

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.004

超声辅助 PP/云母片介电复合材料的制备与性能

程德康,王亚璇,王珊,熊传溪

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:通过超声波辅助法将云母片分散在聚丙烯(PP)基体中,然后通过熔融共混法制备不同组分的PP/云母片复合材料。对复合材料的微观形貌和结构进行表征,研究了PP/云母片复合材料的力学性能、介电性能、击穿强度和储能密度。结果表明,超声波辅助法一定程度上有助于云母片的剥离和分散。当云母片含量为5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大,分别为38.8 MPa和30%。此时材料的介电性能也达到最佳,击穿强度为362 MV/m;储能密度为1.46 J/cm³,相比于PP纯样增长了51%。由于云母片和PP的协同效应,复合材料的介电损耗也维持在较低水平,低于0.05。

关键词:云母片;聚丙烯;超声波辅助法;介电性能;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0016-05

Preparation and Properties of Ultrasonic Assisted PP/Mica Sheet Dielectric Composites

Cheng Dekang, Wang Yaxuan, Wang Shan, Xiong Chuanxi

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : The mica was dispersed in polypropylene (PP) matrix by ultrasound-assisted method, and then PP / mica composites with different components were prepared by melt blending method. The microstructure and morphology of the composites were characterized. The mechanical properties, dielectric properties, breakdown strength and energy storage density of PP / mica composites were studied. The results show that the ultrasonic assisted method is helpful to the separation and dispersion of mica. When the content of mica nanosheet is 5%, the tensile strength and elongation at break of the composite reach the maximum, which are 38.8 MPa and 30%, respectively. At this time, the dielectric properties of the material also surpass that of counterparts, the breakdown strength is 362 MV / m, and the energy storage density is 1.46 J / cm³, which is 51% higher than that of pure PP. Due to the synergistic effect of mica sheet and PP, the dielectric loss of the composite is also maintained at a low level, lower than 0.05.

Keywords : mica sheet ; polypropylene ; ultrasonic assisted method ; dielectric property ; mechanical property

聚丙烯(PP)具有良好的热稳定性、耐腐蚀性,优异的物理力学性能以及很好的加工性能。同时,PP原料来源丰富、密度低、价格相对便宜,这使得PP在电子设备、汽车行业等众多领域得到广泛应用^[1-3]。另一方面,PP这种半结晶热塑性材料还具有高击穿强度、低介电损耗以及快速充放电的能力,可以在微电子器件和电力系统中作为能源存储单元使用。然而,与一般的聚合物类似,PP的介电常数偏低。此外,随着柔性器件以及可穿戴技术的发展,人

们也希望介电储能材料具有更好的力学性能。为了进一步改善商业PP薄膜的介电和力学性能,研究人员以PP为基体,通过向体系添加各种填料,制备PP基介电复合材料来提高材料性能。丁运生等^[4]用多壁碳纳米管和离子液体修饰的碳纳米管与PP复合有效提高了材料的介电常数。王东瑞等^[5]采用还原氧化石墨烯与PP复合,通过控制填充物含量使PP达到更好的介电及力学性能。此外,包括二氧化硅、三元乙丙橡胶、硫化铍纳米棒等一系列材

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673154)

通讯作者: 熊传溪,教授,主要研究方向为高分子复合材料 E-mail: cxiong@whut.edu.cn

收稿日期: 2019-03-04

引用格式: 程德康,王亚璇,王珊,等. 超声辅助PP/云母片介电复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):16-20,26.

Cheng Dekang, Wang Yaxuan, Wang Shan, et al. Preparation and properties of ultrasonic assisted PP / mica sheet dielectric composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):16-20, 26.

