallinity ($\chi_{c,WAXD}$) and the percentages of α and β crystals of polypropylene sheets of different grades			
牌号	$K_{\alpha}/\%$	$K_{\beta}/\%$	$\chi_{c,WAXD}/\%$
SF263	94.7	5.3	62.0
FC03	100	0	81.8
FC03R	100	0	75.1
HC 330BF	92.4	7.6	87.1
HPT	74.3	25.7	88.8
F144H	95.6	4.4	83.0

2.2 结晶尺寸分析

图3为不同牌号聚丙烯薄片的2D-SAXS图案。从图中可以看出国产FC03、FC03R和进口

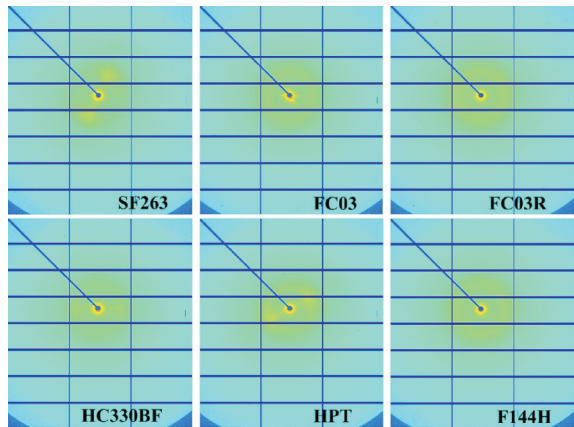
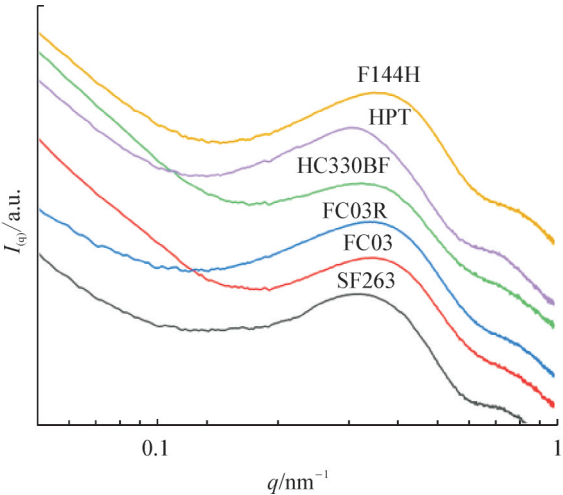


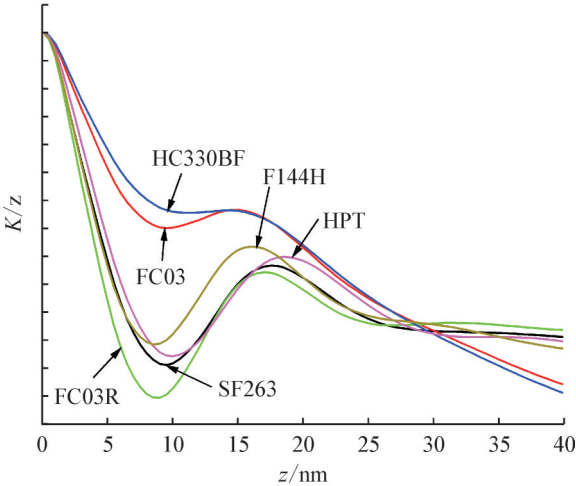
图3 不同牌号聚丙烯薄片的2D-SAXS图案
Fig. 3 2D-SAXS patterns of polypropylene sheets of different grades

F144H呈现各方向均匀分布的散射环,说明其片晶分布是各向同性的。进口SF263、HC330BF、HPT的散射环稍微变为椭圆形,这3种样品的2D-WAXD图案(图1)中部分衍射环退化为较大的圆弧,说明进口SF263、HC330BF、HPT的片晶发生了轻微的取向。部分样品的片晶轻微取向是由于高分子熔体在压力作用下发生了分子链的取向,这可能跟不同高分子的分子链活动性有关,分子链活动性高的更容易发生解取向,不利于取向结构的固定,因此推测各种牌号的聚丙烯薄片出现取向程度的轻微差异,主要原因可能是分子量的差异。

