

电介质聚丙烯薄膜晶体结构研究

孙朦¹, 龙厚尹¹, 柏潇¹, 闫寿科^{1,2}, 孙晓丽¹

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;
2. 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 电介质聚丙烯薄膜是干式直流电容器的核心, 是新能源发电和柔性直流输电的“心脏”, 直接影响电能变换的质量与安全。聚丙烯薄膜的晶体结构对电容器的性能起着决定性的作用。本文对三种聚丙烯(PP)粒料经流延双轴拉伸制备成的电容器用电介质薄膜(BOPP)的晶体结构采用广角 X-射线衍射、傅里叶变换红外光谱、差示量热扫描等表征法进行了研究。表征结果发现, 三种 BOPP 电介质薄膜均由 α 相构成, 但其结晶度、熔点以及不同晶面方向上的晶粒尺寸存在较大差别。其中, 基于北欧粒料的电介质薄膜熔点最低(169 $^{\circ}\text{C}$), 结晶度最高(59.8%), 且在[060]方向上的晶粒尺寸最大。红外光谱结果表明, 基于北欧粒料的 BOPP 试样中, 序列长度为 $n=14$ 的 3_1 螺旋链段最多。通过对 BOPP 薄膜熔融重结晶后试样的研究发现, 三种粒料的结晶度几乎无差别($\sim 53\%$), 但北欧 PP 粒料的非等温结晶温度最高(119 $^{\circ}\text{C}$), 且在熔融过程出现明显 β 相熔融峰。中石化 PP 粒料的非等温结晶温度最低, 较北欧 PP 粒料低 3 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 聚丙烯; 电介质薄膜; 结晶; 结构; 熔融

Study on Crystal Structure of Dielectric Polypropylene Films

SUN Meng¹, LONG Houyin¹, BAI Xiao¹, YAN Shouke^{1,2}, SUN Xiaoli¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science & Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: The dielectric polypropylene film is not only the core of dry DC capacitor, but also the “key” of new energy power generation and flexible DC transmission, which directly influences both quality and safety of electric energy conversion. The crystal structure of polypropylene film plays decisive role in the performance of capacitor. In this paper, the crystal structure of the dielectric film of capacitor (BOPP), which is made of three kinds of polypropylene pellets by way of casting bi-axially drawing, is studied by such characterization method as wide-angle X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. It is found by the characterization result that three kinds of BOPP dielectric films are predominantly composed of α -crystal structures. However, there are notable differences among the films in terms of their crystallinity, melting temperature and the crystallite size in various orientations. The melting point of dielectric film based on Borealis grains is minimum (169 $^{\circ}\text{C}$), the degree of crystallinity is highest (59.8%) and the crystals size along the [060] direction is maximum. The result of infrared spectrum shows that in BOPP species based on Borealis grains the 3_1 helical chain segments with sequence lengths $n=14$ is maximum. It is found by the study of specimens after melting recrystallization of BOPP film that the crystallinity of three kinds of grains is almost identical (about 53%). However, the non-isothermal crystallization temperature of Borealis PP grains is highest (119 $^{\circ}\text{C}$) and obvious a β -phase melting peak is occurred during the melting period. In comparison, non-isothermal crystallization temperature of Sinopec PP grains is the lowest, which is 3 $^{\circ}\text{C}$ less than that of the Borealis grains.

收稿日期: 2023-11-06

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2401502)。

Keywords: polypropylene; dielectric film; crystallization; structure; melting

0 引言

随着社会的高速发展,能源问题逐渐成为人们关注的焦点,合适且高效的储能方式是能源革命的决定性因素。其中电容储能因其环保、可多次使用等优点被广泛应用于日常生活工作中,电容器作为电路系统中重要的元器件之一,具有储能、补偿、稳频等作用。电容器可分为陶瓷电容器、铝电解电容器、钽电解电容器、薄膜电容器等,其中薄膜电容器因具有击穿场强高、柔性和机械性能良好、易规模化生产等优势而广泛应用于柔性直流输电系统、电子电路、模拟滤波器网络等领域^[1]。薄膜电容器主要有箔式结构和金属化薄膜结构,箔式结构的储能电容器储能密度较低,安全性也低。相比于箔式结构,金属化薄膜结构击穿场强、稳定性及安全性较高^[2]。此外,金属化薄膜电容器具有自愈特性^[3-4],其在超高压柔性直流电网、高速铁路和新能源电动汽车领域中具有广泛的应用。常见的金属化薄膜材料包括双轴拉伸聚丙烯(BOPP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等。金属化的双轴拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜因其极低的介电损耗(0.02%)和高击穿场强(720 MV/m)^[5-6]成为目前工业化应用最广泛的电容器薄膜介质^[7]。

