

微纳层叠聚丙烯介电薄膜的制备与性能研究

焦志伟, 汪力, 何伟, 于源, 杨卫民
(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要:为解决聚丙烯薄膜介电常数低、介电场强低等问题,创新提出采用微纳层叠挤出技术制备不同层数(1层、16层、256层)的聚丙烯薄膜,并对不同层数聚丙烯薄膜的介电常数、介电损耗、击穿场强、结晶度、力学性能等进行表征。结果表明,相比于层数为1层的聚丙烯薄膜,16层、256层的聚丙烯薄膜的介电常数分别提升23.2%和37.0%,介电损耗分别降低36.94%和58.56%、击穿场强分别提升11%和23.3%,拉伸强度分别提升5.3%和18.98%。结晶度也随层数的增多而增大,该技术对聚丙烯薄膜的介电性能有明显的提升效果。这项工作对单一材料介电性能的提升提供了全新的思路。

关键词:微纳层叠; 多层薄膜; 介电性能; 聚丙烯; 结晶

Preparation and Performance Study on Micro-nano Laminated Polypropylene Dielectric Film

JIAO Zhiwei, WANG Li, HE Wei, YU Yuan, YANG Weimin

(College of Mechanic and Electronic Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China)

Abstract: For solving such problems as low dielectric constant and low dielectric field strength of polypropylene film, it is innovatively proposed to prepare polypropylene films with different numbers of layers (1 layer, 16 layers, 256 layers) by adopting the micro-nano-layered extrusion technology, and the dielectric constant, dielectric loss, breakdown field strength, crystallinity, and mechanical properties of polypropylene film with different numbers of layers are characterized. The results show that, compared to 1-layer polypropylene film, the dielectric constant of 16-layer and 256-layer polypropylene film is increased by 23.3% and 36.3%, the dielectric loss is decreased by 6.25% and 45.8%, the breakdown field strength is increased by 11% and 23.3%, and the tensile strength is increased by 5.3% and 18.98%, respectively. The crystallinity is also increased with the increase of the number of layer. The technology has a significant improvement effect on the dielectric performance of polypropylene film. This work provides a new idea for the improvement of the dielectric performance of a single material.

Keywords: micro-nano laminating; multilayer film; dielectric performance; polypropylene; crystallinity

0 前言

近年来,随着石油、煤炭等传统能源消费的不断增长,开发和高效利用可再生能源已成为一项紧迫的任务。储能设备作为能量转换和储存过程中的核心元件,其发展也引起了极大的关注。其中介质电容器有着功率密度大、易于加工、柔性、低损耗因子和较高的击穿强度^[1-3]等特点,因此广泛应用于电动汽车、大功率武器、电力传输等领域^[2]。

薄膜电容器由于其温度范围宽、使用寿命长且具有自愈性被广泛应用于电器、汽车、太阳能等新能源领域,且其尺寸通常占整个电子器件体积的50%以上,以此保持应用所需的电源^[4],因此在保留薄膜电容器优点的同时,提升薄膜的介电性能尤为重要^[5]。聚丙烯薄膜是工业电容器制造中使用最广泛的介电材料^[6],国产聚丙烯薄膜(BOPP)介电常数通常限制在2.25左右,介质损耗是进口产品北欧化工的几倍甚至十几倍,击穿场强低100 kV/mm左右^[7],

收稿日期:2023-10-17

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB2401502)。

极大的限制了聚合物薄膜电容器的发展与应用。近年来,国内外学者对提升薄膜介电常数的方法进行了许多研究。例如有研究人员^[8]将 BaTiO₃ 粒子引入聚合物中制作高介电常数、低损耗聚合物纳米复合材料的薄膜电容器,然而这种方法通常会引起孔隙以及粒子团聚,最终导致复合材料的击穿场强降低,对薄膜电容器的安全和寿命产生影响。有研究人员^[9]将 BOPP 薄膜进行改性并热压制作成具有夹层结构的复合多层薄膜,然而此种方法的加工效率还有待提高。有研究人员^[10]通过微层共挤技术制备了交替堆叠的多层 PC/P(VDF-HFP) 的复合材料,增强了薄膜的介电性能,多层结构的介电薄膜显示出了作为介电储能应用的柔性电介质潜力。

