

一种双向拉伸聚丙烯介电膜、改性聚丙烯材料及应用

技术领域

本发明属于聚合物领域，具体地，涉及一种高工作温度的双向拉伸聚丙烯介电膜，用于制备该介电膜的改性聚丙烯材料，该双向拉伸聚丙烯介电膜和改性聚丙烯材料在高温储能电介质中的应用，以及一种高工作温度的聚丙烯电容膜和聚丙烯电工膜。

背景技术

能源是当代社会发展的动力。近年来，随着新能源、航空航天、地下资源开采、国防军工等科技领域的迅猛发展，不仅对电介质电容器的需求量逐年递增，更要求其能够在更为严苛的温度条件下使用。然而以聚合物电介质材料为主体的薄膜电容器热稳定性差，无法在高温环境下稳定工作。尤其在高电场作用下，温度升高会导致聚合物电介质内部泄漏电流呈指数上升趋势，造成充放电效率及储能密度急剧下降，无法满足应用需求。更严重的是，泄漏电流转变成焦耳热，使电容器温度持续上升，最终损坏。

双向拉伸聚丙烯（BOPP）是目前商用化程度最高、应用最为广泛的聚合物薄膜电容器介质材料，其综合性能优异、规模化制备工艺成熟，目前已在电动汽车、风电、光伏、照明和铁路机车等行业中广泛应用。

然而，聚丙烯薄膜电容器的一个固有缺点是高温条件下介电储能性能差、可靠性大幅下降。例如在室温下，BOPP 即使在接近其击穿场强时充放电效率仍可高达 95%以上，但在 120 °C 温度下，其效率降低至约 70%。这不仅使其储能密度大幅下降，并且还产生大量废热在器件内部聚集，最终导致器件过热损坏（热失控）。

目前，从材料角度提高聚合物电容薄膜工作温度的方法主要有两类。第一类方法是提高聚合物介质材料的热稳定性，即合成具有高玻璃化转变温度（ T_g ）的聚合物介质材料。第二类方法是在聚合物介质材料中引入第二相填料制备复合材料，利用填料颗粒对载流子的捕获和散射作用来抑制聚合物在高温高电场作用下的泄漏电流。然而这两种方法均存在制备工艺复杂，难以大规模工业化生产的问题。

因此有必要寻找一种介电储能特性调控能力明显、制备工艺简单、贴合工程实际应用的新型改性聚丙烯组合物。

接枝改性是聚丙烯功能化的一种常见手段，通常使用的方法有熔融接枝和固相接枝。熔融接枝设备简单，成本低廉，但反应温度高，过程不易控制，副产物多，适用单体种类

较少，目前只用于酸酐类或少数丙烯酸酯类接枝物相容剂的制备。固相接枝反应温度在聚丙烯的熔点以下，副反应较少，接枝效率高，接枝单体适用范围广泛，如 Y. Pan 等在 "Solid-phase grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene." (Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(10): 1905-1912) 中研究了聚丙烯固相接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的反应条件，并指出固相接枝和熔融接枝的影响因素有巨大区别。悬浮接枝是一种特殊的固相接枝，通过在反应体系中引入水相介质作为分散剂，进一步降低反应温度，提高接枝的均匀性并降低副产物的生成。此外，李乔钧等在“聚丙烯悬浮法接枝苯乙烯的研究”（合成树脂及塑料，1996，13(1):7-10.）中对于聚丙烯悬浮接枝苯乙烯的反应条件和影响因素进行了讨论。祝宝东等在“聚丙烯水相悬浮接枝双单体苯乙烯和马来酸酐”（现代塑料加工应用，2009，5:3.）中报道了通过水相悬浮接枝得到了接枝率 8.97 % 的聚丙烯双单体接枝物。目前尚未发现以固相或悬浮接枝改性聚丙烯作为介电储能主体材料的报道。

采用抗氧剂复配方式提高聚丙烯耐热氧老化的性能是一种常用手段。CN111378229A 公开了一种耐长期热老化聚丙烯组合物及其制备方法，该组合物包括聚丙烯 84.55~57.9%、滑石粉 15~40%、主抗氧剂 0.1~0.3%、辅助抗氧剂 0.1~0.3%、受阻胺抗氧剂 0.05~0.2%、硫代酯抗氧剂 0.1~0.3%、吸酸剂 0.1~1% 组成。CN202011292440.0 公开了一种低密度高透光耐长期热氧老化的聚丙烯材料，其中主抗氧剂为高分子量受阻酚类抗氧剂和低分子量受阻酚抗氧剂的复配物。

发明内容

本发明的目的在于提供一种高工作温度的双向拉伸聚丙烯介电膜，一种新型含烯基功能性单体的接枝改性聚丙烯材料，该改性聚丙烯材料可通过双向拉伸工艺制备聚丙烯介电膜，该聚丙烯介电膜和改性聚丙烯材料在较高工作温度下也可保持高储能效率和储能密度。

本发明的第一方面提供一种高工作温度的双向拉伸聚丙烯介电膜，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的制备原料包括含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；

所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm，优选小于 36 ppm，更优选小于 30 ppm；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0；所述分散相的 D50 小于 450 nm，优选为 50~400 nm。

所述双向拉伸聚丙烯介电膜的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $110\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $120\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

所述双向拉伸聚丙烯介电膜具有以下特征中的至少一种：

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 $550\sim 800\text{ MV/m}$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为 $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 Hz 下的介电常数大于 2.25 ，优选为 $2.26\sim 2.65$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 Hz 下的介电损耗小于 $1.55\text{E-}3$ ，优选小于 $1.5\text{E-}3$ ，优选小于等于 $1.0\text{E-}3$ ，更优选为 $1.0\text{E-}6\sim 1.3\text{E-}3$ ，进一步优选为 $1.0\text{E-}6\sim 9\text{E-}4$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm^3 ，优选为 $0.740\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，优选大于 0.780 J/cm^3 ，更优选为 $0.780\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，进一步优选为 $0.80\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 300 MV/m 下的储能效率大于 90.0% ，优选为 $92.0\sim 99.0\%$ 。

所述双向拉伸聚丙烯介电膜具有以下特征中的至少一种：纵向拉伸强度 $\geq 140\text{ MPa}$ ，优选为 $140\sim 170\text{ MPa}$ ；横向拉伸强度 $\geq 200\text{ MPa}$ ，优选为 $205\sim 250\text{ MPa}$ ；纵向断裂伸长率 $\geq 210\%$ ，优选 $\geq 225\%$ ；横向断裂伸长率 $\geq 60\%$ ，优选 $\geq 62\%$ ；厚度为 $0.5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ ，优选为 $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。

本发明的第二方面提供一种用于制备介电膜的改性聚丙烯材料，所述改性聚丙烯材料包括含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm ，优选小于 36 ppm ，更优选小于 30 ppm ；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0 ；所述分散相的 D_{50} 小于 450 nm ，优选为 $50\sim 400\text{ nm}$ 。

所述改性聚丙烯材料的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $110\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $120\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

所述改性聚丙烯材料具有以下特征中的至少一种：

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 $550\sim 800\text{ MV/m}$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为 $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ ；

-120 °C、100 Hz 下的介电常数大于 2.25，优选为 2.26~2.65；

-120 °C、100 Hz 下的介电损耗小于 1.55E-3，优选小于 1.5E-3，优选小于等于 1.0E-3，更优选为 1.0E-6~1.3E-3，进一步优选为 1.0E-6~9E-4；

-120 °C、300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm³，优选为 0.740~2.0 J/cm³，优选大于 0.780 J/cm³，更优选为 0.780~2.0 J/cm³，进一步优选为 0.80~2.0 J/cm³；

-120 °C、300 MV/m 下的储能效率大于 90.0%，优选为 92.0~99.0%。

本发明的第三方面提供上述双向拉伸聚丙烯介电膜或改性聚丙烯材料在储能电介质中，特别是高温储能电介质的应用。

本发明的第四方面提供一种聚丙烯电容膜，该聚丙烯电容膜为一层或多层，其中至少一层为上述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有上述改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由上述改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。

本发明的第五方面提供一种聚丙烯电工膜，该聚丙烯电工膜为一层或多层，其中至少一层为上述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有上述改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由上述改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。