由2D-SAXS图案径向积分后得到1D-SAXS曲线,见图4(a),一维曲线经过傅里叶变换后得到一维密度相关函数 $K(z)$ 曲线,见图4(b)。根据该曲线计算的片晶层厚度 d_c 、非晶层厚度 d_a 、长周期 d_{ac} 见表2中。



(a) 不同牌号聚丙烯的1D-SAXS曲线



(b) 一维电子云密度相关函数曲线

图4 不同牌号聚丙烯的1D-SAXS曲线和一维电子云密度相关函数曲线

Fig. 4 1D-SAXS curves and electron density correlation function curves of polypropylene of different grades

表2 聚丙烯薄片的片晶层厚度 d_c 、非晶层厚度 d_a 、长周期 d_{ac}
Table 2 Thicknesses of lameller d_c , amorphous layer thickness d_a and the long period d_{ac} of polypropylene sheets

牌号	d_a /nm	d_c /nm	d_{ac} /nm
SF263	6.67	10.91	17.58
FC03	6.68	7.98	14.66
FC03R	6.40	10.60	17.00
HC 330BF	6.68	8.06	14.74
HPT	7.30	11.23	18.53
F144H	6.11	9.89	16.00

从表2 HPT的 d_a 高于其他样品,由前述测试分析可知 HPT薄片的结晶度最高且 K_β 最高,推测 HPT树脂原料中添加了 β 相的成核剂,且该成核剂起到促进结晶的作用,提高了结晶度和片晶厚度,使其形成的晶体结构更为完善。片晶厚度高表明分子链的松弛时间较短,更容易排入晶格而形成规则的晶体结构,一般来说等规度越高,分子链上所带的不规整单元越少,越容易形成规整的晶体结构^[20],因此,HPT样品中结晶度高和结晶尺寸大的原因,一方面是添加了成核剂促进了结晶,另一方面是由于其较高的等规度。

国产FC03和FC03R的 d_c 比较接近,而FC03R的 d_a 较大,说明穿插在晶区中的非晶区尺寸更大,与FC03R的结晶度低于FC03的分析结果保持一致。根据原料厂家(中原石化)提供的数据,FC03的重均分子量为 4.01×10^5 ,多分散指数(polydispersity index, PDI)为9.96,熔体流动速率为3.28 g/min,等规指数为98.3;FC03R的重均分子量为 3.83×10^5 ,PDI为9.14,熔体流动速率为3.38 g/min,等规指数为97.4。等规度越高,分子链的结晶能力越强,相同的结晶条件下,结晶度越高。由于FC03R的等规度较低,分子链更易形成无规排布的无定形区,因此非晶区尺寸较大,结晶度较低。一般来说,等规度是影响结晶度和结晶尺寸的关键因素,分子量及其分布也会对结晶行为产生影响^[21]。FC03和FC03R的结晶尺寸接近,原因是一方面FC03R的等规度低,导致其结晶区尺寸小;另一方面FC03的分子量较大,分布较宽,使其以较小的晶区结晶。综合两方面因素的影响,FC03和FC03R的结晶尺寸相接近,最终导致FC03的结晶度高于FC03R。等规度、分子量及其分布对聚丙烯树脂原料的结晶度和结晶尺寸产生综合影响。相较于FC03R,FC03更易形成分子链规则排列的晶区。由于结晶度和结晶尺寸与BOPP薄膜的双向拉伸过程和最终的力学和电学性能密切相关,分子链的结晶能力越高,经过双向拉伸后重结晶的程度越高,最终BOPP薄膜的结晶度越