1 微纳层叠技术介绍

微纳层叠挤出技术作为一种新型复合材料加工方法,能使两种或多种(相同或不同材质)高分子聚合物通过挤出机共挤而形成上千层层状结构,每层层厚可达微米甚至纳米级^[11],同时通过控制层厚、层间距和不同材质可实现复合薄膜多功能化。北京化工大学杨卫民等创新提出了一种扭转式的微纳层叠挤出装置(ZL200910237622.5),通过特殊的流道设计,以“一分四”流道为例,高分子熔体从入口处被分为四等份,每一等份都继续流动,并且变薄、展宽,与此同时扭转汇合到一起,层数变为原来的四倍,即通过“分流、扭转、延展、汇流”的过程,每经过一个层叠器,层数就会变为原来的4层。经过 n 个层叠器,则层数会变为 4^n ,所制得的薄膜在力学、光学、介电等方面有较大的提升^[12]。扭转式流道示意图见图1。

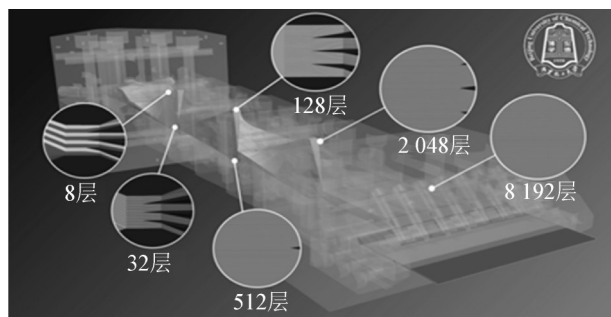


图1 扭转式流道示意图

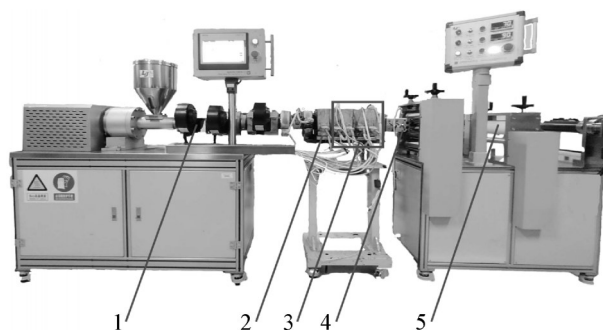
Fig. 1 Schematic diagram of twisted flow channel

2 实验

2.1 实验原料及装置

实验原料为聚丙烯(PP),牌号 C20302,中石化提供。其特征为重均分子量 M_w 为 30.67×10^4 ,数均分子量 M_n 为 5.19×10^4 ,等规度为 0.96。实验装置为微纳层叠挤出装置及薄膜收卷设备组成。微纳层叠挤出

装置由一台单螺杆挤出机、连接用过渡流道、微纳层叠模具及挤出口模组成,其中过渡流道使得熔融流体从挤出机机筒过渡流动至微纳层叠模具中。薄膜收卷装置由牵引辊和收卷辊等一共6个辊子组成。挤出机总体图见图2。



1—单螺杆挤出机；2—过渡流道；3—微纳层叠模具；4—挤出口模；5—收卷设备。

图2 挤出机总体图

Fig. 2 Overall drawing of extruder

2.2 样品制备

利用微纳层叠挤出装置及薄膜收卷设备来制备不同层数的聚丙烯薄膜。具体方式为:通过调整层叠器的数量为0、2、4个分别制备层数为1、16、256层的聚丙烯薄膜。通过调节挤出速度及收卷速度来控制薄膜的厚度,实验样品控制薄膜厚度为50 μm左右。所制备的微纳层叠薄膜厚度特征见表1。