本发明的双向拉伸聚丙烯介电膜、改性聚丙烯材料以及聚丙烯电容膜和聚丙烯电工膜的工作温度范围很宽，特别是，在较高工作温度下也可以保持良好的介电性能和储能性能，因此尤其适用于高温、高运行场强工况。本发明的双向拉伸聚丙烯介电膜以及高性能聚丙烯电容膜和聚丙烯电工膜具有拉伸性能良好的优点，可在较高工作温度下兼顾机械性能和电性能，适用于高温、高运行场强工况。

本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述。

图 1 为实施例 1 中改性聚丙烯的样片在 20000 倍电镜下的微观结构照片，其中球形分散相即苯乙烯结构单元的聚集体。

图 2 为实施例 2 中改性聚丙烯的样片在 20000 倍电镜下的微观结构照片。

图 3 为实施例 3 中改性聚丙烯的样片在 20000 倍电镜下的微观结构照片。

图 4 为实施例 10 中改性聚丙烯的样片在 20000 倍电镜下的微观结构照片。

图 5 为对比例 1 中改性聚丙烯的样片在 20000 倍电镜下的微观结构照片，无可见分散相。

图 6 所示为实施例 15 和对比例 7 中产品的 TSDC 测试结果。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

本发明提供一种双向拉伸聚丙烯介电膜，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的制备原料包括含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm，优选小于 36 ppm，更优选小于 30 ppm；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0；所述分散相的 D50 小于 450 nm，优选为 50~400 nm。

所述双向拉伸聚丙烯介电膜的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $110\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $120\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

本发明的介电膜具有在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下测定的上述优异的各项介电性能，例如，后文各实施例所测膜在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 300 MV/m 下的储能效率均在 90% 以上，储能效率达 90% 时的温度上限可作为最高工作温度的指征，由此可证实本发明的介电膜具有至少 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的最高工作温度。

根据本发明一种优选实施方式，所述双向拉伸聚丙烯介电膜具有以下特征中的至少一种：

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 $550\sim 800\text{ MV/m}$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为 $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ ；例如为 $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ 、 $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$ ，以及该范围内的任意数值；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 Hz 下的介电常数大于 2.25，优选为 2.26~2.65；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 Hz 下的介电损耗小于 $1.55\text{E-}3$ ，优选小于 $1.5\text{E-}3$ ，优选小于 $1.0\text{E-}3$ ，更优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 1.3\text{E-}3$ ，进一步优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 9\text{E-}4$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm^3 ，优选为 $0.740\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，更优选为 $0.780\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，进一步优选为 $0.80\sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ；

- $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 300 MV/m 下的储能效率大于 90.0%，优选为 92.0~99.0%。

本发明所述双向拉伸聚丙烯介电膜的纵向拉伸强度 $\geq 140\text{ MPa}$ ，优选为 $140\sim 170\text{ MPa}$ ；横向拉伸强度 $\geq 200\text{ MPa}$ ，优选为 $205\sim 250\text{ MPa}$ ；纵向断裂伸长率 $\geq 210\%$ ，优选 $\geq 225\%$ ；横

向断裂伸长率 $\geq 60\%$ ，优选 $\geq 62\%$ ；厚度为 0.5~15 微米，优选为 4~10 微米。

根据本发明一种实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比为 1.1~10，优选为 1.2~6。

根据本发明另一种实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.5，优选大于等于 2。

根据本发明，优选地，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯具有以下特征中的至少一种：在 230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 1~10 g/10min，优选为 1.5~8 g/10min，进一步优选为 2~5 g/10min；熔融温度 T_m 为 155~168 °C，优选为 157~165 °C；弯曲模量为 1400~2000 MPa，优选为 1500~1800 MPa。

本发明中，所述“结构单元”意指其为改性聚丙烯的一部分，其形式并不受限。具体地，“衍生自聚丙烯的结构单元”是指由聚丙烯形成的产物，其既包括“基团”形式的，也包括“聚合物”形式的。“衍生自含烯基功能性单体的结构单元”是指由含烯基功能性单体形成的产物，其既包括“基团”形式的，还包括“自聚态”形式的。所述“结构单元”可以是重复的单元，也可以是非重复的独立单元。“处于接枝态”的衍生自含烯基功能性单体的结构单元是指与聚丙烯形成共价连接（接枝）的衍生自含烯基功能性单体的结构单元。

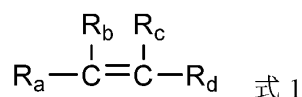
具体地，所述聚丙烯介电储能材料为“海岛结构”，如图 1 所示。其中，“海”为基体相，由衍生自聚丙烯的结构单元形成。“岛”为分散相，由衍生自含烯基功能性单体的结构单元形成。

与无机填料掺杂技术相比，接枝改性可在复合材料中形成均匀分布的纳米级分散相，避免了无机填料难以添加及难以分散等问题。与表面改性相比，本体改性的工艺流程更简单，分散相分散均匀，且结构稳定，不易在使用中因外力导致功能单体层脱落。

根据本发明，优选地，所述改性聚丙烯由聚丙烯和含烯基功能性单体经接枝反应制得，优选经悬浮接枝反应制得。本发明的接枝反应是自由基聚合反应，因此，所述“处于接枝态”是指单体经过自由基聚合后，与另一反应物形成连接的状态。“所述自聚态”是指单体形成了自聚物且未连接（接枝）到另一反应物的状态。所述连接既包括直接的连接，也包括间接的连接。

本发明的含烯基功能性单体中的烯基用于与聚丙烯进行接枝，因此，只要烯基位于可反应位置的含烯基功能性单体均适用于本发明。

具体地，所述含烯基功能性单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种，

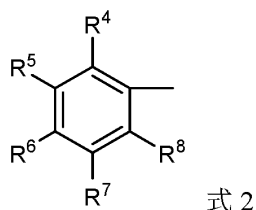


式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的硅烷基; R_a 和 R_d 任选地成环。

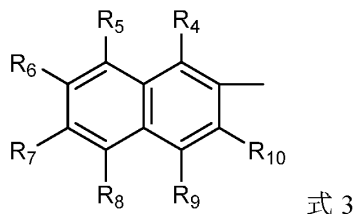
根据本发明一种优选实施方式, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基; R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 硅烷基; 所述取代的基团为卤素、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{O}$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酰氧基; R_a 和 R_d 任选地与双键共同形成 4-6 元杂环。

根据本发明一种更优选的实施方式, 其中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基;

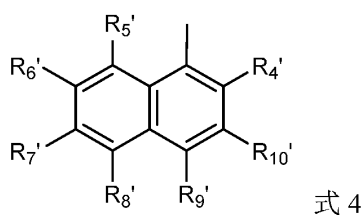
R_a 选自式 2 所示基团、式 3 所示基团、式 4 所示基团、式 5 所示基团、式 6 所示基团和杂环基团中的至少一种;



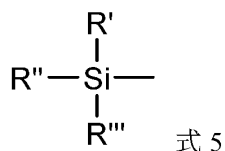
式 2 中, R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基, 所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基; 优选地, R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基;



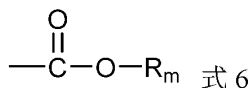
式 3 中, R_4 - R_{10} 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基, 所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基; 优选地, R_4 - R_{10} 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基, 所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_6 的烷基、 C_1 - C_6 的烷氧基;



式 4 中, R_4' - R_{10}' 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基, 所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基; 优选地, R_4' - R_{10}' 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基, 所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_6 的烷基、 C_1 - C_6 的烷氧基;



式 5 中, R' 、 R'' 、 R''' 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的支链烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酰氧基; 优选地, R_1 为 C_2 - C_6 的烯基, 优选为单不饱和烯基; R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的酰氧基;



式 6 中, R_m 选自氢和/或取代或未取代的以下基团: C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_3 - C_{20} 支链烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_3 - C_{12} 环氧烷基、 C_3 - C_{12} 环氧烷基烷基, 所述取代的基团选自卤素、氨基和羟基中的至少一种;

