http://pmse.scu.edu.cn

双向拉伸聚丙烯薄膜的结构与性能研究进展

杨 怡[1,2]，王 宝[2,3]，张 博[4]，包林燕[4]，张 睿[5]，徐 董[5]，潘鹏举[2,3]

（1. 浙江大学 工程师学院，浙江 杭州 310015；2. 浙江大学 衢州研究院，浙江 衢州 324000；3. 化学工程联合国家重点实验室 浙江大学 化学工程与生物工程学院，浙江 杭州 310058；4. 浙江中烟工业有限责任公司，浙江 杭州 310009；5. 温州市金田塑业有限公司，浙江 温州 325000）

摘要：双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜具有优异的光学及力学性能，是目前市场上广泛使用的聚合物材料。在双向拉伸过程中聚丙烯经历复杂的聚集态结构变化，阐明BOPP薄膜的聚集态结构调控机理对于优化其性能至关重要。文中综述了国内外学者对BOPP薄膜结构与性能的相关研究，包括BOPP薄膜在双向拉伸过程中的结构表征、计算机模拟，以及BOPP薄膜结构与性能之间的关系等内容，对BOPP薄膜的生产及应用具有一定的指导意义。

关键词：聚丙烯；双向拉伸；聚集态结构；结晶；取向

中图分类号：TQ325.1^{+}4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）05-0180-11

双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜是以聚丙烯（PP）树脂为主要原料，经过配料、挤出、铸片、双向拉伸、牵引、收卷、时效处理及分切等工艺流程得到的制品[1]。BOPP薄膜为半结晶性聚合物产品，因其具有质轻、透明、无毒、防潮的特点，以及良好的力学性能，气体阻隔性能，耐高温、耐擦伤性能，被广泛用于食品、医疗、农业等领域。

BOPP薄膜的生产方法分为管膜法和平膜法。管膜法是将PP通过机头挤压成管坯，再同时施加夹辊挤压以及机头或探管中压缩空气的吹胀作用，最后依次进行热处理成型、冷却，形成BOPP成品[2,3]。管膜法设备简单、投资少，但存在生产效率低、产品厚度公差大等缺点，自20世纪80年代以来几乎没有发展[4]。平膜法是将PP熔融挤出后制备成较厚的片材，之后在冷却辊上被挤压为薄片，再进行拉伸。根据2个方向拉伸顺序的不同，分为同步拉伸和顺序拉伸。同步拉伸是在纵向（MD）和横向（TD）同时拉伸，得到的BOPP薄膜具有各向同性，且厚度均匀、强度高[5]，但因其工艺复杂、成本高，目前大多数生产企业采用顺序拉伸方法，先通过拉伸辊进行纵向拉伸，再通过拉幅机进行横向拉伸，最后进行收卷和时效处理得到BOPP产品[6]。顺序拉伸相比于同步拉伸具有更高的生产效率，而与管膜法相比，它的主要优势在于产品质量，如薄膜的透明度及厚度公差，以及生产过程的灵活度[7]。目前工业级的顺序双向拉伸设备已十分成熟，制备双向拉伸薄膜的主要流程如Fig.1所示。为方便进行研究性实验，不少团队设计和搭建了实验室级的双向拉伸设备[8~12]。

包装用BOPP薄膜通常为多层结构，如3层、5层、7层等，中间的芯层为均聚PP，为BOPP薄膜提供优良的力学性能，且芯层厚度占90%以上，故薄膜整体性质主要取决于芯层。两侧为共聚PP，熔点较均聚PP低，能够为BOPP薄膜提供良好的热封性能。为了避免加工过程中膜与膜、膜与机器间粘连、静电等情况，提高薄膜的光学性能、阻隔性能及包装的挺括度，需要添加功能性助剂，如抗静电剂[13,14]、防粘连剂[15]及增挺剂[16,17]等。这些助剂经过扩散、表面自发的偏析作用及剪切等物理过程迁移至表层，从而实

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0022
收稿日期：2024-06-14
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目（22303080）
通讯联系人：潘鹏举，主要从事生物基/可降解材料、高分子凝聚态结构与性能研究，E-mail: panpengju@zju.edu.cn；
王宝，主要从事高分子结晶、高分子加工研究，E-mail: wangbao@zju.edu.cn

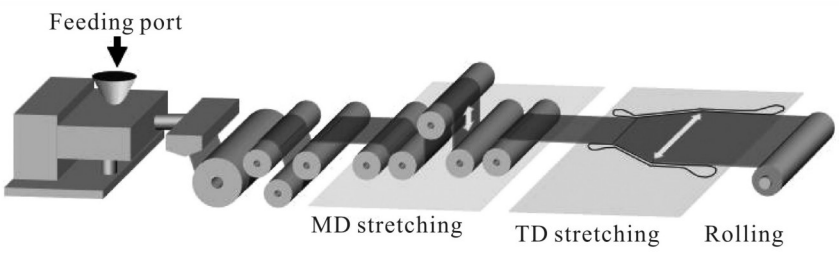


Fig. 1 Schematic diagram of sequential biaxial stretching process

现功能化。

结晶聚合物制品的性能与加工过程中材料形成的结晶形态结构密切相关。BOPP在加工过程中经历复杂的温度场及拉伸场,通过诱导分子链取向影响BOPP的结晶行为,进而影响BOPP薄膜的最终性能。聚丙烯在单向拉伸场中不同尺度的结构演变研究已经相对成熟,然而,在双向拉伸场中,分子链受到不同方向的拉伸,结构演变过程相对比较复杂,并且由于双向拉伸设备比较昂贵,相关方面的研究较少。因此,在分子水平上阐明双向拉伸作用下PP分子链的变形机理,对于控制BOPP薄膜的聚集态结构及各项性能具有重要意义,基于此,本文综述了BOPP薄膜在拉伸过程中的结构演变以及对各项物理性能的影响。