表1 所制备的微纳层叠薄膜厚度特征

Table 1 Thickness characteristics of the prepared micro-nano laminated films

层叠器个数	层数	总厚度/μm	单层厚度/nm
0	1	50	50 000
2	16	50	3125
4	256	50	195.3

拉伸测试的哑铃型样条采用模切机和裁刀制备,将薄膜沿挤出方向(纵向)以及垂直于挤出方向(横向)进行裁样,样条尺寸为5 mm×75 mm。

2.3 性能测试

介电常数测试:仪器型号为 Agilent 4294A,频率范围 40 Hz~100 MHz,试验温度为 25 ℃。

介电损耗测试:仪器型号为 Agilent 4294A,频率范围 40 Hz~100 MHz,试验温度为 25 ℃。

击穿场强测试:仪器型号为 MPD-104,升压速率为 1 kV/s,试验温度为 25 ℃。

差示扫描量热分析(DSC):仪器型号为 DSC-1 (METTLER 公司),在氮气气氛下,以 10 ℃/min 速率升温至 240 ℃。

红外光谱测试:仪器型号为 Nicolet 6700(赛默飞世尔科技有限公司),测量范围为 4 000~500 cm⁻¹。

拉伸测试:仪器型号为 WDA-W-20A(承德精密试验机有限公司),夹具间初始距离为 50 mm,宽度为 5 mm,每组测试 5 个平行样品。

3 结果与讨论

3.1 介电常数

不同层数聚丙烯薄膜的介电常数见图 3。可以看出,微纳层叠挤出技术显著地提升了介电常数。取 1 000 Hz 下的介电常数作为结果,由挤出机挤出但未经过层叠模具的 1 层聚丙烯薄膜介电常数为 2.46。经过层叠挤出后的 16 层和 256 层聚丙烯薄膜介电常数分别为 3.03 和 3.37。相比于 1 层薄膜样品介电常数提高了 23.2% 和 37.0%。

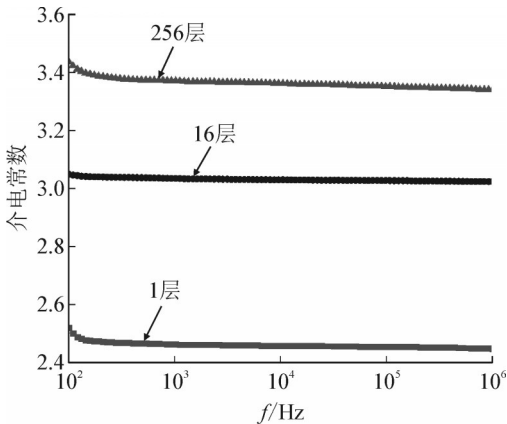


图3 不同层数聚丙烯薄膜的介电常数
Fig. 3 Dielectric constant of polypropylene film with different number of layers

3.2 介电损耗

不同层数聚丙烯薄膜的介电损耗见图 4。取电场频率为 1 000 Hz 时的介电损耗,1 层薄膜样品的介电损耗为 0.011 1,16 层和 256 层薄膜样品的介电损耗分别为 0.007 0 和 0.004 6。16 层和 256 层薄膜的介电损耗相比于 1 层薄膜分别下降了 36.94% 和 58.56%。

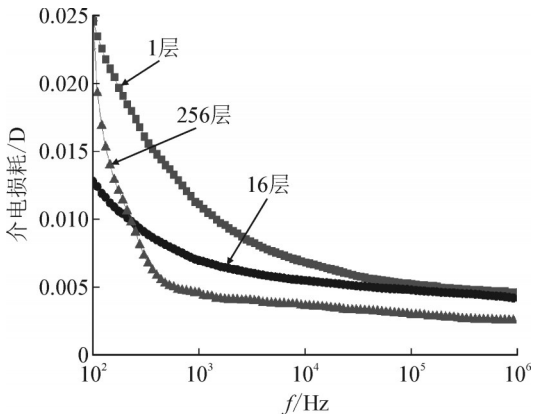


图4 不同层数聚丙烯薄膜的介电损耗
Fig. 4 Dielectric loss of polypropylene film with different number of layers

3.3 击穿场强

不同层数聚丙烯薄膜的击穿场强 Weibull 分布见图 5。以 63.2% 的失效概率作为薄膜击穿场强^[13]。可以看出,薄膜击穿场强随着层数的增多而增大。1 层聚丙烯薄膜的击穿场强为 380.7 MV/m,16 层和 256 层薄膜的击穿场强分别为 422.7 MV/m 和 469.4 MV/m,相比于 1 层薄膜击穿场强分别提升 11% 和 23.3%。