聚丙烯(PP)的侧甲基结构导致聚丙烯分子链形成 3_1 螺旋构象^[8],即3个重复单元为一个螺旋周期,并且在结晶内部分子链也是以螺旋状存在,聚丙烯存在4种最为常见晶型 α 、 β 、 γ 和近晶型^[9-11]。其中, α 、 β 相因最易获得而得到广泛研究。 α -PP为热力学最稳定相,其熔点在170℃左右。 β -PP为热力学亚稳态,熔点较低,在150~160℃之间^[11],这种晶相只能在特定条件下形成,如:对PP熔体施加流场作用^[12],添加 β 成核剂^[9],或者在温度梯度下结晶^[13]。值得关注的是,两种晶体中的分子链结构为 3_1 螺旋构象,因此,两种晶相之间可发生相转变。例如,Lezak等^[14]发现在拉伸过程中存在 β -PP向 α -PP转变的过程,普遍认为无定形区域发生层间滑移,这种滑移是由拉伸过程中的局部区域形变和晶胞体系滑移所导致的,包括(110)晶面在[001]方向的滑移和(110)晶面在[1 $\bar{1}$ 0]方向的横向滑移。由于 β 相的密度小, α 相密度大,在一定的拉伸条件下薄膜表面分子链堆叠形态和体积发生变化,形成

细密的微孔。可见,拉伸有利于聚丙烯形成热力学稳定的 α 相,因此BOPP薄膜电容器器件在多物理场中表现出优异且稳定的性能。

虽然我国早已实现了聚丙烯的生产和制备,但这些粒料一般应用于汽车部件、器具、注塑件、纺丝等领域。由于生产技术问题,国产聚丙烯粒料制备的BOPP薄膜目前尚不能满足电容器介质膜的使用要求,BOPP薄膜用聚丙烯粒料仍依赖于进口。最近几年,为了打破国外的垄断,解决这个“卡脖子”的问题,国内的一些企业开始研发用于电容器介质膜的聚丙烯粒料。目前,中石化已经研发出电工级聚丙烯粒料、电容器用聚丙烯薄膜、全国产化柔性直流输电换流法用干式电容器等产品,2022年12月,应用超纯净电容器粒料FC03生产的直流干式电容器通过型式试验。

考虑到聚丙烯薄膜晶体结构对电学性能起着关键性的作用,为了给进一步开发高品质的电介质聚丙烯薄膜提供理论依据,本实验选择不同国家的PP粒料,经过不同厂家流延双轴拉伸后制备成BOPP薄膜,对薄膜的晶体结构进行了表征。表征结果发现,3种PP粒料生产的BOPP薄膜均由 α 相构成,因此具有相似的晶体结构热稳定性,北欧试样熔点最低(169℃),结晶度最高(59.8%)。3种PP粒料的BOPP薄膜在不同晶面方向的晶粒尺寸存在较大差别,北欧试样在[060]方向上的晶粒尺寸最大。红外光谱结果表明,基于北欧粒料的BOPP试样中,序列长度为 $n=14$ 的 3_1 螺旋链段最多。在熔融完全去除热历史后的重结晶过程中,3种PP粒料的结晶度几乎无差别(~53%),但北欧PP粒料的非等温结晶温度最高(119℃),且在熔融过程出现明显 β 相熔融峰。中石化PP粒料的非等温结晶温度较北欧PP粒料低3℃。

1 实验部分

1.1 试样

实验中用到的样品信息见表1。

表1 样品信息
Table 1 Specimen information

试样	牌号	生产厂家	拉膜厂家
1	HC300BF	北欧化工	A
2	5014L HPT-1	大韩油化	B
3	20302	中石化	C

注:后续为方便表述,用生产厂家的简称代表每种试样的名称。

1.2 实验仪器及表征方法

1.2.1 实验仪器

光学显微镜(OM),Axioskop 40A,北京普瑞赛公司;差示扫描量热仪(DSC),DSCQ 200,TA instruments 公司;广角 X-射线衍射(WAXD),Ultima IV,Rigaku 公司;傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪,Spectrum 100,Perkin-Elmer 公司。