1　BOPP薄膜的结构研究

目前,国内外已经有大量研究学者对BOPP薄膜的结构进行了深入研究,早期工作受限于双向拉伸设备无法和同步辐射光源等仪器联用,学者们的研究工作主要集中于BOPP薄膜的离线表征[18,19]。通过对比双向拉伸与单向拉伸薄膜的结构[20,21],优化双向拉伸工艺,进而得到性能优异的双向拉伸薄膜。

Karacan等[22]采用X射线衍射、偏振红外及折射率测定3种手段表征了单向和双向拉伸PP薄膜的取向状态。结果表明,单向拉伸聚丙烯(MDOPP)薄膜的晶区及非晶区分子链均沿拉伸方向取向,且晶区取向程度更高;对于顺序等双轴拉伸的PP薄膜,分子链在TD的取向高于MD,其中晶区分子链的取向接近于薄膜平面,而非晶区链沿TD单轴取向。Díez等[23]对PP浇铸膜、MDOPP膜及BOPP膜的结构及性能进行比较,广角X射线衍射(WAXD)曲线显示单向拉伸膜(111)及(-131)晶面对应的结晶峰消失,BOPP膜(130)晶面对应的结晶峰强度减弱,表明拉伸导致了晶体的强排列,产生了在拉伸方向上优先取向的纤维结构。这一现象与动态力学热分析仪(DMA)测得的储能模量(E')变化规律相符合,MDOPP膜在拉伸方向的E'增加,未拉伸方向上E'与浇铸膜近似,而BOPP相较于浇铸膜在MD和TD的E'均有增加。

进一步地,为了揭示BOPP薄膜在双向拉伸过程的结构变化,学者们制备了一系列不同拉伸比例的薄膜,随后对其微观结构进行了离线表征[24,25]。Nie等[26]利用原子力显微镜(AFM)研究了BOPP薄膜中纳米级纤维状网络结构,指出薄膜形态是由MD与TD拉伸比率决定的,可以通过选择适当的拉伸比来控制薄膜形态。笔者制备了2种拉伸比的BOPP薄膜,在MD拉伸倍率远小于TD时,纤维主要平行于TD排列,这是由于TD拉伸是在MD之后进行,其拉伸比远大于MD,但较粗的纤维仍平行于MD排列;而在MD拉伸倍率与TD接近时,AFM图像上并没有显示出明显的平行于TD排列的纤维。Radusch团队[27]在接近熔点的温度下,首先沿MD拉伸得到MDOPP膜,随后沿TD方向拉伸,制备不同横向拉伸比λ_{TD}的BOPP薄膜,利用AFM和小角X射线散射(SAXS)表征其结构。研究发现,沿MD的拉伸使PP铸膜由最初的球晶形态转变为Shish-kebab结构(Fig.2(a)),而随着横向拉伸的进行,λ_{TD}的逐渐增大,晶面出现滑移,堆叠的Kebab片层在TD拉伸过程中变形为纤维状网络,而该网络的进一步变形使得原纤维更加倾向于实际的拉伸方向,如Fig.2(f)所示。

为了提高聚丙烯薄膜的韧性,工业上常常通过添加β晶成核剂来提高聚丙烯薄膜的β晶含量。

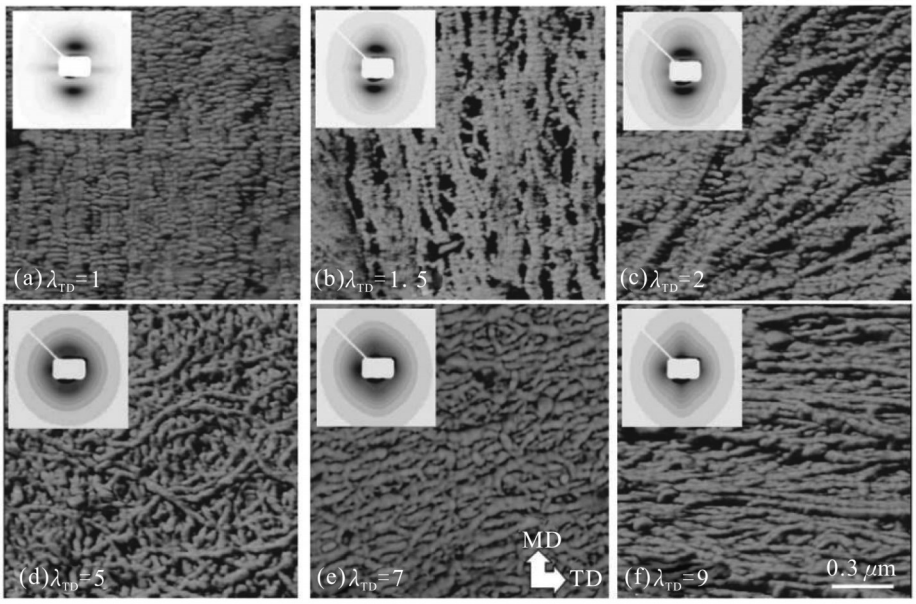


Fig. 2 AFM micrographs (scan area: 1.5 μm × 1.5 μm) and SAXS pattern (inset) of sequentially drawn polypropylene film at different transverse draw ratios TD[27]