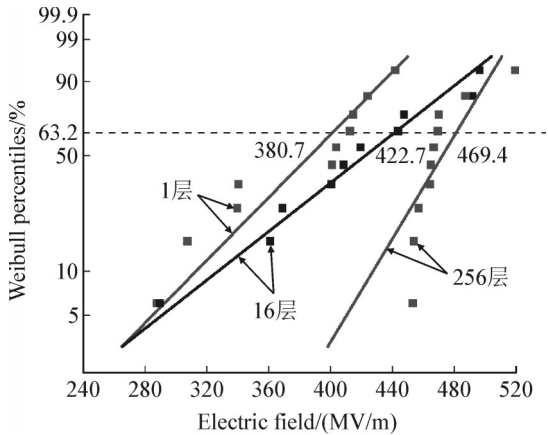


图5 不同层数聚丙烯薄膜击穿场强的 Weibull 分布图
Fig. 5 Weibull distribution of the breakdown field strength of polypropylene film with different number of layers

3.4 DSC 分析

不同层数聚丙烯薄膜的 DSC 曲线见图 6。具体的热力学参数见表 2。

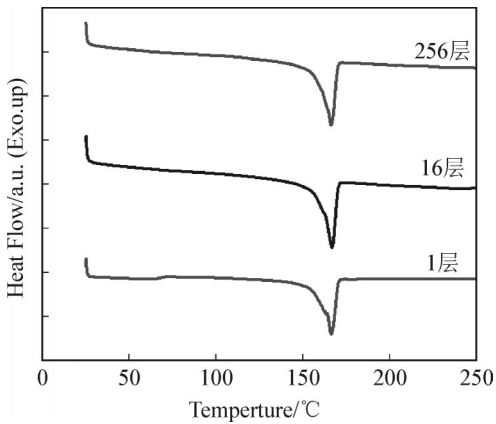


图6 不同层数聚丙烯薄膜的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curve of polypropylene film with different number of layers

表2 不同层数聚丙烯薄膜的熔融温度(T_m)、
熔融焓(ΔH_m)、结晶度(X_c)
Table 2 Melting temperature (T_m), enthalpy of melting (ΔH_m), crystallinity (X_c) of polypropylene film with different number of layers

层数	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J/g}$	$X_c/\%$
1 层	166.41	70.31	33.64
16 层	166.75	74.57	35.68
256 层	166.17	78.97	37.78

可以看出随着微纳层数的增多,聚丙烯介电薄膜熔融温度没有显著变化,熔融焓逐渐增加,导致样品的结晶度逐渐增大。

3.5 红外分析

图 7 为不同层数薄膜的红外光谱图。不同层数的薄膜在 $2\,957\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,916\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,871\text{ cm}^{-1}$ 等均出现了明显的特征峰,这与典型的聚丙烯标准特征峰一致。经过微纳层叠挤出后的薄膜的特征吸收峰基本一致,层叠后没有改变聚丙烯的结构。

3.6 力学性能

不同层数的聚丙烯薄膜的拉伸强度、弹性模量、屈服强度、断裂伸长率见图 8,误差棒表示来自 5 个平行实验的标准偏差。纵向方向(MD)拉伸强度、弹性模量、屈服强度、断裂伸长率优于横向(TD)方向,这是由于制备过程中沿挤出方向单向拉伸,导致分子在纵向方向取向,而横向方向仅靠分子间

作用力结合,强度较低。随着层数的增多,16 层、256 层薄膜的纵向拉伸强度相比于 1 层薄膜分别提高 5.3%、18.98%,弹性模量也逐渐提升,屈服强度逐渐提高,断裂伸长率逐渐降低。

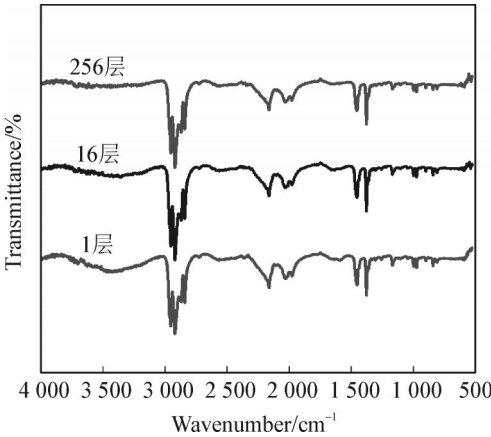


图 7 不同层数聚丙烯薄膜的红外光谱图
Fig. 7 Infrared spectra of polypropylene films with different number of layers