所述杂环基团选自咪唑基、吡唑基、呋唑基、吡咯烷酮基、吡啶基、哌啶基、己内酰胺基、吡嗪基、噻唑基、嘌呤基、吗啉基、噁唑啉基。

根据本发明一种具体实施方式，所述含烯基功能性单体为苯乙烯类单体，所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、单取代或多取代的苯乙烯，单取代或多取代的 α -甲基苯乙烯、单取代或多取代的 1-乙烯基萘和单取代或多取代的 2-乙烯基萘中的至少一种；所述取代的基团优选选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_8 的直链烷基、 C_3 - C_8 的支链烷基或环烷基、 C_1 - C_6 的直链烷氧基、 C_3 - C_8 的支链烷氧基或环状烷氧基、 C_1 - C_8 的直链酯基、 C_3 - C_8 的支链酯基或环状酯基、 C_1 - C_8 的直链胺基以及 C_3 - C_8 的支链胺基或环状胺基中的至少一种；优选地，所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯和 4-甲基苯乙烯中的至少一种。

根据本发明一种具体实施方式，所述含烯基功能性单体为含烯基的硅烷类单体，所述含烯基的硅烷类单体选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、乙基乙烯基二乙氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三叔丁氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基烯丙基二甲氧基硅烷和乙基烯丙基二乙氧基硅烷中的至少一种。

根据本发明一种具体实施方式，所述含烯基功能性单体为丙烯酸酯类单体和/或丙烯酸类单体，优选地，所述丙烯酸酯类单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸椰子油酸酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种。优选地，所述丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸和 2-乙基丙烯酸中的至少一种。

本发明中 C_3 - C_{12} 环氧烷基烷基是指具有 3-12 个碳原子的环氧烷基取代的烷基，例如，环氧乙烷基甲基。

根据本发明一种具体实施方式，所述含烯基功能性单体为含烯基的杂环类化合物。本发明所述含烯基的杂环类单体可以是任何能够通过自由基进行聚合的含烯基的杂环类化合物，可选自含烯基取代基的咪唑、含烯基取代基的吡唑、含烯基取代基的呋唑、含烯基取代基的吡咯烷酮、含烯基取代基的吡啶或吡啶盐、含烯基取代基的哌啶、含烯基取代基的己内酰胺、含烯基取代基的吡嗪、含烯基取代基的噻唑、含烯基取代基的嘌呤、含烯基

取代基的吗啉和含烯基取代基的噁唑啉中的至少一种；优选地，所述含烯基的杂环类单体为含单烯基的杂环类单体。

具体地，所述含烯基的杂环类单体可选自：1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-烯丙基咪唑、1-乙烯基吡唑、3-甲基-1-乙烯基吡唑、乙烯基呋唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基吡啶 N 氧化物、乙烯基吡啶盐、乙烯基哌啶、N-乙烯基己内酰胺、2-乙烯基吡嗪、N-乙烯基哌嗪、4-甲基-5-乙烯基噻唑、N-乙烯基嘌呤、乙烯基吗啉和乙烯基噁唑啉中的至少一种。

根据本发明，所述含烯基功能性单体还可以为马来酸酐、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐、 α -亚甲基- γ -丁内酯中的至少一种。优选地，所述含烯基功能性单体为马来酸酐。

本发明中各种类型的含烯基功能性单体均可以单独使用，也可以一种或多种复配使用。

优选地，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体的含量为 1.0~28wt%，优选 1.5~24wt%，更优选 2.0~20wt%。

本发明中的所述改性聚丙烯中的聚丙烯部分，亦可指未接枝的聚丙烯，其可以是丙烯均聚物或含有乙烯或丁烯单元的丙烯共聚物。较为优选地，聚丙烯粉料为等规度大于 96%，优选等规度大于 96.5% 的均聚聚丙烯；或基于结构单元总摩尔量，乙烯单元和丁烯单元的总含量低于 3.0mol% 的共聚聚丙烯，例如为 2.5mol%、2mol%、1.5mol%、1mol%、0.9mol%、0.8mol%、0.7mol%、0.6mol%、0.5mol%、0.4mol%、0.3mol%、0.2mol%、0.1mol%，优选地，共聚聚丙烯中乙烯单元和丁烯单元的总含量大于 0 且小于 0.1mol%，或者大于 0.1mol% 且小于等于 3.0mol%。

根据本发明，为获得前述特征的改性聚丙烯，优选采用具有如下特征的聚丙烯：粒径为 16~50 目；灰分小于 55 ppm，优选小于 40 ppm，更优选小于 35 ppm；弯曲模量为 1400~2000 MPa，优选为 1500~1800 MPa。

除具有上述特征外，所述聚丙烯可以为均聚聚丙烯或共聚聚丙烯，还优选具有以下特征的至少一种：

-230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.5~10 g/10 min，优选为 1~5 g/10 min，进一步优选为 2~4 g/10 min；

-熔融温度 T_m 为 150 °C 以上，优选为 153~180 °C，进一步优选为 155~167 °C；

-等规度大于 96%，优选等规度大于 96.5%；或者，乙烯单元和丁烯单元的总含量低于 3.0mol%，优选为大于 0 且小于 0.1mol%，或者大于 0.1mol% 且小于等于 3.0mol%。

适用于本发明的聚丙烯粉料可商购获得，也可通过中国专利 CN109694427A，

CN109694428A, CN104558813A, CN109912734A, CN111019025A, CN105431459A 中记载的方法制备而得。

本发明的所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯可通过包括以下步骤的方法制备得到：在惰性气体存在下，使包括聚丙烯粉料和含烯基功能性单体的反应混合物进行接枝反应，任选地经过洗涤溶剂洗涤，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

本发明的接枝反应可参考本领域常规的各种方法进行，优选为悬浮接枝反应。如，在接枝用含烯基功能性单体的存在下在聚丙烯上形成活性接枝点，或者先在聚丙烯上形成活性接枝点接着用接枝用单体进行处理。接枝点可通过自由基引发剂处理形成，或进行高能电离辐射或微波处理来形成。在聚合物中作为化学或辐射处理的结果而产生的自由基在聚合物上形成接枝点并在这些点上引发单体聚合。

优选地，通过自由基引发剂引发接枝点并进一步进行接枝反应。在这种情况下，所述反应混合物还包括自由基引发剂；进一步优选地，所述自由基引发剂选自过氧化物类自由基引发剂和/或偶氮类自由基引发剂。

其中，所述过氧化物类自由基引发剂优选选自过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和过氧化二碳酸二环己基酯中的至少一种；所述偶氮类自由基引发剂优选为偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。

更优选地，通过过氧化物类自由基引发剂引发接枝点并进一步进行接枝反应。

此外，本发明的接枝反应也可以通过 CN106543369A、CN104499281A、CN102108112A、CN109251270A、CN1884326A 和 CN101492517B 中描述的方法进行。

在满足上述产品特征的前提下，本发明对接枝反应中各组分的用量没有特别的限定，具体地，所述自由基引发剂与所述含烯基功能性单体的质量比可以为 0.1~10:100，优选为 0.5~5:100。所述含烯基功能性单体与所述聚丙烯的质量比可以为 0.5~25:100，优选为 1~20:100。

本发明对接枝反应的工艺条件也没有特别的限定，具体地，所述接枝反应的温度可以为 30~110 °C，优选为 60~95 °C；时间可以为 0.5~10 h，优选为 1~6 h。

本发明中，所述“反应混合物”包括加入到接枝反应体系中的所有物料，物料可以一次性加入，也可以在反应的不同阶段加入。

本发明的反应混合物中还包括作为分散剂的去离子水。所述去离子水的质量用量为聚丙烯粉料和含烯基功能性单体的质量总和的 300~800 %。

本发明的反应混合物中还可以包括有机溶剂，作为溶解固体自由基引发剂的溶剂，所

述有机溶剂优选包括 C₂-C₅ 醇类、C₂-C₄ 醚类和 C₃-C₅ 酮类中的至少一种，更优选包括 C₂-C₄ 醇类、C₂-C₃ 醚类和 C₃-C₅ 酮类中的至少一种，最优选为乙醇、乙醚和丙酮中的至少一种。所述有机溶剂的质量含量优选为聚丙烯粉料质量的 1~35 %。

根据本发明一种实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将自由基引发剂与含烯基功能性单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
 - c. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀；
 - d. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
 - e. 任选地，所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥；
 - f. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；或者
- 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：
- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；
 - c. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
 - d. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；
 - e. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
 - f. 任选地，所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥；
 - g. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