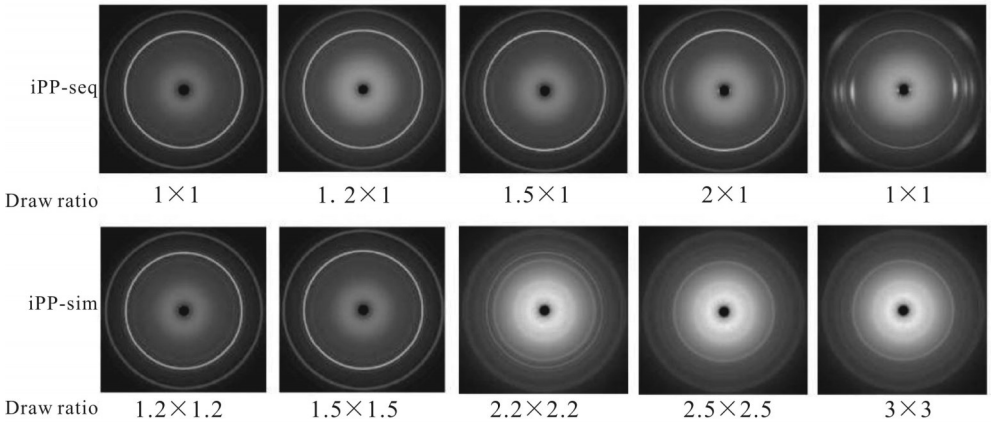


Fig. 3 2d-WAXD pattern of *β*-PP during sequential and simultaneous biaxial stretching process (the stretching direction is vertical)[28]

Zhang 等[28]利用 2d-WAXD 研究了 β-PP 在顺序和同步双向拉伸过程中片层结构的演变，如 Fig.3 所示。初始样品（拉伸比为 1×1）的 2 个明亮衍射环分别对应晶面 $\beta_{(300)}$ 及 $\beta_{(301)}$，对于顺序双向拉伸，赤道方向上 $\beta_{(300)}$ 的衍射信号随拉伸比的增大而减弱，并且逐渐出现了 α 晶的信号，表明垂直于拉伸方向的 β 晶更容易转化为 α 晶。而同步双轴拉伸过程中，$\beta_{(300)}$ 衍射信号均匀减弱，形成的 α 晶也呈现各向同性。

与双折射和 WAXD 相比，红外二色性技术能够分别获得结晶区和非结晶区中分子链的取向。Nitta 等[29]利用红外偏振光谱研究了熔点附近 PP 薄膜在同步及顺序拉伸过程中的原位分子取向行为。通过将红外光谱仪安装在双轴拉伸机上，实现了在平面上的纵向与横向及厚度方向（法向，ND）上薄膜样品分子取向的原位测量。Fig.4(a, b)所示为 160 °C 顺序拉伸得到的取向度及应力随拉伸比的变化曲线，在沿 MD 拉伸时，该方向上晶区和非晶区的取向度均增加，而 TD 和 ND 的取向度减小，并且材料沿 MD 的应力大于 TD，之后沿 TD 进行二次拉伸过程中，TD 上的取向度提高，应力迅速增加。而进行同步拉伸的过程中，MD 与 TD 的取向度及应力近似，如 Fig.4 (c~d)所示，整体表现为各向同性。实验结果表明同步拉伸时，试样被均匀拉长，片层晶簇向平面内投影旋转；而顺序拉伸过程中，晶簇首先向 MD 方向定

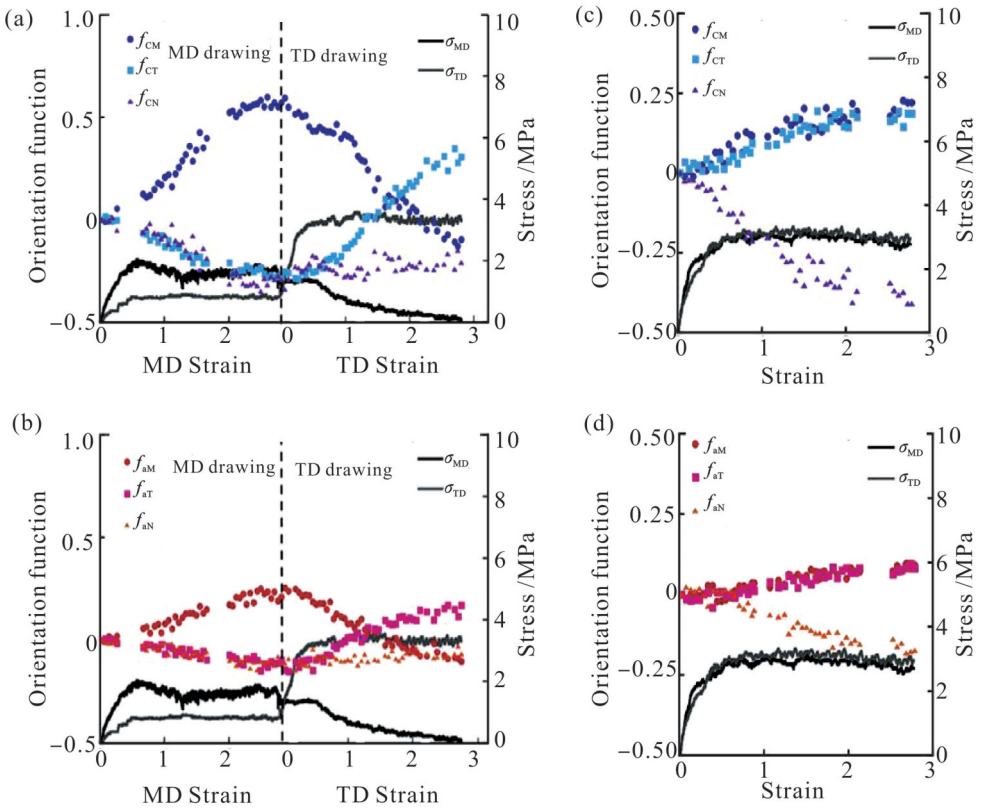


Fig. 4 Orientation functions and stress-strain curves of BOPP films along MD, TD, and ND at 160 ℃, (a) crystalline regions and (b) amorphous regions under sequential biaxial elongation; (c) crystalline regions and (d) amorphous regions under equi-biaxial elongation[29]