料改性 PP 都得到研究^[6-8]。

云母是一种具有片层状结构的硅酸盐矿物,其主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成^[9]。云母具有优良的介电性能,其绝缘性好,介电损耗较低。此外它还具有好的物化性能,比如力学强度高、耐高温和耐腐蚀等^[10]。与石墨烯、多壁碳纳米管和钛酸钡等填充材料相比,云母成本低、模量高,可以用作片状填充材料。

在聚合物基复合材料的制备中,填充物在基体中的分散效果对材料性能有很大影响,一般的熔融挤出和溶剂分散法都很难达到均匀分散。超声波辅助法^[11-12]通过超声波诱导的空化效应可以使能量和物质之间产生分子水平的相互作用,这种作用导致能量非常集中,容易控制颗粒大小以及分散性。此外这种方法操作条件温和、设备简单,在制备复合材料方面具有很大优势。

笔者采用超声波辅助法将云母片分散在 PP 基体中,然后通过熔融共混法制备不同组分的 PP/云母片纳米复合材料。超声波对云母具有剥离细化作用,还可以改变填充物与基体的界面作用,提高界面极化。通过扫描电子显微镜对 PP/云母片复合材料的微观形貌进行表征,研究体系的分散性。同时对复合材料的力学性能、介电性能、击穿性能和储能密度也进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

云母粉: 博彤化工有限公司;

PP: 深圳市扬子江石化有限公司;

二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机: SU-70 型, 常州苏研科技有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海博迅实业有限公司;

超声波细胞粉碎仪: JY99-IIDN 型, 宁波新芝股份公司;

热压机: R-3201 型, 武汉启恩科技发展有限公司;

SEM: Zeiss Ultra Plus 型, 德国蔡司公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国 Bruker Axs 公司;

万能拉力试验机: CTM6001 型, 上海协强仪器制造有限公司;

同步热分析仪: STA499C 型, 德国 Netzsch 公司;

介电频谱测试仪: E4980A 型, 安捷伦科技 (中国) 有限公司;

电压击穿试验仪: DDJ-50KV 型, 北京冠测试验有限公司。

1.3 PP/云母片纳米复合材料的制备

称取一定量的 PP 和云母分散于 DMF 溶剂中, 在 80℃ 下搅拌 2 h, 然后通过超声波细胞粉碎仪进行超声波处理 40 min, 超声波探针置于液面以下。将样品除去溶剂, 放入密炼机中熔融共混 20 min, 温度控制在 185℃。最后用热压机热压成型制得云母片体积分数分别为 5%, 10%, 15% 和 20% 的 PP/云母片薄膜复合材料。

1.4 测试与表征

(1) SEM 表征: 样品在液氮中淬断, 对断面形貌进行观察。

(2) XRD 表征: 试样表面平整且尽量光滑, 使用 Cu-K_α 辐射 (波长 0.154 nm), 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$, 2θ 范围为 $10^\circ \sim 25^\circ$ 。

(3) 热稳定性测试: 测试温度为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$, 在氮气氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率扫描。

(4) 拉伸性能测试: 将薄膜样品切成尺寸为 $5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的矩形条, 按照 GB/T 1447-2005 测试。初始距离设定为 10 mm, 拉伸速率为 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。每个组分制备 5 个样品, 测试取平均值。

(5) 介电性能测试: 将复合薄膜冲片制成直径为 10 mm 的圆形薄膜, 然后将薄膜进行正反两面喷金处理, 每个组分涂制三个样品测试, 结果取平均值。测试频率设置为 $100 \sim 1\,000\,000\text{ Hz}$,

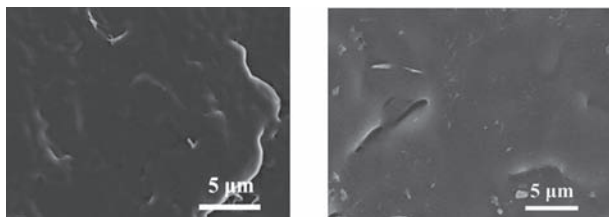
(6) 击穿强度测试: 采用与介电测试相同的方法制样, 在装有硅油的样品台中进行测试, 每种组分测试 10 个样品。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 PP 纯样和云母片体积分数为 5% 的 PP/云母片复合材料的断面 SEM 照片。从图 1a 可以看出, PP 纯样出现少许孔洞, 这是由于制样过程中气体残留引起的, 但薄膜断面整体较为平整。在图 1b 中云母纳米片的尺寸较小, 并且大部分镶嵌在 PP 基体中, 二者表现出一定的相容性, 片状的云母纳米片在聚合物中表现出较好的分散性, 没有明显的聚集现象。说明超声辅助的熔融法一定程度上有