根据本发明一种实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：

方式一，所述制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将自由基引发剂与含烯基功能性单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
- c. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀；
- d. 反应结束后，进行过滤、干燥，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

方式二，所述制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；

- c. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
- d. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；
- e. 反应结束后，进行过滤、干燥，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

根据本发明另一种实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：

方式一，所述制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将自由基引发剂与含烯基功能性单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
- c. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀；
- d. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
- e. 所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

方式二，所述制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
- b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；
- c. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
- d. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；
- e. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
- f. 所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

根据本发明的方法，所用的聚丙烯粉料可直接商购合适粒径的产品，也可以购买或自制后进行筛选。因此，本发明还可以包括对聚丙烯粉料进行筛选预处理的步骤。可采用常规的过筛方法实现筛选。根据一种优选实施方式，所述筛选预处理包括以下步骤：采用配有相应目数筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选，并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料，以得到相应粒径范围的原料粉料。

根据本发明一种更具体的实施方式，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法选自以下方式之一：

方式一，所述制备方法包括以下步骤：

- a. 采用配有 16 目和 48 目筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选，并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料；

- b. 将所述筛分机中层的聚丙烯粉料置于密闭反应器中, 进行惰性气体置换;
- c. 将自由基引发剂溶解于含烯基功能性单体中, 配制成溶液, 加入到装有聚丙烯的密闭反应器中, 搅拌混合;
- d. 加入去离子水, 体系升温至接枝聚合温度 30~110 °C, 反应 0.5~10 小时; 任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀;
- e. 反应结束后, 进行过滤、干燥, 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

方式二, 所述制备方法包括以下步骤:

- a. 采用配有 16 目和 48 目筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选, 并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料;
- b. 将所述筛分机中层的聚丙烯粉料置于密闭反应器中, 进行惰性气体置换;
- c. 将有机溶剂和自由基引发剂混合, 加入到所述密闭反应器中;
- c. 除去所述有机溶剂, 加入含烯基功能性单体, 任选地使反应体系进行溶胀;
- d. 加入去离子水, 体系升温至接枝聚合温度 30~110 °C, 反应 0.5~10 小时;
- e. 反应结束后, 进行过滤、干燥, 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

根据本发明另一种更具体的实施方式, 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法选自以下方式之一:

方式一, 所述制备方法包括以下步骤:

- a. 采用配有 16 目和 48 目筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选, 并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料;
- b. 将所述筛分机中层的聚丙烯粉料置于密闭反应器中, 进行惰性气体置换;
- c. 将自由基引发剂溶解于含烯基功能性单体中, 配制成溶液, 加入到装有聚丙烯的密闭反应器中, 搅拌混合;
- d. 加入去离子水, 体系升温至接枝聚合温度 30~110 °C, 反应 0.5~10 小时; 任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀;
- e. 反应结束后, 进行过滤、任选地进行干燥, 得到粉料;
- f. 所述粉料中加入洗涤溶剂洗涤, 洗涤温度 40~130°C, 洗涤时间为 0.5~10 h, 洗涤后进行过滤、干燥, 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

方式二, 所述制备方法包括以下步骤:

- a. 采用配有 16 目和 48 目筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选, 并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料;
- b. 将所述筛分机中层的聚丙烯粉料置于密闭反应器中, 进行惰性气体置换;

- c. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；
- d. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
- e. 加入去离子水，体系升温至接枝聚合温度 30~110 °C，反应 0.5~10 小时；
- f. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；

g. 所述粉料中加入洗涤溶剂洗涤，洗涤温度 40~130°C，洗涤时间为 0.5~10 h，洗涤后进行过滤、干燥，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

本发明的所述惰性气体可以为本领域常用的各种惰性气体，包括但不限于氮气、氩气。

根据本发明一种优选实施方式，所述洗涤溶剂选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、苯、甲苯和二甲苯中的一种或两种以上的混合物。优选地，所述洗涤溶剂为溶剂 A 与溶剂 B 的混合物，所述溶剂 A 选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃中的至少一种，所述溶剂 B 为甲苯和二甲苯中的至少一种。

根据本发明一种优选实施方式，所述洗涤溶剂的质量为接枝聚丙烯粉料质量的 2~20 倍。

如前所述，所述洗涤的温度可以为 40~130°C，优选为 55~100 °C；时间可以为 0.5~10 h，优选为 1~8 h。

反应后的干燥步骤优选进行，该干燥步骤与洗涤溶剂洗涤后的干燥步骤均优选采用真空干燥，温度可以为 60~90°C。

根据本发明，所述双向拉伸聚丙烯介电膜以所述改性聚丙烯为主要树脂组分或唯一树脂组分，此外，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的制备原料还可以包括抗氧剂以及任选的加工助剂，或可控量的其他树脂组分，优选地，以介电膜的重量为基准，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的含量为 50 重量%以上，优选为 60 重量%以上，更优选为 70 重量%以上，例如 75 重量%，80 重量%，85 重量%，90 重量%，95 重量%。

将改性聚丙烯制成聚合物介电膜的方法可以参照现有技术进行，根据本发明一种具体实施方式，所述双向拉伸聚丙烯介电膜由包括以下步骤的方法制得：

- (1) 将所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯与抗氧剂以及任选的加工助剂混合并造粒；
- (2) 将步骤 (1) 所得粒料进行熔融挤出并流延铸片，得到改性聚丙烯铸片；
- (3) 将所述改性聚丙烯铸片进行双向拉伸，得到所述双向拉伸聚丙烯介电膜。

本发明还提供一种用于制备介电膜的改性聚丙烯材料，所述改性聚丙烯材料包括含烯

基功能性单体接枝的改性聚丙烯，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm，优选小于 36 ppm，更优选小于 30 ppm；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0；所述分散相的 D50 小于 450 nm，优选为 50~400 nm。

所述改性聚丙烯材料的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 110~160 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 120~145 $^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明一种优选实施方式，所述改性聚丙烯材料具有以下特征中的至少一种：

-120 $^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 550~800 MV/m；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为 $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ ；例如为 $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ 、 $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$ ，以及该范围内的任意数值；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Hz 下的介电常数大于 2.25，优选为 2.26~2.65；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Hz 下的介电损耗小于 $1.55\text{E-}3$ ，优选小于 $1.5\text{E-}3$ ，优选小于等于 $1.0\text{E-}3$ ，更优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 1.3\text{E-}3$ ，进一步优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 9\text{E-}4$ ；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm^3 ，优选为 $0.740 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，更优选为 $0.780 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，进一步优选为 $0.80 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、300 MV/m 下的储能效率大于 90.0%，优选为 92.0~99.0%。

所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的其他具体限定如前所述，在此不再赘述。

进一步地，所述改性聚丙烯材料还可以包括抗氧剂以及任选的加工助剂。

根据本发明，优选地，以改性聚丙烯的含量为 100 重量份计，所述抗氧剂的含量为 0.1~0.8 重量份，优选为 0.1~0.6 重量份；所述加工助剂的含量为 0.05~1 重量份；优选为 0.05~0.5 重量份。

根据本发明的一些实施方式，所述抗氧剂选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类、硫代类、苯并呋喃酮类中的一种或多种复配。以改性聚丙烯的含量为 100 重量份计，所述抗氧剂的含量可以为 0.1~0.8 重量份，优选为 0.1~0.6 重量份。

本发明的发明人在研究中发现，选择合适的抗氧剂复配组合及配比比例能够使改性聚丙烯材料的耐热氧化性能显著提升，从而使制得的膜制品具有出色的热稳定性。具体地，所述抗氧剂由抗氧剂组分 A 和抗氧剂组分 B 复配得到，所述抗氧剂组分 A 选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类和硫代类中的至少一种，所述抗氧剂组分 B 为至少一种苯并呋喃酮类。

优选地,所述抗氧剂组分 A 与所述抗氧剂组分 B 的重量比为 1: 0.01-0.03。

更具体地,所述抗氧剂组分 A 选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂 1010)、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(抗氧剂 168)、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(抗氧剂 1076)、2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](抗氧剂 1035)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(抗氧剂 2246)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(抗氧剂 CA)和双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯(抗氧剂 626)中的至少一种。所述抗氧剂组分 B 选自 3-丁基-1(3-氢)-异苯并呋喃酮(抗氧剂 501)、5-甲基-7-叔丁基-3-(3,4-二甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2,5-二甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2-羟基-5-甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮中的至少一种。