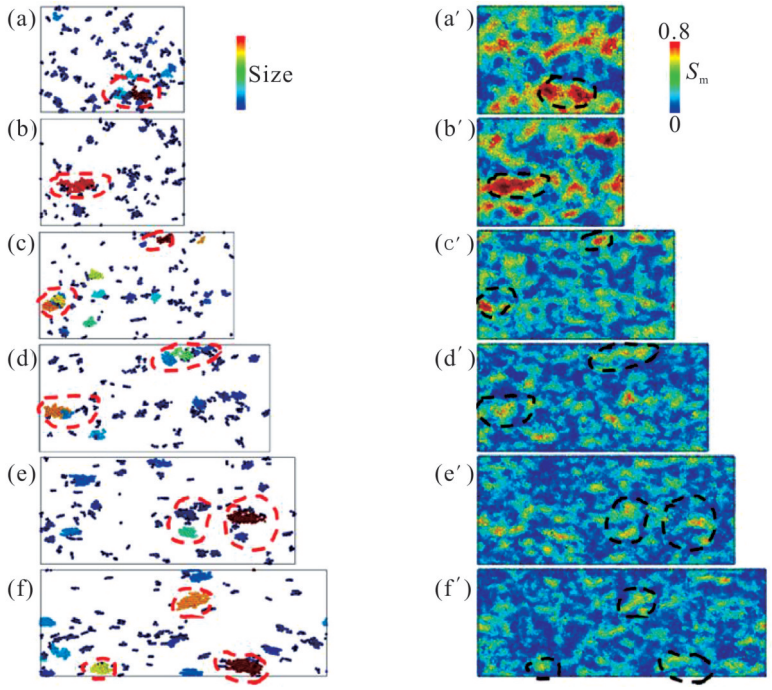


Fig. 5 Dashed area represents the nucleation sites at the end of the prenucleation stage: (a) constrained stretch; (b~f) biaxial stretch with v_x/v_y = 1/0.1, 1/0.3, 1/0.5, 1/0.7, and 1/1, respectively; (a'~f') their corresponding local orientation order parameters after stretching[34]

向，再旋转至TD方向。

2 BOPP在双向拉伸过程中的计算机模拟

由于聚合物晶体成核及生长的空间和时间尺度很小，实验室级的表征设备很难观察到高分子在拉伸场中详细的结构演变。基于双向拉伸的计算机模拟不仅能够捕捉到分子链的动态行为，而且能够对这一过程进行定量分析，有利于更全面和深入地了解双向拉伸过程的机理[30~32]。

Kushizaki等[33]通过浇铸PP薄膜和单轴取向PP薄膜在MD上的应力-应变曲线拟合得到2种薄膜的材料常数，并通过含材料常数的本构方程计算了双向拉伸过程中2种薄膜的变形行为。经中试双向拉伸实验验证，该方程能够定性地描述薄膜在MD拉伸过程中的颈缩现象以及在MD和TD拉伸过程中薄膜厚度的变化情况。

李良彬课题组[34]使用CG-PVA模型对聚合物双向拉伸过程中的结晶行为进行了分子动力学模拟，通过改变MD和TD的拉伸比，创建了具有不同刚度和取向的体系，以研究链构象和取向在晶体成核和生长中的作用，根据uFIC模拟和流场下成核能垒与诱导期之间的关系，量化了链构象和取向对晶体成核的影响，Fig.5中观察到，晶核容易在高取向区域产生，取向越高，晶核的诱导期越短，这说明在晶体成核过程中，取向起决定性作用。并且，在次级成核模型中，不同方向上晶体的生长速率与生长前沿的局部取向之间有良好的相关性，证实了局部取向对晶体生长的重要作用。

胡文兵课题组[35]从单轴拉伸延伸到不对称/对称双轴拉伸诱导聚合物结晶，对拉伸过程进行了动态蒙特卡罗模拟。相较于单轴拉伸，双轴拉伸对应变诱导聚合物结晶的热力学影响较小，而动力学影响较大。并且，聚合物网络的相邻交叉拉伸极大地阻碍了结晶的发展，导致结晶度较低，晶粒较小，如Fig.6所示。双轴拉伸可以有效地抑制聚合物晶体的片层厚度，从而影响聚合物材料的宏观性能。

Tervoort等[36]设计了一款V型金属芯轴双轴拉伸装置，包括进料、拉伸及退火3个单元。通过对比拉伸前后标记的方形区域尺寸变化，证明成功制备了拉伸比为5×5的BOPP薄膜。此外，建立了该装置在双向拉伸过程中变形场的理论模型，计算得到双轴拉伸时的稳态力与实验室观测值比较吻合，该模型能够对不同拉伸比的双向拉伸过程进行快速的参数测定。

3 BOPP薄膜的性能

BOPP薄膜的性能与其内部结构密切相关，不少学者通过调控加工工艺及改性原料等方式改变BOPP薄膜的内部结构，进而制备出性能更加优异或具有特定应用场景的BOPP薄膜制品，如压敏胶带[37,38]、薄膜电容器[39]、锂离子电池隔膜[40,41]等，拓宽了BOPP薄膜的应用场景。

3.1 力学性能

De Vries等[42]指出，MDOPP薄膜与BOPP薄膜的非线性力学行为存在显著差异，通过测定薄膜的双折射率与晶区取向，发现薄膜的抗初始撕裂性能随平均取向程度的提高而降低。Orbey等[43]讨论了结晶度及MD取向程度对BOPP薄膜力学性能及光