利于填料在基体中的分散,以及超声波辅助法对云母片具有剥离细化的作用。不可避免的是,随着填料的增多,分散相和基体之间会出现一些间隙,从而产生一定的缺陷,影响材料的力学性能和介电性能。



(a) (b)
a—PP 纯样; b—PP / 云母片复合材料

图1 PP 纯样与 PP / 云母片复合材料的断面 SEM 照片

2.2 XRD 表征

图2为PP纯样与云母片体积分数为5%的PP / 云母片复合材料的XRD图谱。对于PP纯样,在衍射角为 14.3° 、 16.8° 和 18.7° 出现衍射峰,分别对应PP α 晶型的(110)、(040)和(130)晶面,PP表现出一定的结晶性^[13-14]。对于PP / 云母片复合材料,衍射角为 17.8° 出现强衍射峰,对应云母纳米片(004)特征晶面。PP α 晶型对应的衍射峰强度有所减弱,结晶度降低,这是由于云母片的加入破坏了基体的规整度,从而使材料结晶性能下降。此外,对应各衍射峰的存在表明PP α 晶型没有被破坏,云母片的加入没有改变PP的晶体结构。

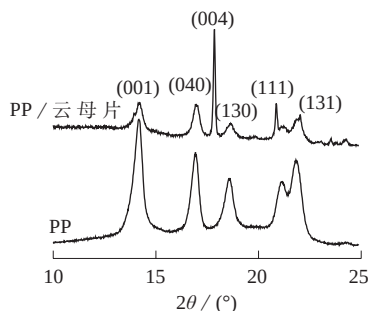
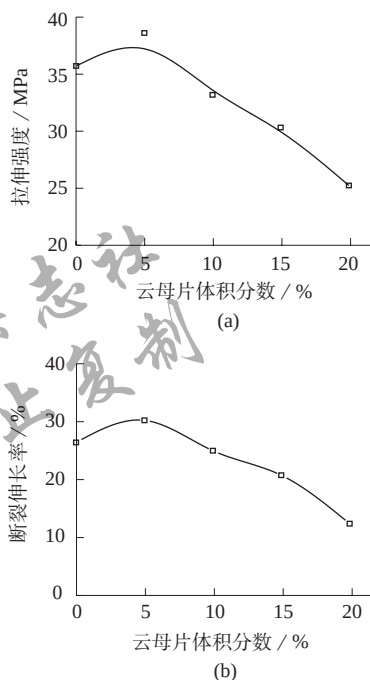


图2 PP 纯样与 PP / 云母片复合材料的XRD 图谱

2.3 力学性能分析

复合材料力学性能的优劣对材料的实际应用具有重要影响。对PP以及不同组分的PP / 云母片复合材料进行拉伸性能测试,结果见图3。由图3a可知,当云母片体积分数为5%时,PP / 云母片薄膜的拉伸强度为38.8 MPa,比PP纯样提高了5%左右。随着云母片含量的继续增加,拉伸强度出现下降。由图3b可知,复合材料断裂伸长率与拉伸强度的变化相似,随着云母片含量的增加,断裂伸长率

先上升后下降,在云母片含量为5%时达到最大,为30%。这是由于在低填充量时,基体中的云母纳米片分散相对均匀,片层间相互接触的可能性小,具有高强度的纳米片在拉伸过程中能够分担一定负荷,吸收更多的应力,并且能减少聚合物基体分子链的运动,对裂纹的产生有抑制作用,使得拉伸强度和断裂伸长率有所增加。但随着云母片含量的增加,云母片容易发生团聚而产生缺陷,破坏了基体的结构,导致力学性能下降。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图3 PP / 云母片复合材料拉伸性能随云母片含量变化的曲线