1.2.2 表征方法

利用光学显微镜(OM)透射模式观察试样形态结构。利用差示扫描量热仪(DSC)以 10 ℃/min 的升温速率升温至 200 ℃,恒温 10 min 消除热历史,再以 10 ℃/min 的速率降至 30 ℃,最后以 10 ℃/min 的速率升温至 200 ℃,分析试样的熔融和结晶行为。利用广角 X-射线衍射(WAXD)反射模式测量试样晶体结构,2θ 范围为 3~90°。利用傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析试样的结构信息,测试波数范

围为 4 000~400 cm⁻¹。

2 实验结果

3 种 BOPP 薄膜的形态结构 OM 显微图,见图 1。首先,使用 OM 对试样的形态结构进行了观察,从图 1 中可以看到北欧、韩国、中石化 3 种 BOPP 薄膜均呈现环状陨石坑结构,这可能是拉伸过程中由 β 相到 α 相转变时,晶体发生了位错或晶粒坍塌。据文献报道,当拉伸温度较低时,在拉伸初始阶段,拉伸造成的微孔会变成浅凹痕导致双拉试样表面出现较少的陨石坑;而当拉伸温度较高时,拉伸造成的孔洞较深,试样表面会形成陨石坑^[15]。从图 1(c)可以看出中石化的试样环状陨石结构最少,北欧和韩国试样环状陨石结构较密集,与双轴拉伸工艺(拉伸顺序、拉伸温度)及 PP 粒料的品质相关。

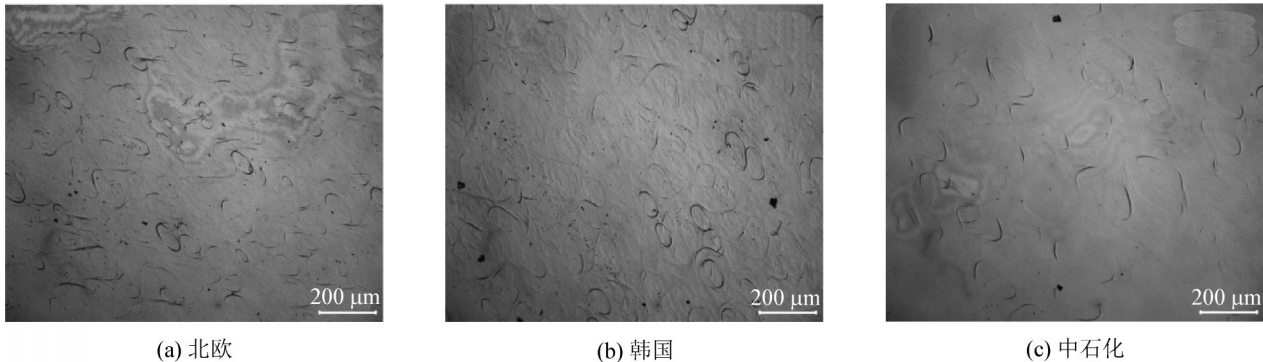


图1 3种BOPP薄膜的形态结构OM图
Fig. 1 OM images of configuration structure of three kinds of BOPP films

利用 DSC 表征北欧、韩国、中石化 3 种薄膜的熔融和结晶行为,见图 2。从图 2 可以看出,双轴拉伸后试样的熔融温度向高温方向移动,熔融温度约 169 ℃。这是由于在拉伸过程中,分子链沿拉伸方向取向排列,片晶发生滑移和破裂产生碎晶,随后应力诱导这些碎晶形成了晶体结构更完善、熔点更高

的晶体。拉伸后北欧、韩国、中石化 3 种薄膜试样的起始熔融位置均在 147 ℃ 附近,熔限较宽,说明薄膜试样中存在完善程度不同的晶体,在熔融过程中不完善的晶体先熔融。第 1 次升温过程中北欧、韩国、中石化 3 种薄膜熔点和熔融起始位置和结束位置相近,说明其具有相似的结构热稳定性。