根据本发明的具体实施方式,所述抗氧剂选自抗氧剂 1010 和/或抗氧剂 168 和/或抗氧剂 501 的复配。根据本发明的优选实施方式,所述改性聚丙烯材料中,以改性聚丙烯材料为 100 重量份计,所述抗氧剂的含量优选为 0.2~0.4 重量份。

根据本发明,所述加工助剂包括但不限于:润滑剂、吸酸剂、爽滑剂、抗静电剂、防粘剂等。各种助剂的用量均可以为本领域的常规选择,对此本领域技术人员均能知悉,在此不作赘述。所用的加工助剂不会对改性聚丙烯材料的拉伸成膜性、力学性能产生不利的影响。以改性聚丙烯的含量为 100 重量份计,所述加工助剂的含量可以为 0.05~1 重量份,优选为 0.05~0.5 重量份。

根据本发明的一些实施方式,所述加工助剂为润滑剂。所述润滑剂可选自聚乙二醇类润滑剂、含氟聚合物类润滑剂、有机硅类润滑剂、脂肪醇类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、脂肪酸酯类润滑剂、硬脂酸酰胺类润滑剂、脂肪酸金属皂类润滑剂、烷烃及氧化烷烃类润滑剂和微纳米粒子类润滑剂中的一种或多种。

具体地,所述 PEG 类润滑剂例如可以为分子量为 500~50000 的 PEG 分子,其可以经过封端、接枝、交联处理,也可以经过其他化学改性或物理改性。所述含氟聚合物类润滑剂例如可以为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等中的至少一种,也可以为其他单峰或多峰的含氟聚合物以及结晶或半结晶的含氟聚合物。所述有机硅润滑剂可以为现有的各种以碳、硅原子为分子主链,以甲基、苯基、烷氧基、乙烯基等有机基团的低聚物或齐聚物为侧链的化合物。所述脂肪醇类润滑剂例如可以为软脂肪醇、硬脂肪醇、牛油脂肪醇等中的至少一种。所述脂肪酸类润滑剂例如可以硬脂酸和/或 12-羟基硬脂酸。所述脂肪酸酯类润滑剂例如可以为硬脂酸丁酯、硬脂酸单甘油酯、棕榈酸十六烷基酯、硬脂酸十八烷基酯等中的至少一种。所述硬脂酸酰胺类润滑剂例如可以为硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、n,n-乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)等中的至少一种。所述脂肪酸金属皂类润滑剂例如可以

为硬脂酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸镁、合成醋酸钙等中的至少一种。所述烷烃及氧化烷烃类润滑剂例如可以为液体石蜡、固体石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氧化乙烯蜡等中的至少一种。所述微纳米粒子类润滑剂例如可以为粉末橡胶和/或硅胶微粒。

根据本发明的具体实施方式，所述加工助剂为含氟聚合物。

以上各种加工助剂均可商购获得。

本发明的所述改性聚丙烯材料由各组分混合制得。

将改性聚丙烯材料粒料制成聚合物介电膜的方法可以参照现有技术进行，例如可以采用热压或挤出流延法对所述粒料进行加工，或双向拉伸法对所述粒料进行加工，从而形成介电膜。

所述粒料可通过本领域常规制粒方法制得，例如，通过双螺杆挤出机造粒。

根据本发明一种具体实施方式，所述双向拉伸聚丙烯介电膜由包括以下步骤的方法制得：

- (1) 将所述改性聚丙烯材料混合造粒；
- (2) 将步骤(1)所得粒料进行熔融挤出并流延铸片，得到改性聚丙烯铸片；
- (3) 将所述改性聚丙烯铸片进行双向拉伸，得到所述双向拉伸聚丙烯介电膜。

步骤(1)中将改性聚丙烯和抗氧化剂、加工助剂混合并挤出造粒的过程通常可以包括：将所述改性聚丙烯材料在高速搅拌机中混合均匀，将混合均匀的物料加入至双螺杆挤出机或单螺杆挤出机中熔融混合并均匀挤出造粒，烘干，从而得到粒料。其中，所述双螺杆挤出机的加工温度可以控制为 190~230℃。

根据本发明，步骤(2)所述熔融挤出的温度为 190~230℃；所述流延铸片的流延急冷辊温度为 15~50℃。所述改性聚丙烯铸片可为单层结构或多层结构。

根据本发明一种具体实施方式，制备介电膜的方法包括：将改性聚丙烯材料粒料放入热风烘箱中进行干燥，并将干燥后的粒料加入挤出流延机中进行熔融挤出并流延铸片，熔融挤出挤出机温度为 230℃，换网区温度控制在 230℃，机头温度控制在 230℃，流延辊温度控制在 25℃，制成 $230\pm 20\text{ }\mu\text{m}$ 的厚铸片。将上述聚丙烯厚铸片放入到薄膜双向拉伸设备的拉伸夹具中，采用双向同步拉伸工艺成型。

为了提高所述介电膜的性能，介电膜优选还含有成膜助剂。所述成膜助剂可以选自抗卤素剂、光稳定剂、热稳定剂、着色剂、填料、爽滑剂、抗粘剂和抗静电剂中的至少一种。所述成膜助剂的具体种类为本领域常规的选择，在此不再赘述。

本发明所述的双向拉伸聚丙烯介电膜、改性聚丙烯材料可用作储能电介质，由于其工作温度很高，因此特别适用作高温储能电介质。所述电介质优选为膜电介质，其可为单层

或多层，包括但不限于电容膜、电工膜、粗化膜、超级电容器膜、静电膜或电池隔膜。本发明的聚丙烯介电储能材料尤其适用于制备电容膜。所述电容膜，是以电极化为基本电学特征的功能薄膜材料，因其优良的绝缘性能和介电性能作为介质材料应用于薄膜电容器。所述电工膜，是厚度在 350 微米以下，具有优异电气性能的薄膜，通常以高分子聚合物为原料，可以包含一些辅助材料，满足电工产品耐腐蚀、耐辐照等要求，一般用于电子零件的绝缘、汽车配线、电线缠绕、绝缘保护等方面。

具体地，本发明提供一种聚丙烯电容膜，该聚丙烯电容膜为一层或多层，其中至少一层中的至少一部分为上述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有上述改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由上述改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。

另外，本发明提供一种聚丙烯电工膜，该聚丙烯电工膜为一层或多层，其中至少一层中的至少一部分为上述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有上述改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由上述改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。

聚丙烯电容膜/电工膜的制备具体包括：将步骤（1）制得的改性聚丙烯材料粒料加入到流延设备中进行挤出流延铸片，然后将得到的铸片在薄膜双向拉伸设备中进行拉伸成型。在挤出流延的过程中，铸片模头可以根据需要获得的膜的结构进行选择，例如，当需要获得具有单层结构的薄膜时，可以采用单层模头；当需要获得具有多层结构的薄膜（例如具有上表层、芯层和下表层三层结构的薄膜）时，可以采用多层结构复合模头，并且所述多层结构复合模头中至少一层（如芯层）与装有上述改性聚丙烯材料的挤出机料斗连通，这样能够使得到的薄膜中的至少一层（如芯层）为由上述改性聚丙烯材料形成的改性聚丙烯层。在挤出过程中，挤出温度可以为 100-200℃，流延急冷辊的温度可以为 15~50℃。

本发明中，所述双向拉伸包括同步法拉伸（即同时进行薄膜纵向（MD）和横向（TD）拉伸）或分步法拉伸（即先进行薄膜纵向拉伸，再进行薄膜横向拉伸）。

所述同步法拉伸包括：先将改性聚丙烯材料铸片进行预热，预热温度可以为 120~170℃，而后同时进行 MD 和 TD 拉伸；所述同步法拉伸的条件包括：拉伸温度为 150~175℃，MD 拉伸倍率为 3 倍以上，TD 拉伸倍率为 3 倍以上，MD 拉伸速率为 50~300%/s，TD 拉伸速率为 50~300%/s。