2.4 热性能分析

图4为PP纯样与云母片体积分数为5%的PP / 云母片复合材料的DSC熔融曲线。从图4可以看出,在PP中添加云母片使复合材料的熔融温度略有上升,这是因为云母片本身具有较高的熔融温度,且分散在基体中的云母片可以有效抑制分子链

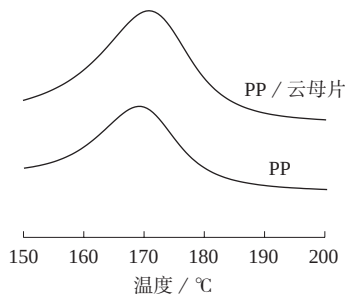


图4 PP 纯样与 PP / 云母片复合材料的DSC 熔融曲线

的运动,从而提高了材料的熔融温度。由于样品中云母片的含量不高,使得材料温度提升的效果并不显著。但过高的填料量又会因为团聚问题而影响材料性能。

热稳定性对材料的用途和使用范围具有重要影响。图 5 为 PP 纯样与云母片体积分数为 10% 的 PP/云母片复合材料的热失重曲线。由图 5 可知,PP/云母片复合材料的热分解温度较 PP 纯样有所升高,说明添加了云母片的复合材料热稳定性增加。当云母片含量为 10% 时,复合材料发生降解的温度在 404℃,而 PP 纯样的热分解温度为 392℃。这是由于云母片本身是一种耐高温材料,具有较大的热容量,即云母片更易吸收热量,使复合材料需要在更高温度下才能分解,热稳定性增强。随着温度的上升,云母片不能被热分解而残留下来,剩余固体量增大。

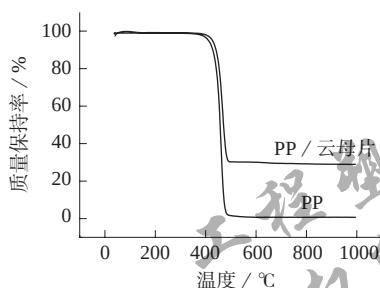


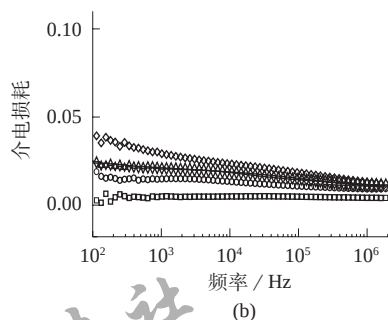
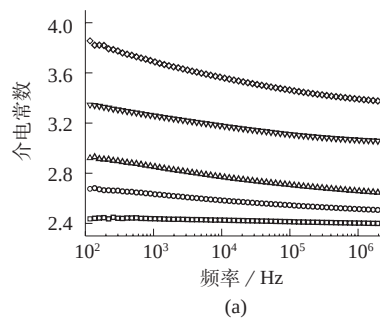
图 5 PP 纯样与 PP/云母片复合材料的热失重曲线

2.5 介电性能分析

介电性能反映了电介质储能材料在电场作用下的极化程度以及储能能力。图 6 为 PP/云母片复合材料在不同频率下的介电常数和介电损耗变化曲线。由图 6 可知,在频率为 100 Hz 下,纯 PP 的介电常数约为 2.44,随着云母片含量的增加,复合材料介电常数升高。云母片体积分数为 5% 的复合材料介电常数约为 2.69;云母片体积分数为 20% 时介电常数则升高至 3.88。这是由于云母片与 PP 的界面效应增大了界面极化而使介电常数升高。随着频率的增加,材料介电常数有所降低。介电损耗也随着云母片含量的增加而逐渐增大,但表现出对频率的低依赖性,并且始终低于 0.05,维持在一个相对较低的水平。