高。一般来说,结晶度越高,载流子越不易沿着紧密排列的分子链运动,BOPP薄膜的耐击穿性能越好。

2.3 熔融和结晶行为分析

图5为不同牌号聚丙烯薄片的一次升温曲线,由于 α 相晶体的熔点约在170℃,而 β 相晶体熔点约在150~160℃^[22],所以一次升温曲线上的主峰为 α 相的熔融峰(T_m, α),熔点较低的肩峰为 β 相的熔融峰(T_m, β),国产FC03和FC03R未出现150℃的肩峰,说明其不含有 β 相晶体,进口4种样品均出现了 β 相的熔融峰,这与WAXD测试结果一致。HPT的 β 相熔融峰面积最大,且 β 相晶体熔点最高,说明HPT薄片形成了较为完善的 β 相晶体。表3列出了不同聚丙烯薄片的熔点和由DSC测试结果计算的结晶度,SF263薄片的结晶度最低,HPT的结晶度最高,两种国产样品中FC03的结晶度较高,与WAXD计算结果变化趋势基本一致。结晶度对电容器薄膜的电性能、力学性能、耐热性都产生较大的影响,结晶度高分子链排列更为紧密,微观结构更为致密,对薄膜的击穿性能、耐热性和机械强度能够产生正面作用。

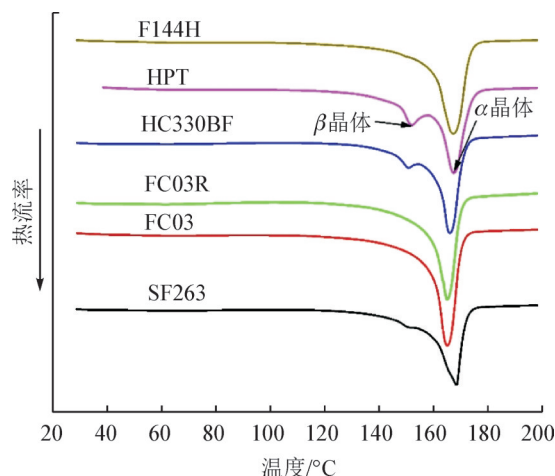


图5 不同牌号聚丙烯薄片的一次升温曲线
Fig. 5 First melting curves of polypropylene sheets of different grades

图6为不同牌号聚丙烯的降温曲线和二次升温曲线,表3列出了不同树脂在消除热历史后以10℃/min降温结晶时的结晶温度 T_c 和熔点 $T_{m,2}$,其中HC330BF的结晶温度最高,SF263的结晶温度最低,从结晶热力学的角度看,HC330BF在较高的温度下即可开始形成晶核,更易于结晶。国产两种牌号的树脂结晶温度基本一致,结晶温度中等,具有较高的结晶趋势。在相同的结晶条件下,SF263需要较高的过冷度,才能形成晶核,且结晶度 $\chi_{c,2}$ 最

低。由于 BOPP 薄膜的性能与树脂的结晶性能和结晶结构(结晶度、结晶尺寸)密切相关,相较于其他牌号的聚丙烯树脂,不易结晶的 SF263 不适合用于 BOPP 电容器薄膜的生产。经过消除热历史后的非等温结晶过程后,6 种牌号的聚丙烯树脂熔点均在

165~168 ℃,其中 HC330BF 的熔点最高,说明在相同的结晶条件下 HC330BF 更易形成完善的晶体结构。4 种进口牌号树脂 β 相晶体的肩峰都很小,说明在 10 ℃/min 的降温速率下结晶 β 相晶体形成的趋势较小。经过非等温结晶后,国产 FC03 的结晶度最高。