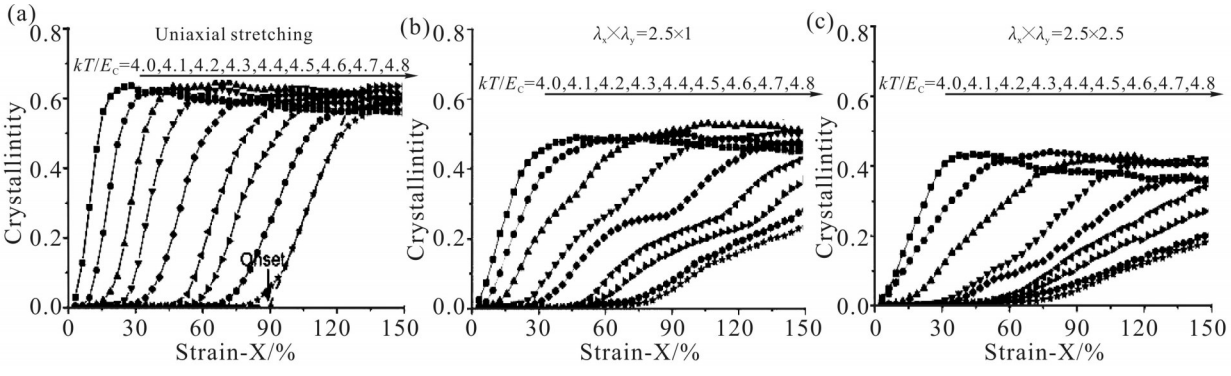


Fig. 6 Strain (along *X* axis) evolution curves of crystallinity at various temperatures for (a) uniaxial and (b, c) biaxial stretching with the final draw aspect ratios (b) $\lambda_x \times \lambda_y = 2.5 \times 1$ and (c) $\lambda_x \times \lambda_y = 2.5 \times 2.5$ under the constant strain rates along *X* axis[35]

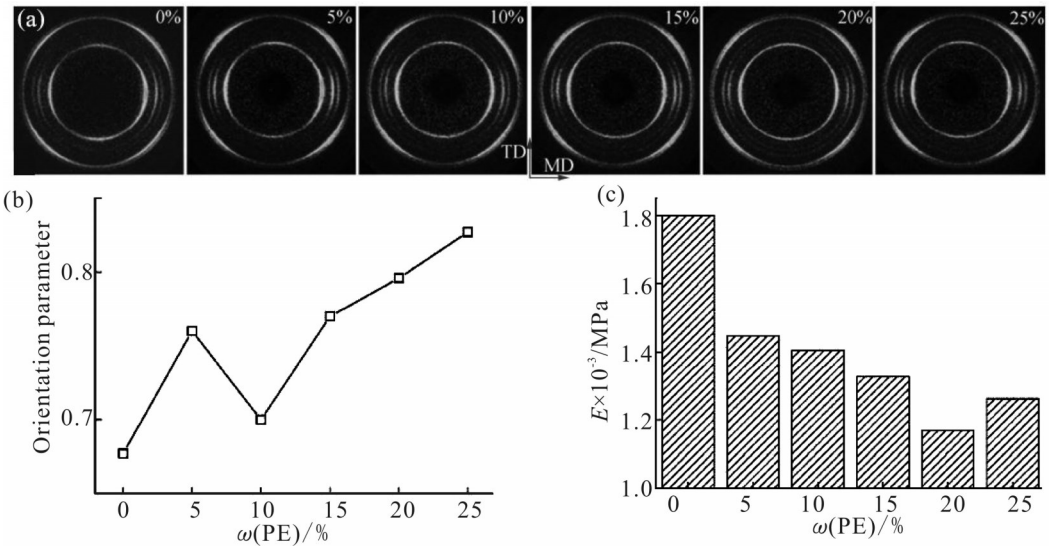


Fig. 7 (a) 2d-WAXD patterns of the BOPP films with different contents of PE; (b) orientation parameter along TD for different BOPP films; (c) elastic modulus along MD[45]

学性能的影响,研究表明,薄膜的弹性模量、屈服应力及拉伸强度在2个方向上都随着结晶度和MD取向程度的增加而提高,但屈服应变和抗撕裂扩展性能没有显著变化,且薄膜的雾度提高,光学性能降低。Kanai等[44]指出,PP树脂的低结晶度及宽分子量分布能够改善薄膜厚度的均匀性,从而降低破膜几率。

高柔软度的BOPP薄膜能够用来覆盖柔性印刷电路板,保护其免受外界环境损伤。Meng等[45]采用实验室级双向拉伸设备研究了拉伸温度和PP基体中PE添加量对薄膜柔软度的影响。通过弹性模量表征薄膜柔软度,PE含量恒定时,拉伸温度越高,薄膜应力水平越低,模量越小;拉伸温度保持恒定,PE含量逐步增加,由2d-WAXD (Fig.7(a)所示) 计算晶区取向,沿TD的取向参数由0.68增加至0.83,MD模量降低,BOPP薄膜柔软度提高。研究结果表明,通过改变晶体取向度能够有效调节薄膜的柔软度,从而制备得到高柔软度的BOPP薄膜。

包装用BOPP薄膜的芯层一般以PP为主体,加混一些功能性助剂,如增刚剂、抗静电剂、抗粘连剂等。增刚剂的主要成分为氢化石油树脂,通常为饱和烃类低聚物,与聚烯烃具有良好的相容性。Masuda等[46]通过引入长链支化聚丙烯(LCB-PP)及氢化聚双环戊二烯(hDCPD)制备三元共混BOPP薄膜,LCB-PP分子链中的支化点被排除在晶区外,作为晶粒之间系带分子的连接点能够更均匀地传递拉伸应力,从而改变了TD拉伸过程中的分子链取向行为,并且与hDCPD协同作用提高了BOPP薄膜MD的力学性能。Kong等[47]利用双螺杆挤出机将PP与双环戊二烯基氢化烃树脂(HCR)共混并制备BOPP薄膜,由于HCR是无定形的低聚物,共混后会阻碍PP的结晶,从而能够提高薄膜的透明度,降低BOPP薄膜的加工温度。此外,具有高T_g的HCR能够改善薄膜的刚度及气体阻隔性能,增加包装挺括度。