2.6 击穿性能分析

通常介电复合材料的储能性能不仅取决于其介电常数,还取决于其在高电压下的绝缘性能,即击穿强度。采用 Weibull 分布对击穿强度进行分析,



云母片含量: □—0%; ○—5%; △—10%; ▽—15%; ◇—20%

a—介电常数; b—介电损耗

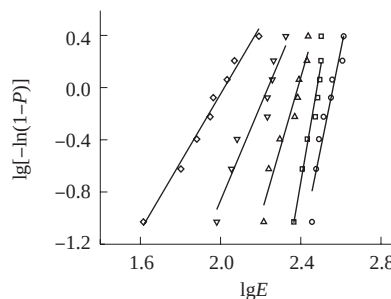
图 6 PP 纯样与 PP/云母片复合材料在不同频率下的介电性能

每种组分测试 10 个样品。Weibull 分布的关系式如式 (1) 所示^[15-16]。

$$P(E) = 1 - \exp[-(E/E_0)^\beta] \quad (1)$$

式中: P 为累积失效概率; E 是实验测量的击穿场强; E_0 是尺度参数,指具有 63.2% 累积失效概率的特征击穿强度; β 是表示数据分布的形状参数,其值越大,数据的稳定性越好。

对式 (1) 两边取对数,可以发现 $\lg[-\ln(1-P)]$ 与 $\lg E$ 线性相关。图 7 为 PP/云母片复合材料击穿场强的 Weibull 分布,根据图中散点拟合,计算出各组分复合材料的 Weibull 参数。



云母片含量: □—0%; ○—5%; △—10%; ▽—15%; ◇—20%

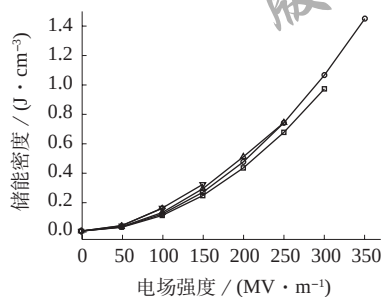
图 7 不同组分的 PP/云母片复合材料击穿场强的 Weibull 分布

当云母片的体积分数为 5%, 10%, 15% 及 20% 时,复合材料的击穿强度分别为 362, 247, 172, 93

MV/m,而PP纯样的击穿场强约为305 MV/m。可见云母片与PP复合后,在云母片体积分数为5%时复合材料的击穿强度达到最高。随着云母纳米片含量的增加,击穿强度出现下降,这是由于较高含量的云母纳米片容易发生团聚,使样品内部产生缺陷而更易击穿。通过计算可知,云母片的体积分数为5%,10%,15%,20%时,复合材料的形状参数 β 分别为7.7,5.4,3.7,2.7。云母片含量越低,复合材料的形状参数 β 越大,材料的稳定性也越好。击穿强度在云母片体积分数为5%时达到最大值,此时形状参数也相对较大,显示出云母片含量为5%的PP/云母片复合材料的击穿性能更为优异。

2.7 储能密度分析

图8为外加电场下PP纯样与PP/云母片复合材料的储能密度。PP纯样在305 MV/m的电场强度下储能密度为 0.97 J/cm^3 。随着填料含量的增加,复合材料的储能密度出现先增加后减小的趋势,在云母片体积分数为5%时,复合材料的储能密度达到最大,为 1.46 J/cm^3 (场强为362 MV/m)。材料的储能密度依赖介电常数和击穿场强,云母片与聚合物复合后,材料的电位移发生变化,材料能承受更高的电场强度,复合材料因而表现出更大的储能密度。而当云母片发生团聚时,复合材料内部结构受到破坏,介电性能和储能密度也随之降低。



云母片含量: □—0%; ○—5%; △—10%; ▽—15%; ◇—20%

图8 PP纯样与PP/云母片复合材料的储能密度曲线

3 结论

(1) 通过超声波辅助法和熔融共混法,可使云母片在一定程度上良好地分散在基体材料中。在PP/云母片复合材料中,PP保持 α 晶型,云母纳米片没有使PP/云母片复合材料发生晶型转变。

(2) 随着云母片体积分数增加,PP/云母片复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均出现先上升后下降的趋势,在云母片体积分数为5%时分别达到最大值38.8 MPa和30%。