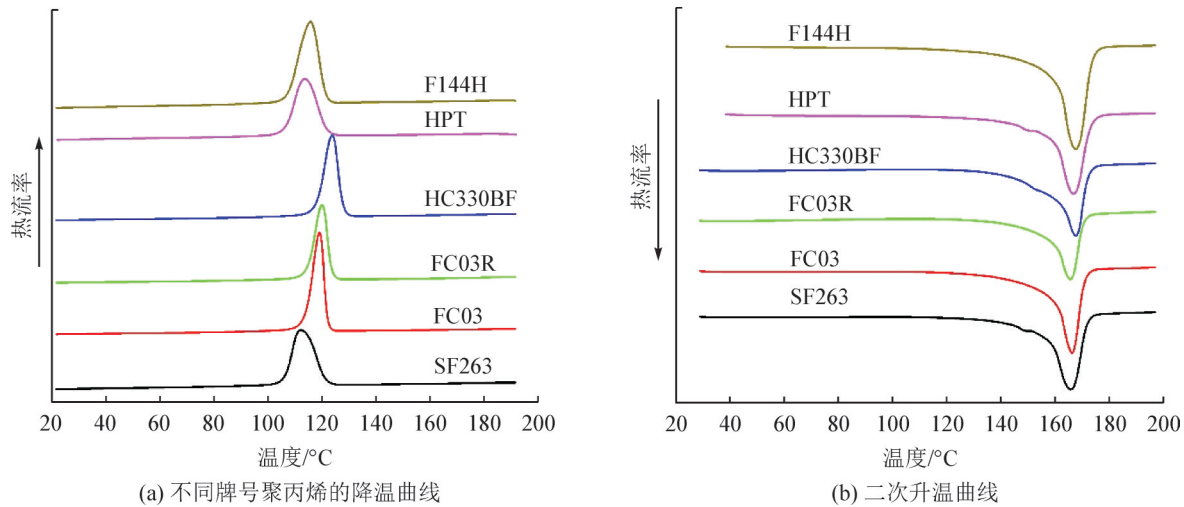


图6 不同牌号聚丙烯的降温曲线和二次升温曲线
Fig. 6 Cooling curves and second heating curves of different polypropylene grades

表3 不同牌号聚丙烯薄片的熔点 (T_m , α , T_m , β) 和结晶度 ($\chi_{c,DSC}$)、不同牌号树脂在 10 ℃/min 降温速率下的结晶温度 (T_c)、熔点 ($T_{m,2}$) 和结晶度 ($\chi_{c,2}$)

Table 3 Melting points (T_m , α , T_m , β) and degree of crystallinity ($\chi_{c,DSC}$) of polypropylene sheets of different grades; as well as the crystallization temperature (T_c), melting point ($T_{m,2}$) and degree of crystallinity ($\chi_{c,2}$) of different resin grades at cooling rate of 10 ℃/min

牌号	$T_{m,\alpha}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m,\beta}/^{\circ}\text{C}$	$\chi_{c,DSC}/\%$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{m,2}/^{\circ}\text{C}$	$\chi_{c,2}/\%$
SF263	168.5	150.5	52.8	112.1	165.6	50.7
FC03	165.2	—	65.5	119.0	166.2	70.4
FC03R	165.2	—	64.8	119.9	165.5	63.6
HC 330BF	166.1	150.7	63.6	123.7	167.5	64.2
HPT	167.5	152.1	66.2	113.6	166.8	62.8
F144H	167.5	150.2	64.9	115.7	167.4	63.6

2.4 拉伸性能分析

图 7 为不同牌号聚丙烯薄片的拉伸强度和断裂伸长率,可以看出国产两种牌号树脂的拉伸强度和断裂伸长率高于进口树脂,二者的拉伸强度基本一致。国产两种牌号聚丙烯树脂的拉伸强度高于进口树脂,一方面原因是进口树脂样品中含有一定量的 β 相晶体, β 相晶体分子链的堆积密度低于 α 相晶体,虽然国产树脂总的结晶度有低于或与进口树脂接近的情况,但由于 β 相晶体的存在,使得进口树脂拉伸强度低于国产树脂。另一方面可能的原因是:为了保证较好的成膜特性,进口树脂的分子量分布较宽,低分子量组分导致材料的拉伸强度偏低。FC03R 的断裂伸长率高于 FC03,主要原因是其结晶度较低且非晶区尺寸较大。相对于国产树脂,进口 4 种树脂的拉伸强度略低且断裂伸长率较低,其中 HPT 的拉伸强度和断裂伸长率较高,主