3.2　阻隔性能

Taraiya等[48]对单轴拉伸及双轴拉伸的PP样品进行了氧渗透性的测定。通过X射线及样品密度、折射率的相关数据,构建了基于两相模型的Hermans非晶区取向函数。研究表明,单轴拉伸和双轴拉伸均可降低PP的透氧性,而氧渗透率与非晶区取向之间存在密切联系,非晶区取向程度提高,透氧率降低,薄膜的阻隔性能更好。Lin等[49]进一步验证了薄膜透氧性与非晶区tie链(系带分子)迁移率之间的一对一相关性。相同的双轴拉伸比下,与同步拉伸相比,顺序拉伸在TD的取向较MD更高,且顺序拉伸对薄膜阻隔性能的促进效果略优于同步拉伸。此外,通过建立工业化生产的顺序拉伸BOPP薄膜与不平衡拉伸比的相关性,说明非晶区tie链在拉伸方向的迁移率取决于拉伸过程中的最终应力。工业上常常将PP与其他聚合物进行共挤,得到多层结构的薄

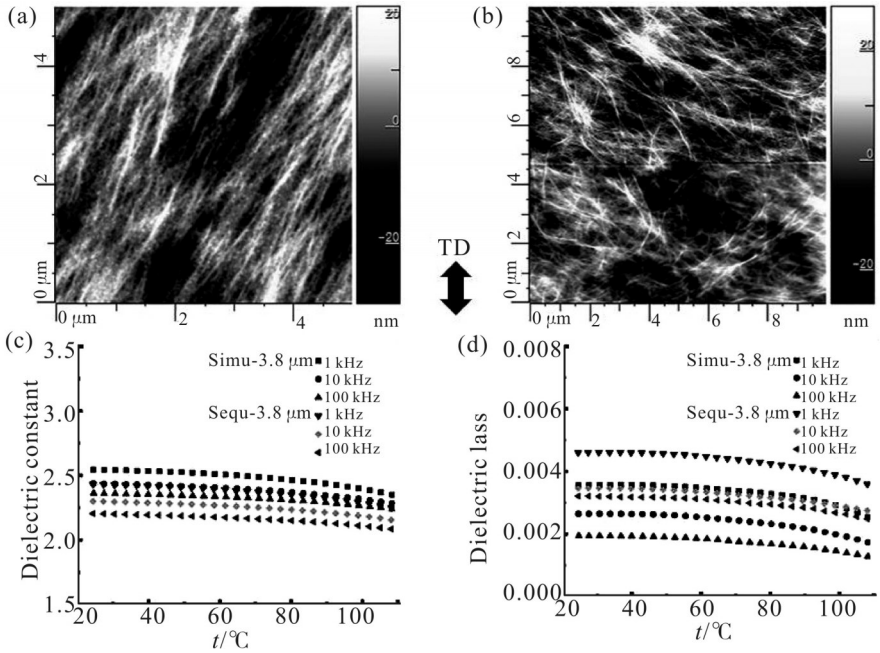


Fig. 8 AFM micrographs(scan area: 10 μm × 10 μm) of BOPP films prepared by different stretching modes: (a, b) sequentially biaxial stretch and simultaneously biaxial stretch; BOPP films with the same thickness but different stretching modes, temperature dependent curves of (c) dielectric constant and (d) dielectric loss [52]

膜以提高其阻氧性能，而复杂的结构不利于薄膜的回收利用，因此需要开发阻氧性能优异的单层聚合物材料。Shim等[50]研究了双轴拉伸PP/纳米黏土复合膜的阻氧性能，研究发现，随着拉伸比的增大，纳米黏土在PP基体中能够沿第二拉伸方向均匀分散，其层间距由2.03 nm降低至1.30 nm，对应的阻氧性能得以提升，且几乎不受湿度影响。

3.3 介电性能

BOPP薄膜通常作为分离电容器中正负电荷的绝缘层，具有击穿强度高、介电损耗低及放电速度快等优点。Rytöluoto等[51]报道了流延膜的结晶形态和双轴取向对BOPP薄膜的结构及介电完整性的影响，采用大面积自修复击穿测量方法分析了BOPP薄膜的直流介质击穿特性。研究表明，与无取向薄膜导致传播型击穿效果相比，BOPP薄膜的常规单孔击穿行为在电绝缘性能方面具有更强的优势。并且，击穿强度与双轴拉伸比有关，拉伸比越高，BOPP薄膜的击穿性能越好。Zeng等[52]通过调控顺序和同步双向拉伸2种模式来调节薄膜的厚度、伸直链晶体含量、纤维形貌及取向结构，Fig.8(a, b)为不同拉伸模式制备的BOPP薄膜的AFM图像，由于制备过程中较大的拉伸应力，2种薄膜均形成了明显的原纤化结构，其中顺序拉伸BOPP薄膜中纤维沿TD定向排布，而同步拉伸BOPP薄膜的纤维呈现各向同性排布。BOPP薄膜的介电常数和介电损耗随温度的变化关系如Fig.8(c, d)所示，研究表明，具有热稳定性的伸直链晶体和各向同性的纤维网络有利于提高击穿强度、降低介电损耗。Xiong等[53]同样通过顺序拉伸和同步拉伸制备了不同厚度的BOPP薄膜，同步拉伸BOPP薄膜的结晶度更高，且晶区取向呈现各向同性，因而表现出更高的击穿强度和更大的放电能量密度。

4 结语与展望

本文首先综述了BOPP薄膜在双向拉伸过程中的结构演变，PP经双向拉伸后，分子链发生取向，取向程度和MD/TD拉伸比率密切相关；随后本文总结了基于双向拉伸的计算机模拟相关研究，通过建立合适的模型能够在极高的空间和时间分辨率上模拟分子链的动态行为，有利于更全面和深入地了解BOPP在双向拉伸过程中的结构变化；最后，本文总结了BOPP薄膜的抗撕裂性、阻隔性及介电性能等，通过改变双向拉伸过程中的聚集态结构可以有效调控BOPP薄膜的各项性能。

目前BOPP薄膜主要应用于包装领域,功能性BOPP薄膜在电子、医疗等行业的应用研究也已崭露头角,随着技术的不断进步和市场的不断拓展,BOPP薄膜将在更多领域发挥重要作用。同时,环保趋势的推动和产业链延伸与整合也将为BOPP薄膜行业的发展带来新的机遇和挑战。

参考文献:

[1] 胡小忠, 柳和生, 赖家美. 聚丙烯薄膜的双向拉伸工艺研究[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(4): 13-18.
Hu X Z, Liu H S, Lai J M. Research on biaxial stretching process of polypropylene film[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2004, 30(4): 13-18.