(3) PP/云母片复合材料的介电常数随着云母片体积分数的增加而提高。在云母片体积分数为20%时,复合材料介电常数可以达到3.88。在云母片体积分数为5%的复合材料中,材料介电常数为2.69,其击穿场强达到362 MV/m,储能密度也有一定提升,为 1.46 J/cm^3 。这显示出PP/云母片复合材料在储能应用方面具有一定潜能。

参考文献

- [1] Logakis E, Pollatos E, Pandis C, et al. Structure-property relationships in isotactic polypropylene / multi-walled carbon nanotubes nanocomposites[J]. Compos Sci Technol, 2010, 70(2):328-335.
- [2] Lue P C, Smyth C P, Tobolsky A V. Dielectric properties of polypropylene oxide as a function of concentration[J]. Macromolecules, 1969, 2(4):446-447.
- [3] Pillai P K C, Narula G K, Tripathi A K. Dielectric properties of polypropylene / polycarbonate polyblends[J]. Polymer Journal, 1984, 16(7):575-578.
- [4] Xu P, Gui H, Hu Y, et al. Dielectric properties of polypropylene-based nanocomposites with ionic liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(7):2754-2758.
- [5] Wang D, Zhang X, Zha J, et al. Dielectric properties of reduced graphene oxide / polypropylene composites with ultralow percolation threshold[J]. Polymer, 2013, 54(7):1916-1922.
- [6] Grari O, Dhoubi L, Lallemand F, et al. Effects of high frequency ultrasound irradiation on incorporation of SiO_2 particles within polypyrrole films[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 22:220-226.
- [7] Hamzah M S, Mariatti M, Kamarol M. Breakdown characteristics of grafted polypropylene in PP / EPDM hybrid nanocomposite for electrical insulator applications[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75:2529-2542.
- [8] Dang Y, Wang Y, Deng Y, et al. Enhanced dielectric properties of polypropylene based composite using Bi_2S_3 nanorod filler[J]. Progress in Natural Science Materials International, 2011, 21(3):216-220.
- [9] Senden T J, Ducker W A. Surface roughness of plasma-treated mica[J]. Langmuir, 1992, 8(2):733-735.
- [10] Low C G, Zhang Q, Hao Y, et al. Graphene field effect transistors with mica as gate dielectric layers[J]. Small, 2014, 10(20):4213-4218.
- [11] Naderi S H, Shoja R R, Loghman E M R, et al. The effects of organoclay on the morphology and mechanical properties of PAI / clay nanocomposites coatings prepared by the ultrasonication assisted process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 38:306-316.