要原因是其结晶度较高,且 β 相含量最高,由于 β 相晶体的分子链堆积密度低于 α 相,在受外力作用时 β 相晶区的分子链段发生运动而能够较好地适应外力,不易发生材料的断裂。

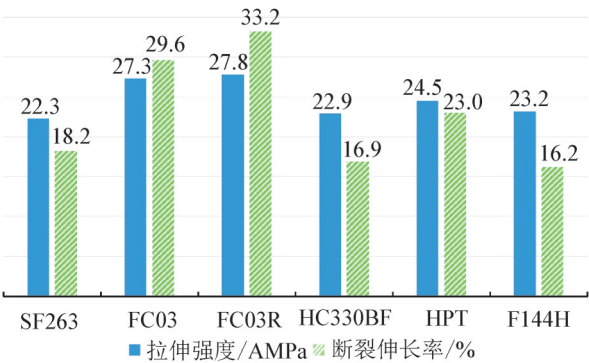


图7 不同牌号聚丙烯薄片的拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of polypropylene sheets with different grades

3 结语

经过对6种国内外电容器薄膜专用聚丙烯树脂结晶结构和力学性能的测试分析,得到如下结论:

1)在相同的结晶条件下,新加坡TPC的SF263树脂的结晶度明显低于其他牌号,且拉伸强度和断裂伸长率不高。相较于其他牌号的聚丙烯树脂,不易结晶的SF263不适合用于BOPP电容器薄膜的生产。大韩油化的HPT薄片样品中出现了明显的 β 相晶体衍射峰, β 相晶体含量高达25.7%,推测其树脂中添加了 β 相成核剂。其他进口样品中也出现了少量的 β 相晶体,关于进口电容器专用聚丙烯树脂中出现 β 相晶体的原因需进一步通过分析树脂的分子链结构和添加剂组分来确定。北欧化工HC330BF的结晶温度最高且结晶度较高,HPT的结晶度最高,二者结晶能力较强,适合于电容器薄膜的生产。

2)国产两种树脂中均未出现 β 相晶体,说明其中未添加 β 相成核剂,这是国产与进口树脂的明显差异。经过测试分析发现,国产FC03的结晶度高于FC03R,且非晶区尺寸低于FC03R,主要原因是FC03R的等规度低于FC03,二者分子量及其分布的差异也对结晶度和结晶尺寸产生影响。国产两种牌号的树脂的拉伸强度和断裂伸长率均高于进口树脂,二者的拉伸强度基本一致,而FC03R的断裂伸长率略高。

参考文献

[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 and Reactive Power Compensation, 2024, 45(1):1-14.

[2] 李化, 易博思, 李露, 等. 直流支撑电容器用聚丙烯膜击穿和自愈特性研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2019, 40(3), 79-83.
LI Hua, YI Bosi, LI Lu, et al. Study on breakdown and self-healing properties of polypropylene film for DC-link capacitors[J]. Power Capacitor and Reactive Power Compensation, 2019, 40(3), 79-83.

[3] 王昕劼, 黄磊, 王健涛, 等. 电容器用超净聚丙烯薄膜综合性能比较[J]. 电力电容器与无功补偿, 2024, 45(1): 49-55.
WANG Xinjie, HUANG Lei, WANG Jiantao, et al. Comprehensive performance comparison of ultraclean polypropylene film for capacitor[J]. Power Capacitor and Reactive

Power Compensation, 2024, 45(1):49-55.