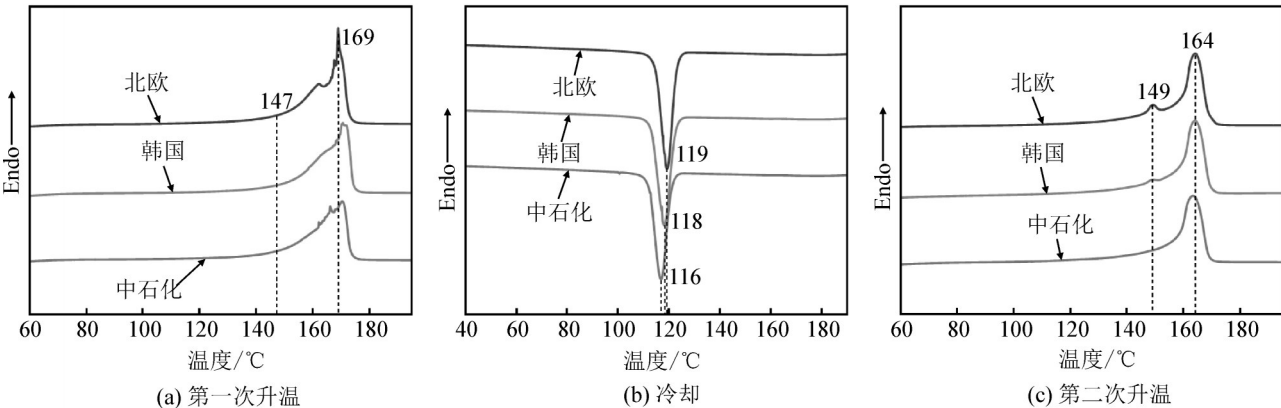


图2 3种试样DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of three kinds of specimens

根据式 $\chi_c = \frac{\Delta H_{m1}}{\Delta H_{m0}} \times 100\%$ 计算出试样的结晶度,其中 ΔH_{m0} 为 100% 结晶度 PP 的熔融焓,为 209 J/g^[16]; ΔH_{m1} 为试样的熔融焓; χ_c 为试样的结晶度。所得数据结果见图 3,第 1 次升温过程中北欧试样的结晶度最高(59.8%),韩国次之(58.8%),中石化最低(54.9%)。在 200 ℃ 恒温 10 min 消除热历史后,北欧、韩国、中石化 3 种材料的非等温结晶度大致相同(~54%),但北欧试样明显出现一个新峰,熔融温度约为 149 ℃,韩国试样在该处也出现微弱的新峰。此熔融峰应为 β 相特征熔融峰^[17],这说明在

北欧和韩国生产的 PP 粒料中含有能起 β 成核剂作用的添加剂,使其在非等温结晶过程中产生一定量的 β 相,从而形成 α 、 β 两相结构,后续需采用 X-射线荧光光谱法对所含的实际添加剂进行分析。BOPP 薄膜未出现 β 熔融峰原因是在拉伸过程中 β 相转变为热力学更稳定的 α 相。在冷却过程中,北欧试样最早出现结晶放热峰,与其他两种材料相比,北欧试样结晶的过冷度小,形成的晶体更为完善,导致其在升温熔融时表现出高的熔融温度。聚丙烯特征衍射峰见表 2。

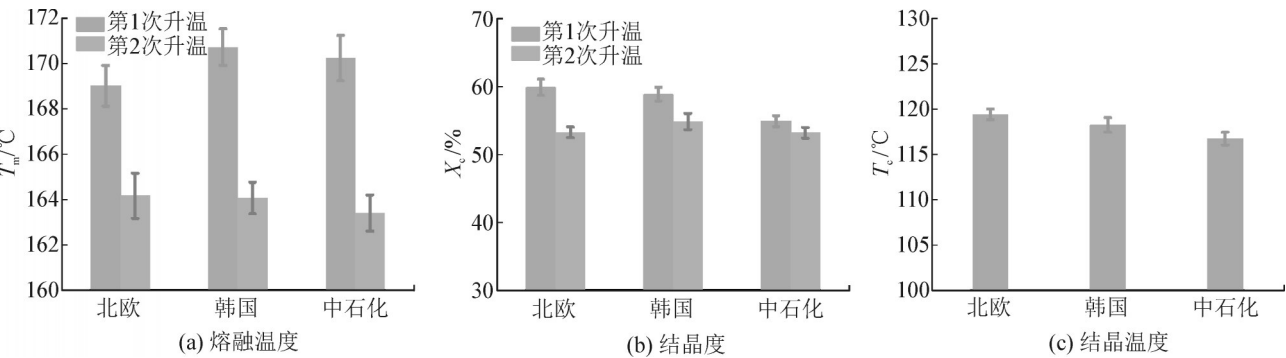


图3 3种试样两次升温过程中测得的熔融温度、结晶度和冷却过程的结晶温度
Fig. 3 Melting temperature of three kinds of specimens measured during two-time heating process and and crystallization temperature during cooling process of crystallinity