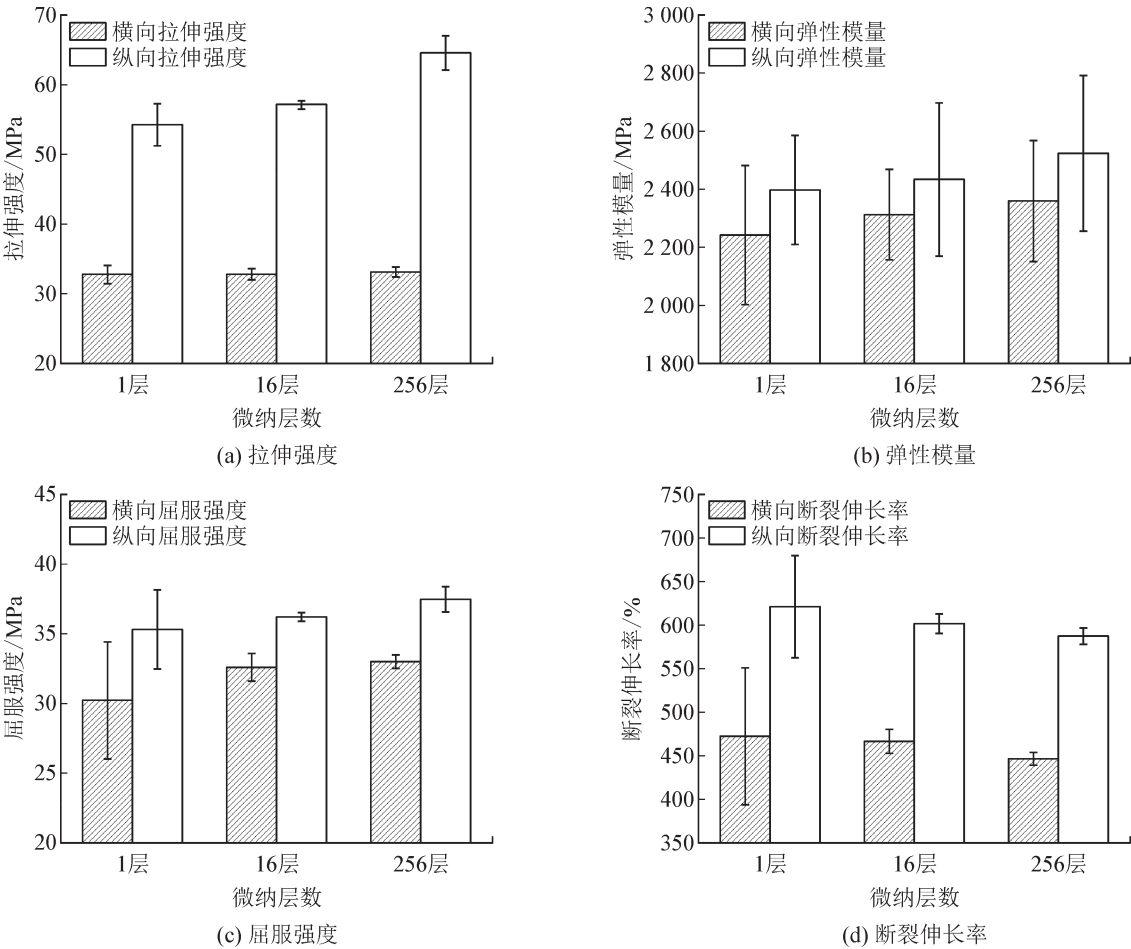


图 8 不同层数聚丙烯薄膜的横纵向的力学性能
Fig. 8 Mechanical performace of polypropylene films with different number of layers in transverse and longitudinal directions

4 结语

本研究采用微纳层叠挤出技术制备了1层、16层、256层的聚丙烯薄膜,研究层数对薄膜介电性能、力学性能等影响,得出如下主要结论:

1) 微纳层叠挤出技术对聚丙烯薄膜的介电性能有明显的提升效果。随着层数的提升,16层、256层薄膜的介电常数相比于1层薄膜分别提升23.2%和37.0%、介电损耗分别降低36.94%和58.56%、击穿场强分别提高11%和23.3%;

2) 微纳层叠挤出技术可以提高聚丙烯薄膜的力学性能,随着层数的增加,16层、256层薄膜的纵向拉伸强度相比于1层薄膜分别提高5.3%、18.98%,薄膜拉伸强度、弹性模量、屈服强度也逐渐增大,但会使断裂伸长率降低。