所述分步法拉伸包括：先将改性聚丙烯材料铸片进行预热，而后先进行 MD 拉伸，再预热而后进行 TD 拉伸；所述分步法拉伸的条件包括：MD 拉伸温度为 150~170℃，TD 拉伸温度为 155~175℃，MD 拉伸倍率为 3 倍以上，TD 拉伸倍率为 5 倍以上，MD 拉伸速率

为 50~300%/s, TD 拉伸速率为 50~300%/s。

根据本发明,该方法可以对拉伸后的薄膜进行退火定形处理,也可以不进行该定形处理,优选情况下,本发明方法包括对拉伸后的薄膜进行退火定形处理,其中,在进行定形处理的情形下,该退火定形处理的温度优选为 160~180℃。该退火定形处理的时间优选为 5~60s。对拉伸后的薄膜进行该退火定形处理可以起到提高薄膜尺寸稳定性的作用。

根据本发明,该方法还可以包括将所得的聚丙烯薄膜进行表面电晕处理、裁边和收卷处理,该表面电晕处理、裁边和收卷处理为本领域常规的操作,本发明对此并无特别的限定。

下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明的范围并不局限于这些实施例。

以下实施例和对比例中:

薄膜流延设备购自瑞典 Labtech 公司,型号为 LCR400。

薄膜双向拉伸设备购自德国 Brückner 公司,型号为 Karo IV。

改性聚丙烯材料和膜性能按照以下方法进行测试。

1、聚丙烯/改性聚丙烯材料的灰分含量测定:

按照 GB/T 9345-2008 中规定的方法进行测定。

2、聚丙烯的等规度测定:

按照 GB/T 2412-2008 中规定的方法进行测定。

3、熔体流动速率 MFR 的测定:

按 GB/T 3682-2018 中规定的方法,用 CEAST 公司 7026 型熔融指数仪,在 230℃, 2.16 kg 载荷下测定聚丙烯/改性聚丙烯材料的 MFR。

4、熔融温度 T_m 的测定:

采用差示扫描量热仪对聚丙烯/改性聚丙烯材料的熔融过程和结晶过程进行分析。具体操作为:在氮气保护下,将 5mg 样品置于坩埚中,以 10℃/min 的升温速度从 20℃升温到 200℃,保温 5min 以消除热历史,然后以 10℃/min 的降温速度降至 20℃,保温 1min,最后以 10℃/min 的升温速度升至 200℃,记录第三次升温的扫描数据,根据 GB/T 19466.3-2004 计算熔融温度 T_m 。

5、参数 η 的测定:

将 1~2 g 接枝产物用适量二甲苯沸腾回流,至颗粒完全溶解,趁热将二甲苯溶液倒入 6 倍量的有机溶剂(乙酸乙酯或丙酮)中沉淀,将混合液静置 1 小时至不溶物完全析出后,将混合液用减压漏斗过滤,滤出的不溶物即为纯的接枝产物,烘干称重。功能性单体结构

单元接枝部分和自聚部分的比例为：

$$\eta = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2}$$

式中， w_0 是未接枝的聚丙烯的质量， w_1 是接枝产物的质量， w_2 是不溶物的质量。

6、弯曲模量的测定：

按照 GB/T 9341-2008 中规定的方法进行测定。

7、直流体积电阻率的测定：

按照 GB/T 13542.2-2009 中规定的方法进行测定，测试方法为接触电极法，电极材料为导电橡皮。

8、击穿场强的测定：

按照 GB/T 13542.2-2009 中规定的方法进行测定，测试方法为 50 点电极法。

9、储能密度和储能效率测定：

参考以下文献中规定的方法进行测定。

Yuan, C., Zhou, Y., Zhu, Y. et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage. Nat. Commun. 11, 3919 (2020).

10、介电常数与介电损耗因数的测定：

参考以下文献中规定的方法进行测定。

Yuan, C., Zhou, Y., Zhu, Y. et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage. Nat. Commun. 11, 3919 (2020).

11、膜的厚度：

按照 GB/T 13542.3-2006 中规定的方法进行测定，测量方法为千分尺法。

12、分散相的表征和 D50 的计算：

将改性聚丙烯材料通热压、挤出得到的样条用液氮浸泡 15 分钟后脆断，对断面进行喷金处理，再通过热场发射扫描电镜（美国 FEI 公司 NanoSEM 450）对材料断面进行表征，得到微观形貌照片。通过 Nano Measurer 1.2 分析软件，取每个样品 200 个分散相并测量直径，用数据处理软件计算 D50。D50 代表中值粒径，即一个样品的累计粒度分布百分数达到 50 %时所对应的粒径。

13、膜的拉伸强度和断裂伸长率的测定：

按照 GB/T 13542.2-2009 中规定的方法进行测定。

14、TSDC 的测定：

参考以下文献中规定的方法进行测定。

Tian Fuqiang, Bu Wenbin, Shi Linshuang, et al. Theory of modified thermally stimulated

current and direct determination of trap level distribution[J]. Journal of Electrostatics, 2011, 69(1): 7-10.

将材料压制成平均厚度 50 μm 的薄膜，表面喷溅 20 mm 直径的圆形金电极。测试时先在一定极化温度下用 20kV/mm 的直流场强极化 30min，然后保持电场，快速降温至-100℃。之后撤去电场 15min 以消除未冻结的陷阱电荷。然后从-100℃开始以 3℃/min 的速度线性升温至 150℃，同时测量其去极化电流。

实施例

实施例中所用的原料描述于下表 A 和表 B 中。

表 A

名称	描述
PP1	参考 CN109694428A 方法自制
PP2	参考 CN109694428A 方法自制
PP3	参考 CN109694429A 方法自制
PP4	参考 CN109694429A 方法自制
过氧化二苯甲酰	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
过氧化月桂酰	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯	阿达玛斯试剂有限公司（adamas-beta）
苯乙烯	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
甲基丙烯酸甲酯	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
乙烯基三乙氧基硅烷	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
甲基丙烯酸缩水甘油酯	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
丙烯酸	国药集团化学试剂有限公司（Sinopharm Chemicals）
丙烯酸甲酯	国药集团化学试剂有限公司（Sinopharm Chemicals）
4-乙烯基吡啶	百灵威科技有限公司（J&K Chemicals）
马来酸酐	国药集团化学试剂有限公司（Sinopharm Chemicals）
聚苯乙烯 GPPS-123	上海赛科石油化工有限公司
抗氧剂 1010	巴斯夫
抗氧剂 168	巴斯夫
抗氧剂 1035	巴斯夫
抗氧剂 501	奇钛化学
含氟聚合物	3M 公司 FX5920

表 B 实施例中所用粉料的性质

	灰分 ppm	弯曲模量 MPa	等规度 %	熔指 g/10min	熔融温度 ℃
PP1	22	1600	97.8	3.0	163.3
PP2	29	1600	97.6	3.4	162.8
PP3	38	1590	96.5	3.3	161.8
PP4	56	1630	98.7	2.9	163.1

所有实施例中采用的聚丙烯粉料在接枝反应前采用配有 16 目和 48 目筛网的振动筛进行筛分。

实施例 1

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧，将 7.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 400 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，再加入已除氧的去离子水 17.8 kg 并升温至 50 ℃溶胀 2 小时。将溶胀后的粉料升温至 95 ℃，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 ℃下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料。图 1 为实施例 1 中产品在 20000 倍电镜下的微观结构照片，其中球形亮度较高的部分即为苯乙烯结构单元构成的分散相。可以看出，分散相的粒径较小，形态规整。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量，结果如表 1 所示。

称取上述聚丙烯-g-苯乙烯粉料、抗氧剂 1010/168（重量比 1:1）加入高速搅拌机混匀。用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-220℃，螺杆转速 300 rpm。造粒得到聚丙烯-g-苯乙烯粒料。以聚丙烯-g-苯乙烯粉料的用量为 100 重量份计，抗氧剂的用量为 0.3 重量份。

将上述得到的粒料放入热风烘箱中进行干燥，并将干燥后的粒料加入购自瑞典 Labtech 公司的型号为 LCR400 的挤出流延机中进行熔融挤出并流延铸片，熔融挤出挤出机温度为 230℃，换网区温度控制在 230℃，机头温度控制在 230℃，流延辊温度控制在 25℃，制成 230±20 μm 的厚铸片。