表2 聚丙烯特征衍射峰^[18-21]
Table 2 Characteristic diffraction peaks of polypropylene^[18-21]

2θ/(°)	Crystalline plane/(hkl)	PP phase
14.1	(110)	α
16.0	(300)	β
16.8	(040)	α
18.5	(130)	α
21.2	(111)	α
21.8	(041)(131)	α
25.5	(060)	α

综上,3种粒料的结晶度差别较小,但非等温结晶工程中,北欧试样结晶温度最高,且明显出现 β 相熔融峰,表明不同国家生产的PP粒料中存在添加剂的差异。经拉伸处理后,BOPP薄膜的热稳定性和结晶度均有所提高。对北欧试样而言,尽管其结晶度最高,但热稳定性最低。韩国生产PP粒料制备的BOPP薄膜结晶度介于北欧和中石化粒料生产的BOPP薄膜,但热稳定性最佳。

利用WAXD对试样的晶体结构进行了表征,图4(a)显示3种BOPP薄膜在(110)、(040)、(130)、(060)处出现了 α 相的衍射特征峰,与DSC第1次升温过程中仅存在1个熔融峰数据相符合。由于聚丙烯非晶峰的位置位于 $2\theta=17^\circ$ 处,与 α 相的(040)

晶面重合,无法利用分峰拟合的方法来计算结晶度,故本文试样结晶度以DSC计算结果为主。图4(b)给出了3种BOPP薄膜经200 ℃恒温10 min,以10 ℃/min的速率降至30 ℃非等温结晶处理后WAXD结果,北欧试样在 $2\theta=16.0^\circ$ 处出现了 β 相(300)晶面的特征衍射峰,说明试样中同时存在 α 和 β 相,仔细观察可以发现,韩国试样中也有少量的 β 晶,这与DSC第2次升温过程存在2个熔融峰数据相符合。图4(b)为了清晰表达,对曲线进行了垂直移动。

利用一维WAXD的数据,读取每种试样的衍射峰峰位,对北欧、韩国、中石化3种薄膜的晶面间距进行分析结果见图5。从图5(a),可以发现不同国家生产PP粒料获得的BOPP膜相同晶相的间距一致,表明3种BOPP薄膜的晶相一致。进一步对晶粒尺寸进行了研究,采用Scherrer法 $L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$ 计算晶粒尺寸,其中; L_{hkl} 为垂直于(hkl)晶面的平均微晶尺寸(nm); λ 为入射X射线的波长(nm); θ 为Bragg角; β_{hkl} 为hkl晶面衍射峰半峰宽(用弧度表示); k 为Scherrer形状因子,取0.89,计算结果见图5(b)。双轴拉伸后,北欧、韩国、中石化3种薄膜的同种晶面的晶粒尺寸存在较大差异,其中北欧试

样在[060]方向上的晶粒尺寸最大,韩国试样在[130]方向上的晶粒尺寸最大,中石化试样在[110]方向上的晶粒尺寸最大。这种晶粒尺寸差异或是其性能存在差异的原因之一。