本研究采用的微纳层叠挤出技术提高聚丙烯薄膜介电性能的方法具有工艺简单、可进行产业化制备的优点。所制备的多层聚丙烯薄膜具有优秀的介电性能和力学性能,在未来干式直流电容器中具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] TAN Q, IRWIN P, CAO Y. Advanced dielectrics for capacitors[J]. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2006, 126(11): 1153-1159.
- [2] PENG Shengjun, DU Xianfeng, LIANG Zhongshuai, et al. Multilayer polymer nanocomposites based on interface engineering for high-performance capacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60(3): 106636.
- [3] WANG Binghao, HUANG Wei, CHI Lifeng, et al. High-k gate dielectrics for emerging flexible and stretchable electronics[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(11): 5690-5754.
- [4] PEDROLI F, FLOCCHINI A, MARRANI A, et al. Boosted energy-storage efficiency by controlling conduction loss of multilayered polymeric capacitors[J]. Materials & Design, 2020, 192(6): 108712.
- [5] ZHENG Mingsheng, ZHENG Yuting, ZHA Junwei, et al. Improved dielectric, tensile and energy storage properties of surface rubberized BaTiO₃/polypropylene nanocomposites[J]. Nano Energy, 2018, 48(6): 144-151.
- [6] 郑明胜, 钟少龙, 裴家耀, 等. 改性聚丙烯薄膜电容器制备工艺和性能研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(10): 1-5.
ZHENG Mingsheng, ZHONG Shaolong, PEI Jiayao, et al. Research on preparation process and properties of modified polypropylene film capacitors[J]. Insulating Materials, 2022, 55(10): 1-5.
- [7] 叶建铸, 管春伟, 谢超, 等. 高压直流输电工程用电力电容器故障分析[J]. 电力电容器与无功补偿, 2017, 38(1): 71-75.
YE Jianzhu, GUAN Chunwei, XIE Chao, et al. Failure analysis on capacitor for HVDC project[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2017, 38(1): 71-75.
- [8] PADALIA D, BISHT G, JOHRI U C, et al. Fabrication and characterization of cerium doped barium titanate/PMMA nanocomposites[J]. Solid State Sciences, 2013, 19(3): 122-129.
- [9] GONG Y, CHEN D, DUAN J, et al. Largely enhanced energy density of BOPP-OBT@CPP-BOPP sandwich-structured dielectric composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(36): 13074-13083.
- [10] WANG Jie, ADAMI D, LU Bo, et al. Multiscale structural evolution and its relationship to dielectric properties of micro-/nano-layer coextruded PVDF-HFP/PC films[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2596.
- [11] 王乾, 谢鹏程, 杨卫民, 等. 微纳叠层功能复合材料模内制备新方法[J]. 塑料, 2011, 40(4): 50-52.
WANG Qian, XIE Pengcheng, YANG Weimin, et al. The new mould preparation methods of micro-nano laminated functional composite[J]. Plastics, 2011, 40(4): 50-52.
- [12] 盛天阳, 杨卫民, 谭晶, 等. 微纳层叠功能复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 6-10.
SHENG Tianyang, YANG Weimin, TAN Jing, et al. Recent advance on micro-nano lamination extrusion technology[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(2): 6-10.
- [13] 蔡妹姣, 高梓巍, 纪民尊, 等. 聚丙烯载流子输运与能量积累调制直流击穿威布尔分布特性仿真研究[J]. 电气工程学报, 2021, 16(2): 50-59.
CAI Shurao, GAO Ziwei, JI Minzun, et al. Simulation of carrier transport and energy accumulation modulated DC breakdown weibull distribution in polypropylene[J]. Journal of Electrical Engineering, 2021, 16(2): 50-59.

作者简介:

焦志伟(1985—),男,教授,主要研究方向为高分子材料及其成型加工技术。E-mail:jiaozw@126.com。

汪力(1999—),男,研究生,研究方向为基于微纳层叠高性能电容膜制备。E-mail:2021200650@mail.buct.edu.cn。

何伟(1998—),男,研究生,研究方向为微纳层叠介电薄膜影响机制研究。E-mail:2022210447@mail.buct.edu.cn。

于源(1976—),女,副教授,主要研究方向为粉体制备技术。E-mail:yuyuanjd@263.net。

杨卫民(1965—),男,教授,主要研究方向为高分子材料加工成型与先进制造技术等方面的。E-mail:yangwm@mail.buct.edu.cn。