将上述聚丙烯厚铸片放入到膜双向拉伸设备的拉伸夹具中，采用双向同步拉伸工艺成型，各步工艺条件包括：预热温度为 160℃，拉伸温度为 160℃，拉伸倍率 5.5×5.5 倍，膜拉伸速率为 100%/s；膜定形温度为 160℃。测试所得聚丙烯膜的各项电学性能参数，结果

如表 2 所示。

实施例 2

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 13.5 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 1001 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，并升温至 40 °C 溶胀 3 小时。再通过加料罐加入已除氧并预热至 40 °C 的去离子水 36.0 kg，将反应釜升温至 90 °C，反应 6 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料。图 2 为实施例 2 中产品在 20000 倍电镜下的微观结构照片，其中球形高亮部分即苯乙烯结构单元构成的分散相。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 3

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 3.1g 过氧化二苯甲酰和 112 g 苯乙烯和 13.9g 马来酸酐配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 8 小时，升温至 92 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 92 °C 的去离子水 16.4 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料。图 3 为实施例 3 中粉料在 20000 倍电镜下的微观结构照片，其中球形高亮部分即为马来酸酐/苯乙烯结构单元构成的分散相。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 4

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2.5 g 过氧化二苯甲酰和 250.5 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min，加入已除氧的去离子水 26.3 kg。将反应釜升温至 91 °C，反应 3 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改

性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 5

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 6.2 g 过氧化二苯甲酰和 198.0 g 苯乙烯和 52.0 g 马来酸酐配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 6 小时，升温至 90 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 22.6 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 6

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 31 g 过氧化月桂酰和 603 g 乙烯基三乙氧基硅烷配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 20 min，加入已除氧的去离子水 19.6 kg。将反应釜升温至 91 °C，反应 7 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-乙烯基三乙氧基硅烷的粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 7

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 6.2 g 过氧化二苯甲酰和 115.0 g 丙烯酸甲酯和 38.0 g 丙烯酸配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 40 min，升温至 95 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 36.1 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-丙烯酸甲酯/丙烯酸粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 8

将实施例 1 中的 PP1 粉料替换成采用筛分机中层筛出的 PP3 粉料, 其它制备条件和方法与实施例 1 相同, 测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 9

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg, 加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧。将 8.8 g 过氧化二苯甲酰和 355 g 4-乙烯基吡啶配制成均一溶液后, 加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟, 加入已除氧的去离子水 27.8 kg, 并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将反应釜升温至 92 °C, 反应 6 小时。反应结束后, 冷却降温, 滤除液态组分, 将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时, 得到聚丙烯-g-4-乙烯基吡啶粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备, 制备方法同实施例 1, 测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 10

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg, 加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧。将 1.35 g 过氧化二苯甲酰和 76 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯配制成均一溶液后, 加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min, 加入已除氧的去离子水 16.7 kg。将反应釜升温至 93 °C, 反应 2.5 小时。反应结束后, 冷却降温, 滤除液态组分, 将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时, 得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸缩水甘油酯的粉料。图 4 为实施例 10 中粉料在 20000 倍电镜下的微观结构照片, 其中球形亮度较高部分相即分散相。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备, 制备方法同实施例 1, 测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 11

将实施例 1 中的筛分机中层筛出的 PP1 粉料替换成筛分机上层筛出的 PP1 粉料, 其它制备条件和方法与实施例 1 相同, 测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 12

将实施例 1 中的筛分机中层筛出的 PP1 粉料替换成筛分机底层筛出的 PP1 粉料, 其它

制备条件和方法与实施例 1 相同，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 13

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧，将 7.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 400 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，再加入已除氧的去离子水 17.8 kg 并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将溶胀后的粉料升温至 95 °C，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料 C13。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量，结果如表 1 所示。

称取上述 1.5 kg 聚丙烯-g-苯乙烯粉料 C13，加入 3 kg 二甲苯、20 kg 四氢呋喃，密闭反应系统，并升温至 70 °C 搅拌洗涤 5 小时。搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料 B13。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量，结果如表 1 所示。

称取上述聚丙烯-g-苯乙烯粉料 (C13 或 B13)、抗氧剂 1010/168 (重量比 1:1) 加入高速搅拌机混匀。用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-220 °C，螺杆转速 300 rpm。造粒得到聚丙烯-g-苯乙烯粒料。以聚丙烯-g-苯乙烯粉料的用量为 100 重量份计，抗氧剂的用量为 0.3 重量份。

将上述得到的粒料放入热风烘箱中进行干燥，并将干燥后的粒料加入购自瑞典 Labtech 公司的型号为 LCR400 的挤出流延机中进行熔融挤出并流延铸片，熔融挤出挤出机温度为 230 °C，换网区温度控制在 230 °C，机头温度控制在 230 °C，流延辊温度控制在 25 °C，制成 230±20 μm 的厚铸片。

将上述聚丙烯厚铸片放入到膜双向拉伸设备的拉伸夹具中，采用双向同步拉伸工艺成型，各步工艺条件包括：预热温度为 160 °C，拉伸温度为 160 °C，拉伸倍率 5.5×5.5 倍，膜拉伸速率为 100%/s；膜定形温度为 160 °C。测试所得聚丙烯膜 C13 和 B13 的各项电学性能参数，结果如表 2 所示。

实施例 14

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 3.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 8.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 63 g 苯乙烯、

470 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，并升温至 60 °C 溶胀 2 小时。再通过加料罐加入已除氧并预热至 60 °C 的去离子水 18.1 kg，将反应釜升温至 90 °C，反应 6 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分。加入丙酮 23 kg、正庚烷 2 公斤，升温至 55 °C，搅拌 3 小时，搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯粉料 B14。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 13，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 B14 的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 15

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2.5 g 过氧化二苯甲酰和 250.5 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min，加入已除氧的去离子水 26.3 kg。将反应釜升温至 91 °C，反应 3 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料 C15。

称取上述 3 kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料 C15，加入 10 kg 二甲苯、20 kg 乙酸乙酯，密闭反应系统，并升温至 70 °C 搅拌洗涤 7 小时。搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到 2.965kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料 B15。TSDC 的测定结果如图 6 所示。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 13，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 C15 和 B15 的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

实施例 16

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 1.5 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 1.9 g 过氧化二苯甲酰和 59.7 g 苯乙烯和 15.6 g 马来酸酐配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 6 小时，升温至 90 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 7.0 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分。加入丙酮 25 kg，升温至 55 °C 搅拌 5 小时，搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料 B16。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 13，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 B16 的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

对比例 1

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg 进行造粒及膜产品的制备，制备条件和方法同实施例 1，测试聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。图 5 为 PP1 粉料在 20000 倍电镜下的微观结构照片，无可见分散相。

对比例 2

将实施例 1 中的 PP1 粉料替换成采用筛分机中层筛出的 PP4 粉料，去离子水加入量为 10.8 kg，其它制备条件和方法与实施例 1 相同，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和电学性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

对比例 3

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 18.6 g 过氧化二苯甲酰和 735 g 4-乙烯基吡啶配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，加入已除氧的去离子水 36.7 kg，并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将反应釜升温至 92 °C，反应 6 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-4-乙烯基吡啶粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 1，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的各项结构和电学性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

对比例 4

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入 400 g 聚苯乙烯 GPPS-123 进行造粒及膜产品的制备，其它制备条件和方法与实施例 1 相同，测试所得聚丙烯膜的各项电学性能参数。结果如表 2 所示。

对比例 5

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入 1000 g 聚苯乙烯 GPPS-123 进行造粒及膜产品的制备，其它制备条件和方法与实施例 2 相同，双向拉伸制膜时，膜发生破裂。

对比例 6

测试铜峰 MPP03 高温膜的各项性能参数，结果如表 2 所示。

对比例 7

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2.0 g 过氧化二苯甲酰和 188.2 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min，加入已除氧的去离子水 25.9 kg。将反应釜升温至 90 °C，反应 3 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到 5.168 kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料 D7。TSDC 的测定结果如图 6 所示。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，制备方法同实施例 13，测试所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 D7 的各项结构和性能参数。结果如表 1 和表 2 所示。