[2] Kanai T, Uehara H, Sakauchi K, *et al*. Stretchability and properties of biaxially oriented polypropylene film[J]. International Polymer Processing, 2006, 21: 449-456.

[3] 马茜茜. 聚丙烯薄膜(BOPP)的生产技术研究进展[J]. 化工管理, 2015(31): 100-101.
Ma Q Q. Research progress in production technology of polypropylene film (BOPP) [J]. Chemical Engineering Management, 2015(31): 100-101.

[4] 王雷, 韩文彬, 朱书贞. 双向拉伸塑料薄膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

[5] 潘鸣宇. BOPP薄膜同步双向拉伸系统的结构优化研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
Pan M Y. Study on structure optimization for synchronization bidirectional stretching system of BOPP film[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.

[6] 齐先锋, 王兆中, 张庆, 等. BOPP薄膜的生产工艺和原料介绍[J]. 中国包装, 2023, 43(11): 27-34.
Qi X F, Wang Z Z, Zhang Q, *et al*. Introduction to the production process and raw materials of BOPP film[J]. China Packaging, 2023, 43(11): 27-34.

[7] DeMeuse M T. Fundamentals of biaxial stretching and definitions of terms[M]// Biaxial stretching of film. Elsevier, 2011: 3-13.

[8] Yoshida S, Sawada T, Kawamura T, *et al*. Investigation of a rheo-optical method for determining the in-situ molecular orientation behavior in stretching films under biaxial deformation[J]. Polymer Testing, 2011, 30: 893-898.

[9] Zhu J, Liu S, Lu Y, *et al*. A versatile biaxial stretching device for in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering measurements of polymer films[J]. Review of Scientific Instruments, 2023, 94: 023906.

[10] Meng L, Lin Y, Xu J, *et al*. A universal equipment for biaxial stretching of polymer films[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33: 754-762.

[11] Egoshi K, Kanai T, Tamura K. The evaluation of biaxial stretchability of polypropylene films using a newly developed test machine[J]. AIP Conference Proceedings, 2019, 2055: 060005.

[12] Capt L, Rettenberger S, Münstedt H, *et al*. Simultaneous biaxial deformation behavior of isotactic polypropylene films[J]. Polymer Engineering & Science, 2003, 43: 1428-1441.

[13] 涂志刚. BOPP烟膜专用抗静电母料的研究[J]. 塑料包装, 2008, 18(4): 23-27.
Tu Z G. Research on special antistatic masterbatch for BOPP smoke film[J]. Plastics Packaging, 2008, 18(4): 23-27.

[14] 周鹏. 在BOPP薄膜中使用抗静电剂的研究[J]. 塑料制造, 2010(8): 61-63.
Zhou P. Study on the antistatic agent used in BOPP film[J]. Plastics Manufacture, 2010(8): 61-63.

[15] 毕大鹏, 李家政, 潘明旺. 塑料包装薄膜粘连性研究及其应用现状[J]. 保鲜与加工, 2009, 9(6): 11-15.
Bi D P, Li J Z, Pan M W. Research and application status of blocking plastic film[J]. Storage and Process, 2009, 9(6): 11-15.

[16] Wu Z, Hu H, Zhang Y, *et al*. Influence of hydrogenated petroleum resin on structure evolution and properties of polyethylene film during biaxial stretching process[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31: 103.

[17] 林寿炜, 黑彦飞, 徐董, 等. 氢化石油树脂对流延聚丙烯薄膜性能的影响[J]. 塑料工业, 2024, 52(2): 141-144.

Lin S W, Hei Y F, Xu D, *et al*. Effects of applying hydrogenated petroleum resin on properties of isotactic polypropylene casting film[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(2): 141-144.

[18] Uejo H, Hoshino S. Structure of biaxially oriented polypropylene film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14: 317-328.

[19] Umemura T, Akiyama K, Couderc D. Morphology and electrical properties of biaxially- oriented polypropylene films[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1986, EI-21: 137-144.

[20] Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. Structure and properties of MDO stretched polypropylene[J]. Polymer, 2009, 50 3981-3989.

[21] Yang W, Li Z M, Xie B H, *et al*. Stress-induced crystallization of biaxially oriented polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 686-690.

[22] Karacan I, Taraiya A K, Bower D I, *et al*. Characterization of orientation of one- way and two- way drawn isotactic polypropylene films[J]. Polymer, 1993, 34: 2691-2701.

[23] Díez F J, Alvariño C, López J, *et al*. Influence of the stretching in the crystallinity of biaxially oriented polypropylene (BOPP) films [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81: 21-25.

[24] Tamura S, Takino K, Yamada T, *et al*. Crater formation mechanism on the surface of a biaxially oriented polypropylene film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126: 501-512.

[25] 卢洪超, 徐萌, 权慧, 等. 双向拉伸过程中聚丙烯薄膜结构与性能的演变[J]. 塑料工业, 2023, 51(9): 82-87.

Lu H C, Xu M, Quan H, *et al*. Evolution of polypropylene film structure and properties during biaxial stretching[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(9): 82-87.

[26] Nie H Y, Walzak M J, McIntyre N S. Draw- ratio- dependent morphology of biaxially oriented polypropylene films as determined by atomic force microscopy[J]. Polymer, 2000, 41: 2213-2218.