- [4] 黄传兵, 祝志东, 邓兆敬. 电容器薄膜用聚丙烯树脂的发展现状[J]. 电力电容器与无功补偿, 2024, 45(1): 27-34.
HUANG Chuanbing, ZHU Zhidong, DENG Zhaojing. Development status of polypropylene resin for capacitor film[J]. Power Capacitor and Reactive Power Compensation, 2024, 45(1):27-34.
- [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] XU Ranran, DU Boxue, XIAO Meng, et al. Dielectric properties dependent on crystalline morphology of PP film for HVDC capacitors application[J]. Polymer, 2021, 213: 123204.
- [7] WU You, DU Boxue, LI Zhonglei, et al. Heterogeneous mesoscopic structure modulation enhancing dielectric strength of polypropylene insulation[J]. Polymer, 2023, 280:126072.
- [8] RAN Zhaoyu, DU Boxue, XIAO Meng, 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.
- [9] SUI Haoran, WU Kangning, ZHAO Ge, et al. Greatly enhanced temperature stability of eco-friendly polypropylene for cable insulation by multifold long-chain branched structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149811.
- [10] WANG Jinqing, GUO Hanxiang, HUAN Xinghua, et al. Stretching-regulated homogenization of lamellae thickness in biaxially oriented polypropylene capacitor films, and its effect on breakdown strength[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2025, 46:2400760.
- [11] KRACHE RACHIDA, BENAVENTE ROSARIO, LOPEZ-MAJADA JUAN, et al. Competition between α , β , and γ polymorphs in a β -nucleated metallocenic isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2007, 40:6871-6878.
- [12] STROBL G R, SCHNEIDER M. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18:1343-1359.
- [13] ZHANG Chunbo, MA Tianyi, WANG Ming, et al. Effects of processing conditions on the crater-like surface of biaxially oriented polypropylene film[J]. 2025, Polymer, 335: 128798.
- [14] KARGER-KOCSI JOZSEF. Polypropylene Handbook; Mor-

- phology, blends and composites[M]. Cham:Springer Cham, 2019.
- [15] SUN X, LI H, WANG J, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39:8720-8726.
- [16] LOVINGER ANDREW J, CHUA JAIME O, GRYTE CARL C. Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1977, 15:641-656.
- [17] LIU Liyuan, ZHAO Ying, ZHANG Chunbo, et al. Morphological characteristics of β -nucleating agents governing the formation of the crystalline structure of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2021, 54:6824-6834.
- [18] RYTOLUOTOA ILKKA, GITSASB ANTONIS, PASANEN SATU, 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.
- [19] ZHANG Chunbo, WANG Ming, MA Tianyi, et al. A reexamination of the relationship between β to α crystal transition and the surface crater formation in biaxially oriented polypropylene film[J]. *Polymer*, 2024, 312:127651.
- [20] YAO Cheng, SUN Qiming, YAN Xinyi, et al. Evolution of oriented crystals of polypropylene for capacitor films subjected to high-temperature stretching[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2026, 311(2):e00362.
- [21] 雷华, 徐涛, 于杰. 分子量及其分布对聚丙烯材料结晶形态的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(5):166-168.
- LEI Hua, XU Tao, YU Jie. The effect of molecular weight and its distribution on crystalline morphology of PP materials[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20(5):166-168.
- [22] VARGA JOZSEF. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2002, 41:1121-1171.

作者简介:

付超(1988—),女,副研究员,从事电容器用高分子薄膜技术研究工作。E-mail:20230158@huat.edu.cn。

包金波(1979—),男,高级工程师,从事双向拉伸聚丙烯薄膜工艺研究与制造工作。

石祥(1990—),男,研究员,主要从事高分子材料和新能源电池材料 SAXS/WAXS/CT 分析研究。

刘威(1989—),男,工程师,从事双向拉伸聚丙烯薄膜技术研究与管理工。

米云阳(2007—),男,本科生,从事聚丙烯薄膜的高性能化技术研究工作。