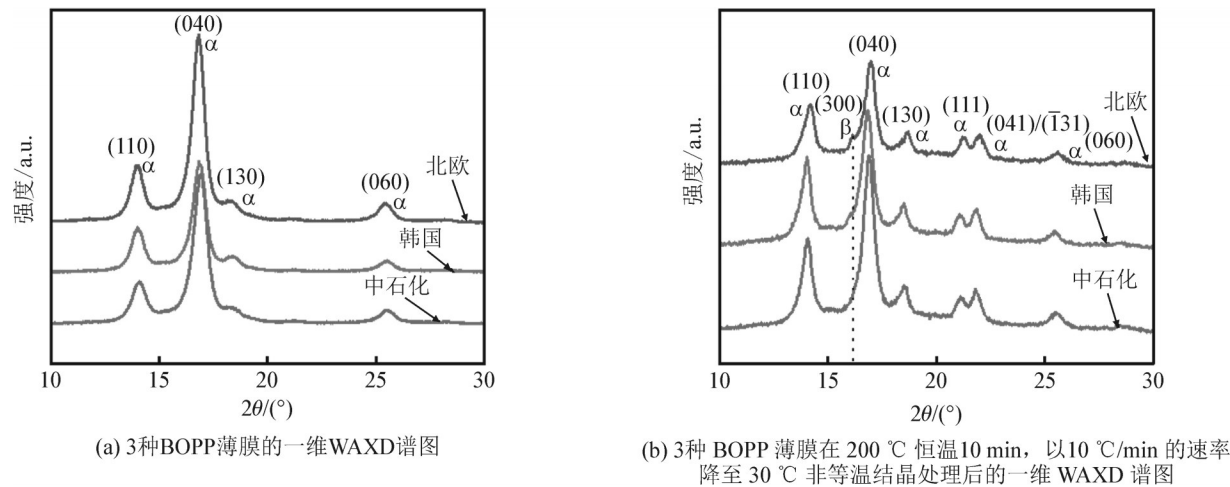


图4 3种BOPP薄膜的一维WAXD谱图、非等温结晶处理后的一维WAXD谱图
Fig. 4 One dimensional WAXD spectra of three kinds of BOPP film and one dimensional WAXD spectra after non-isothermal crystallization treatment

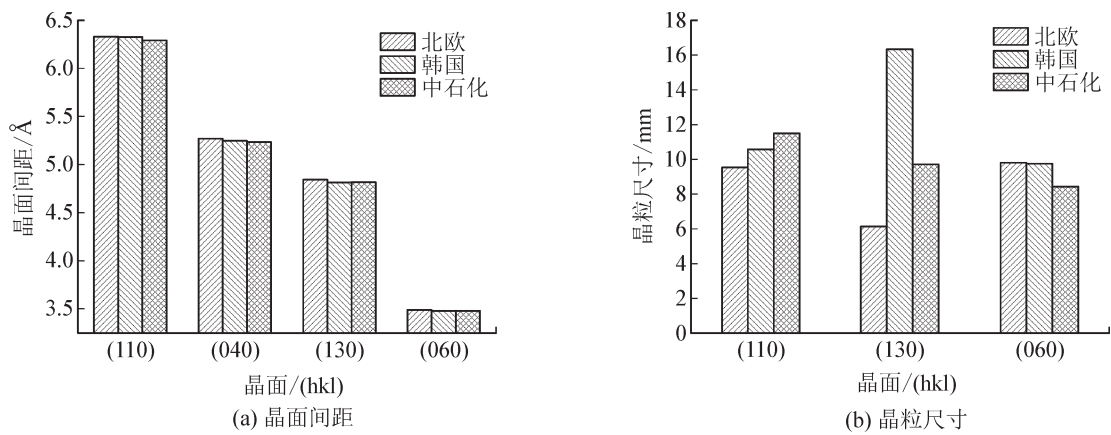


图5 3种BOPP膜的不同晶面间距和对应不同晶面的晶粒尺寸
Fig. 5 Different lattice spacing and crystalline grain size and corresponding different lattice of three kinds of BOPP film

全同立构PP分子链的构象为 3_1 螺旋(TGTG),即3个重复单元为一个螺旋周期,并且PP的构象特征谱带来源于螺旋分子链段内各原子间的协同作用,与螺旋链段序列的长度、含量及活动性有关^[8]。红外特征谱带的波数按照组成螺旋序列的单体单元数“ n ”从小到大排列为:973 cm^{-1} 、1 100 cm^{-1} 、808 cm^{-1} 、900 cm^{-1} 、998 cm^{-1} 、841 cm^{-1} 、1 330 cm^{-1} 、1 167 cm^{-1} 、1 220 cm^{-1} 及940 cm^{-1} ,其中已经确定对应 n 数量的红外特征谱带见表3。在PP的红外特征谱带中,1 457 cm^{-1} 处吸收峰代表亚甲基的对称弯曲振动,其强度只与膜厚有关,因此它可以作为内标峰,排除膜厚影响^[23]。3种试样光谱图和吸收峰强度比见图6。图6(a)为800~1350 cm^{-1} 的红外谱图,3种试样特征峰的位置和强度无明显差别,后续对结晶峰与非晶峰相对强度进行分析。图6(a)中