盖,各项成品试验测试均合格,得到了客户的认可。

参考文献

- [1] 陈康伟,夏顺礼,赵久志,等.一种纯电动轿车的动力电池壳体总成:中国,CN105501041A[P].2015-12-16.
Chen Kangwei, Xia Shunli, Zhao Jiuzhi, et al. Power battery shell assembly for a pure electric car:China, CN105501041A[P].2015-12-16.
- [2] 何建浩,刘艳兵,卢俊康,等.一种新能源汽车的电池包壳体的制造方法及相应的电池包壳体:中国,CN106694841A[P].2016-12-30.
He Jianhao, Liu Yanbing, Lu Junkang, et al. Manufacturing method of battery cladding shell for a new energy vehicle and its corresponding battery cladding shell:China, CN106694841A[P].2016-12-30.
- [3] 杨海,张风波,王建宜,等.一种新能源汽车电池包壳体及其制造方法:中国,CN107706328A[P].2017-08-30.
Yang Hai, Zhang Fengbo, Wang Jianyi, et al. A new energy vehicle battery shell and its manufacturing method:China, CN107706328A[P].2017-08-30.
- [4] 金静,王昊,舒中俊.少量增容剂对膨胀阻燃PP/POE共混复合体系性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(12):26-31.
Jin Jing, Wang Hao, Shu Zhongjun. Effects of small loading of compatibilizer on properties of intumescent flame retardant PP / POE blending composite system[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(12):26-31.
- [5] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems[J]. Polym Degrad Stab,1989,23:359-376.
- [6] Camino G, Costa L, Luda di Cortemiglia M P. Overview of fire retardant mechanisms[J]. Polymer Degradation and Stability,1991,33(2):131-154.
- [7] Li Chen, Wang Yuzhong. A review on flame retardant technology in China:Part I. Deveploment of flame retardangts[J]. Polymer for Advanced Technilogies,2010,21(1):1-26.
- [8] 危加丽,尹波,杨鸣波,等.无卤阻燃PP的制备[J].合成树脂及塑料,2011,28(3):10-12.
Wei Jiali, Yin Bo, Yang Mingbo, et al. Preparation of halogen-free flame retardant PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2011,28(3):10-12.
- [9] 齐军.新型磷氮无卤阻燃剂的合成与应用研究[D].广州:广东工业大学,2016.
Qi Jun. Study on the synthesis and application of novel phosphorous-nitrogen-containing halogen-free flame retardant[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology,2016.
- [10] 夏建盟,杨友强,姜向新.高效耐水无卤阻燃聚丙烯材料研究[J].塑料工业,2015,43(10):108-112.
Xia Jianmeng, Yang Youqiang, Jiang Xiangxin. Research on efficient waterproof halogen-free flame retardant polypropylene[J]. China Plastics Industry,2015,43(10):108-112.
- [11] 俞纪贤.膨胀阻燃聚丙烯的增韧改性[D].合肥:合肥工业大学,2015.
Yu Jixian. Toughening of intumescent flame retardants polypropylene[D]. Hefei:Hefei University of Technology,2015.
- [12] 谭逸伦,邵儒淳,孙柳,等.无卤阻燃聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2012,40(10):74-76.
Tan Yilun, Shao Sichun, Sun Liu, et al. Preparation and properties of halogen-free flame retardant PP composites[J]. China Plastics Industry,2012,40(10):74-76.
- [13] 杨美珠.不同增韧体系阻燃聚丙烯的制备和性能研究[J].塑料助剂,2010,83(5):23-27.
Yang Meizhu. Study on preparation and properties of flame retardant PP toughened by different kind tougheners[J]. Plastics Additives,2010,83(5):23-27.
- [14] 张乾.聚丙烯的增韧与聚酰胺的阻燃及扩链研究[D].上海:上海交通大学,2010.
Zhang Qian. Toughening of polypropylene and chain extension as well as flame retardant modification of polyamide[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University,2010.
- [15] Liang J Z, Zhu B, Ma W Y. Morphology and mechanical properties of PP / POE / nano-CaCO₃ composites[J]. Polymer Composites,2016,37(2):539-546.
- [12] 董孔祥,卢迪芬,江涛.人工合成云母粉剥离细化的新方法[J].中国粉体技术,2012,18(2):72-75.
Dong Kongxiang, Lu Difen, Jiang Tao. A new method for comminuting synthetic mica[J]. China Powder Science and Technology,2012,18(2):72-75.
- [13] 熊传溪,闻获江. LMPM/PP复合材料中PP的晶型结构[J].中国塑料,1999,13(4):23-28.
Xiong Chuanxi, Wen Dijiang. Crystal structure of polypropylene in LMPM / PP composite[J]. China Plastics,1999,13(4):23-28.
- [14] 陶友季,张晓东,麦堪成,等.不同晶型聚丙烯的光老化行为[J].合成树脂及塑料,2010,27(4):70-73.
Tao Youji, Zhang Xiaodong, Mai Kancheng, et al. Photodegradation behavior of polypropylene with different crystalline modifications[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2010,27(4):70-73.
- [15] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Cheminform,2013,25(44):6334-6365.
- [16] Zhang Z, Gu Y, Bi J, et al. Tunable BT@SiO₂ core@shell filler reinforced polymer composite with high breakdown strength and release energy density[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2016,85:172-180.

(上接第20页)