[27] Lüpke Th, Dunger S, Sänze J, *et al*. Sequential biaxial drawing of polypropylene films[J]. Polymer, 2004, 45: 6861-6872.

[28] Zhang D X, Ding L, Yang F, *et al*. Comparison of the structural revolution of β polypropylene during the sequential and simultaneous biaxial stretching process[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39: 620-631.

[29] Nitta K, Sawada T, Yoshida S, *et al*. Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. Polymer, 2015, 74: 30-37.

[30] 吴沛飞, 尚新春. 超高分子薄膜双向拉伸的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 92-98.

Wu P F, Shang X C. Optimization analysis for biaxial tension of ultra-high molecular weight polymer films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 92-98.

[31] Hartmann S, Gilbert R R, Sguazzo C. Basic studies in biaxial tensile tests[J]. GAMM-Mitteilungen, 2018, 41: e201800004.

[32] Attar H, Luo Y M, Chevalier L, *et al*. Identification of anisotropic properties of polymer sheets from heterogeneous biaxial tests[J]. Polymer Testing, 2022, 115: 107721.

[33] Kushizaki Y, Tokihisa M, Tomiyama H, *et al*. The sequential analysis of film deformation behavior during successive biaxial stretching process[J]. Advanced Materials Research, 2013, 747: 611-614.

[34] Nie C, Peng F, Xu T, *et al*. Biaxial stretch-induced crystallization of polymers: a molecular dynamics simulation study[J]. Macromolecules, 2021, 54: 9794-9803.

[35] Luo W, Mi R, Wei Y, *et al*. Biaxially strain- induced polymer crystallization studied by dynamic Monte Carlo simulations[J]. Polymer, 2024, 300: 126983.

[36] Ghazaryan G, Schaller R, Tervoort T A. A new method for continuous solid - state biaxial orientation of polymeric films[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58: 352-362.

[37] Strobel J M, Nam S. Orientation development in retensilized, biaxially oriented polypropylene films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 159-168.

[38] 顾留辉. BOPP压敏胶粘带试验技术及胶粘剂厚度对粘持特性影响的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.

Gu L H. Study on test methods of BOPP PSAT and affect from

the change of the PSA thickness[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.

[39] Li J, Wang S, Zhu Y, *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: 10659-10668.

[40] Yang S, Gu J, Yin Y. A biaxial stretched *β*-isotactic polypropylene microporous membrane for lithium- ion batteries[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 45825.

[41] Ding L, Li D, Zhang S, *et al*. Annealing determined *β*- phase polypropylene crystal texture, separator porous channels after biaxial stretching, and lithium- ion battery performances[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30: 1-16.

[42] De Vries A J. Structure- properties relationships in biaxially oriented polypropylene films[J]. Polymer Engineering and Science, 1983, 23: 241-246.

[43] Yuksekkalayci C, Yilmazer U, Orbey N. Effects of nucleating agent and processing conditions on the mechanical, thermal, and optical properties of biaxially oriented polypropylene films[J]. Polymer Engineering & Science, 1999, 39: 1216-1222.

[44] Tamura S, Kuramoto I, Kanai T. The effect of molecular structure of polypropylene on stretchability for biaxially oriented film[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52: 1383-1393.

[45] Meng L, Chen X, Lin Y, *et al*. Improving the softness of BOPP films: from laboratory investigation to industrial processing[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35: 1122-1131.

[46] Masuda J, Ohkura M. Preparation and characterization of biaxially oriented polypropylene film with high molecular orientation in the machine direction by sequential biaxial stretching[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 4031-4037.

[47] Kong W S, Ju T J, Park J H, *et al*. Modification of biaxially oriented polypropylene films using dicyclopentadiene based hydrogenated hydrocarbon resin[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35: 859-866.

[48] Taraiya A K, Orchard G A J, Ward I M. The effect of amorphous orientation on the oxygen permeability of polypropylene films [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31: 641-645.

[49] Lin Y J, Dias P, Chen H Y, *et al*. Relationship between biaxial orientation and oxygen permeability of polypropylene film[J]. Polymer, 2008, 49: 2578-2586.

[50] Jung B N, Jung H W, Kang D H, *et al*. A study on the oxygen permeability behavior of nanoclay in a polypropylene/nanoclay nanocomposite by biaxial stretching[J]. Polymers, 2021, 13: 2760.

[51] 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.

[52] Zeng S, Li Q, Liu H, *et al*. Structural characters of biaxially stretched polypropylene films and the relevant electrical insulating properties[J]. Journal of Polymer Engineering, 2023, 43: 497-507.

[53] Jie X, Xin W, Xiao Z, *et al*. How the biaxially stretching mode influence dielectric and energy storage properties of polypropylene films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138: 50029.

Progress on Research of the Structure and Properties of Biaxially Oriented Polypropylene Film

Yi Yang[1,2], Bao Wang[2,3], Bo Zhang[4], Linyan Bao[4], Rui Zhang[5], Dong Xu[5], Pengju Pan[2,3]

(*1. Polytechnic Institute of Zhejiang University, Hangzhou 310015, China; 2. Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, China; 3. State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. China Tobacco Zhejiang Industrial Company Limited, Hangzhou 310009, China; 5. Wenzhou GETTEL Plastic Industry Co., Ltd., Wenzhou 325000, China*)

ABSTRACT: Biaxially oriented polypropylene (BOPP) film is a widely used polymer material in the market due to its excellent optical as well as mechanical properties. Polypropylene undergoes complex structural changes during biaxial stretching. It is crucial to elucidate the formation mechanism of the aggregated structure of BOPP film under biaxial stretching for optimizing its performance. This article summarized the relevant research on the structure and properties of BOPP film by domestic and foreign scholars, including the structural characterization and computer simulation of BOPP film during biaxial stretching, as well as the relationship between the structure and properties of BOPP film. This review may guide the production and application of BOPP film.

Keywords: polypropylene; biaxial stretching; aggregated structure; crystallization; orientation