为了清晰表达,对曲线进行了垂直移动。

表3 红外特征谱带与链段序列的单体单元个数“ n ”的对应关系^[8,22]

Table 3 Corresponding relationship between infrared signature band and monomer unit number n of helical sequence^[8,22]

波数/ cm^{-1}	对应单体单元个数 n
973	5
1 100	6
998	10
841	12
1 220	14

聚丙烯作为半结晶聚合物,其晶区与非晶区对性能的影响一直是人们关注的问题。根据文献报道,当螺旋序列的持续长度小于12个单体单元时,聚丙烯熔体是稳定的,一旦螺旋序列长度超过临界

值12个单体单元时,3,螺旋构象迅速延伸,然后发生结晶。为揭示北欧、韩国、中石化3种薄膜中螺旋序列长度的不同,本文选取了与非晶态相关的 $1\,154\text{ cm}^{-1}$ 和螺旋链段序列长度 $n=14$ 的 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,利用FTIR测试探究不同BOPP膜的结结构。图6(b)为 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,154\text{ cm}^{-1}$ 吸收强度对比图,结果表明北欧试样的晶体中序列长度为 $n=14$ 的螺旋链段最多,韩国次之,中石化最低。这与DSC中第1次升温结果显示的各样品的结晶度排列顺序一致。

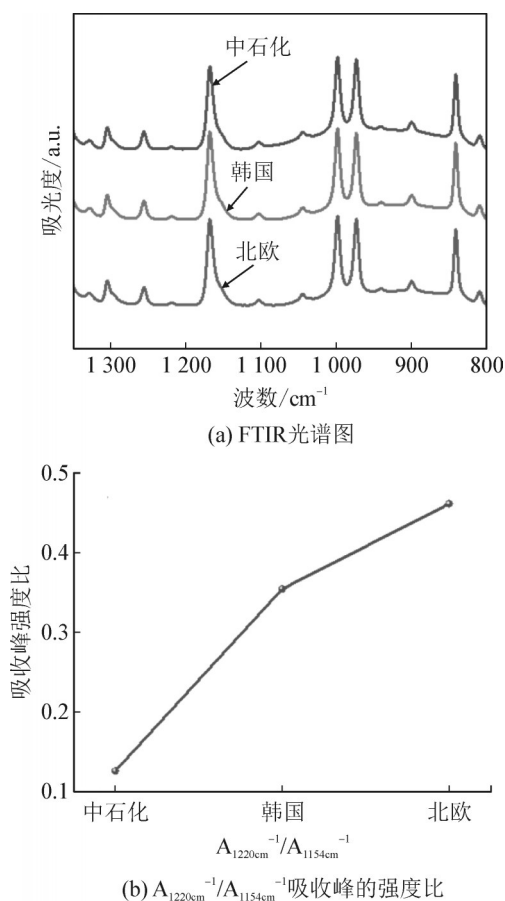


图6 3种BOPP薄膜试样的FTIR光谱图和 $A_{1220\text{cm}^{-1}}/A_{1154\text{cm}^{-1}}$ 吸收峰的强度比

Fig. 6 FTIR spectrogram of three kinds of BOPP film specimens and intensity ratio of $A_{1220\text{cm}^{-1}}/A_{1154\text{cm}^{-1}}$

3 结语

本文表征了北欧、韩国、中石化3种BOPP薄膜的结构。结果表明3种取向薄膜均由 α 相构成,因此具有相似的晶体结构热稳定性,北欧试样结晶度最高(59.8%),但熔点最低(169℃)。3种薄膜在不同晶面方向的晶粒尺寸存在较大差别,北欧化工试样的晶体在[060]方向上的晶粒尺寸最大,韩国试样的晶体在[130]方向上的晶粒尺寸最大,中石化试样

的晶体则在[110]方向上的晶粒尺寸最大。红外光谱研究表明,基于北欧粒料的BOPP薄膜中序列长度为 $n=14$ 的螺旋链段最多。通过对完全去除热历后的熔融重结晶样品的研究发现,3种粒料的结晶度几乎无差别(~53%),但北欧PP粒料的非等温结晶温度最高(119℃),且在熔融过程出现明显 β 相熔融峰,中石化PP粒料的非等温结晶温度最低,较北欧PP粒料低3℃。上述对BOPP薄膜结构的表征是在常温下进行的,由于BOPP薄膜作为电容器薄膜的额定使用温度仅有85℃,远低于其熔点(~165℃),将对这些薄膜在升温过程中结构的演变及其对电学性能的影响开展进一步研究工作。

参考文献

- [1] 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.
- [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] 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.
- [4] 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 & Reactive Power Compensation, 2019, 40(3): 79-83.
- [5] NASH J L. Biaxially oriented polypropylene film in power capacitors[J]. Polymer Engineering & Science, 1988, 28(13): 862-870.
- [6] HO J, JOW T R. High field conduction in biaxially oriented polypropylene at elevated temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(3): 990-995.
- [7] 张丕生,孙福国,徐辉,等. 电容器薄膜用聚丙烯的生产现状[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(3): 59-63.
ZHANG Pisheng, SUN Fuguo, XU Hui, et al. Production status of PP for capacitor films[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(3): 59-63.
- [8] ZHU Xinyuan, YAN Deyue, YAO Hongxi, et al. In situ FT-IR spectroscopic study of the regularity bands and partial-

- order melts of isotactic poly(propylene)[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(7): 354-357.
- [9] LOTZ B. α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics phase reentrancy in polymer crystallization[J]. *Polymer*, 1998, 39(19): 4561-4567.
- [10] MEZGHANI K, PHILLIPS P J. The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene: III. The equilibrium melting point and the phase diagram[J]. *Polymer*, 1998, 39(16): 3735-3744.
- [11] MENYHÁRD A, VARGA J, MOLNÁR G. Comparison of different-nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83(3): 625-630.
- [12] SUN X L, LI H H, YAN S K, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8720-8726.
- [13] LOVINGER A J, CHUA J O, GRYTE C 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(4): 641-656.
- [14] LEZAK E, BARTCZAK Z, GALESKI A. Plastic deformation behavior of β -phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature[J]. *Polymer*, 2006, 47(26): 8562-8574.
- [15] TAMURA S, OHTA K, KANAI T. Study of crater structure formation on the surface of biaxially oriented polypropylene film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(4): 2725-2735.
- [16] HASSAN A, RAHMAN N A, YAHYA R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: Effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, 30(14): 1223-1232.
- [17] KANG Jian, YANG Feng, CHEN Jinyao, et al. Influences of molecular weight on the non-isothermal crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(5): 1461-1482.
- [18] RYTÖLUOTO I, GITSAS A, 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] AURREKOETXEA J, SARRIONANDIA M A, URRUTIBEASCOA I, et al. Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene[J]. *Polymer*, 2003, 44(22): 6959-6964.
- [20] 肖文昌. β 晶型聚丙烯的结晶行为及结晶动力学[D]. 复旦大学, 2009.
- [22] FAVARO M M, BRANCIFORTI M C, BRETAS R E S. A X-ray study of β -phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins[J]. *Materials Research*, 2009, 12: 455-464.
- [22] ZHU X Y, YAN D Y. Influence of the order of polymer melt on the crystallization behavior: II. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2001, 279(6): 546-553.
- [23] KOTSCHKINA A, GRELL M. Determination of the isotacticity of polypropylene by infrared spectroscopy[C]//*Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1967, 16(7): 3731-3736.
- [24] PAINTER P C, WATZEK M, KOENIG J L. Fourier transform infra-red study of polypropylene[J]. *Polymer*, 1977, 18(11): 1169-1172.

作者简介:

孙朦(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为聚丙烯介电材料。E-mail: 1614632871@qq.com。

龙厚尹(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为聚偏氟乙烯类铁电电压电材料的结构调控和性能研究。E-mail: 2247086781@qq.com。

柏潇(1999—),女,博士研究生,主要研究方向为聚偏氟乙烯基聚合物的相转变机制、结构调控。E-mail: 1208819249@qq.com。

闫寿科(1963—),男,教授,主要研究方向为高分子材料多层次结构和结构调控及其结构-性能关系。E-mail: skyan@mail.buct.edu.cn。

孙晓丽(1982—),女,教授,主要研究方向为聚合物的结晶机制、结构调控及性能研究。E-mail: xiaolisun@mail.buct.edu.cn。