表 1

	接枝/自 聚比 η	D50 nm	灰分 ppm	MFR g/10min	Tm, °C	弯曲模量 MPa
C1	2.8	295	19	3.2	163.7	1610
C2	1.3	386	22	2.0	162.3	1620
C3	1.1	89	26	2.1	162.9	1600
C4	2.5	230	19	4.2	163.2	1600
C5	1.4	161	25	2.0	163.8	1610
C6	1.3	410	19	3.9	163.3	1600
C7	2.5	343	25	1.7	162.5	1590
C8	2.8	302	32	3.1	162.1	1590
C9	1.5	420	25	2.6	163.0	1600
C10	1.2	125	20	3.4	163.3	1600
C11	1.0	384	17	1.5	164.1	1620
C12	2.9	417	30	3.2	162.8	1590
B13	9.8	268	20	2.8	163.9	1630
C13	2.8	295	19	3.2	163.7	1610
B14	5.2	312	23	1.7	162.9	1630
B15	40.3	206	17	2.7	163.5	1620
C15	2.5	230	19	4.2	163.2	1600
B16	3.7	146	24	1.8	163.7	1610
D1	—	—	22	3.4	163.3	1600
D2	1.6	231	52	3.9	164.0	1640
D3	1.7	542	24	2.4	163.2	1590
D7	1.8	198	20	3.6	163.3	1600

表 2

	膜厚度, μm	$E_g(120^\circ\text{C})\text{M}$ V/m	ρ_{vg}	储能密度 (120°C , 300MV/m) J/cm^3	储能效率 (120°C , 300MV/m) %	介电常数 (100Hz , 120°C)	介电损耗 (100Hz , 120°C)
			(120°C , 200MV/m) $\Omega\cdot\text{m}$				
C1	7.9	584	1.17E+14	0.758	95.6	2.29	2.96E-04
C2	7.6	578	1.45E+14	0.819	92.3	2.34	8.83E-04
C3	8.1	583	1.10E+14	0.924	94.3	2.35	9.70E-04
C4	9.4	585	1.04E+14	0.759	97.0	2.41	1.05E-03
C5	9.2	575	1.46E+14	0.800	94.7	2.45	1.30E-03
C6	9.0	561	6.84E+13	0.728	90.5	2.36	8.98E-04
C7	8.5	572	1.22E+14	0.765	93.4	2.47	1.37E-04
C8	8.1	563	8.56E+13	0.721	90.1	2.26	1.34E-03
C9	8.7	566	7.62E+13	0.730	90.6	2.33	9.45E-04
C10	8.3	559	7.50E+13	0.724	91.2	2.32	1.00E-03
C11	8.3	533	9.60E+13	0.723	90.1	2.23	1.46E-03
C12	8.2	547	8.70E+13	0.730	91.3	2.29	1.24E-03
B13	8.1	590	9.77E+14	0.821	96.0	2.27	2.29E-04
C13	7.9	584	1.17E+14	0.758	95.6	2.29	2.96E-04
B14	9.3	579	8.75E+14	0.922	96.1	2.30	2.43E-04
B15	8.8	589	7.27E+14	0.833	97.1	2.35	5.46E-04
C15	9.4	585	1.04E+14	0.759	97.0	2.41	1.05E-03
B16	8.9	588	1.01E+15	0.931	95.0	2.30	8.03E-04
D1	9.0	526	6.00E+13	0.708	89.4	2.28	1.61E-03
D2	9.2	482	8.40E+13	0.613	81.2	2.31	1.98E-03
D3	9.5	535	4.66E+13	0.692	85.5	2.43	2.87E-03
D4	9.1	496	5.80E+13	0.596	86.4	2.20	2.10E-03
D6	7.0	564	7.30E+13	0.719	75.7	2.20	1.30E-03
D7	9.0	582	1.15E+14	0.745	94.7	2.42	1.09E-03

通过对比 D1 和 C1 可看出, 接枝改性可以显著提高聚丙烯的介电及储能性能。

通过对比 D2 和 C1 可看出, 采用灰分高的聚丙烯作为反应原料, 即使制备条件相同, 接枝相的尺寸更小, 其储能效率和储能性能也明显低于低灰分聚丙烯改性物。

通过对比 D3 和 C9 以及 D1 可看出, 如果分散相尺寸过大, 产物的击穿强度相比 D1 几乎没有提高, 其它介电性能和储能性能相比 D1 也没有明显提高, 与接枝改性的实施例 C9 差异显著。

通过对比 D4 和 C1-C12 可看出, 采用直接加入接枝单体聚合物的方式, 接枝单体聚合物与聚丙烯共混的界面作用力较弱, 击穿强度低, 储能性能相比 D1 反而有所下降。

通过对比 D5 和 C2 可看出, 在较高的功能性单体加入量下, 聚丙烯接枝改性材料仍可正常成膜, 而加入大量的功能性单体聚合物后, 在加工过程中破裂, 无法成膜。

通过对比 D6 和 C1-C12 可看出, 本发明的膜在 120 °C 下的储能效率明显高于市售高温电容膜, 储能密度和介电性能也与市售高温电容膜相当或略优。

通过 C11-C12 可看出, 将聚丙烯基础料的粒度控制到优选范围, 可以使产品具有更好的绝缘性能和储能性能。

通过对比 B13 和 C13, B15 和 C15 可看出, 采用溶剂洗涤工艺降低自聚物的影响, 可有效提高材料的介电性能 (直流体积电阻率大幅提高)。

B15 和 D7 的最终产品中含有相同总量的接枝单体, 通过对比 B15 和 D7, 以及 TSDC 的测定可以看出, 在接枝单体总含量相同的情况下, 具有更高的接枝/自聚比 η 的 B15 具有明显改变的接枝相组成, 从而产生不同的电荷陷阱, 最终可有效提高材料的介电性能。

实施例 17

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg, 加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧, 将 7.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 400 g 苯乙烯配制成均一溶液后, 加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟, 再加入已除氧的去离子水 17.8 kg 并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将溶胀后的粉料升温至 95 °C, 反应 4 小时。反应结束后, 冷却降温, 滤除液态组分, 将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时, 得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量, 结果如表 4 所示。

称取上述聚丙烯-g-苯乙烯粉料、抗氧剂 1010/168/501 (重量比 1:1:0.03) 和加工助剂放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒, 用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒, 加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210 °C, 螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量

为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，加工助剂含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

将上述步骤得到的粒料放入热风烘箱中进行干燥，并将干燥后的粒料加入购自瑞典 Labtech 公司的型号为 LCR400 的挤出流延机中进行熔融挤出并流延铸片，熔融挤出挤出机温度为 230 °C，换网区温度控制在 230 °C，机头温度控制在 230 °C，流延辊温度控制在 25 °C，制成厚铸片。

将上述厚铸片放入到膜双向拉伸设备的拉伸夹具中，采用先纵向（MD）拉伸后横向（TD）拉伸的双向分步拉伸工艺成型，各步工艺条件如表 3 所示：MD 预热温度为 155 °C，MD 拉伸温度为 155 °C，MD 拉伸倍率 5 倍，MD 拉伸速率为 200%/s；TD 预热温度为 170 °C，TD 拉伸温度为 170 °C，TD 拉伸倍率为 7 倍，膜 TD 拉伸速率为 300%/s；膜定形温度为 175 °C。得到双向拉伸聚丙烯膜。

将得到的膜进行拉伸性能、电性能等性能测试。所得聚丙烯膜的性能参数如表 5、6 所示。

实施例 18

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 13.5 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 1001 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，并升温至 40 °C 溶胀 3 小时。再通过加料罐加入已除氧并预热至 40 °C 的去离子水 36.0 kg，将反应釜升温至 90 °C，反应 6 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料。

将上述聚丙烯-g-苯乙烯粉料、抗氧剂 1035/168/501（重量比 1:1:0.03）和加工助剂放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210 °C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.5 重量份，含氟聚合物加工助剂用量为 0.2 重量份。

本实施例中，膜的制备方法同实施例 17，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 19

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 3.1g 过氧化二苯甲酰和 112 g 苯乙烯和 13.9g 马来酸酐配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 8 小时，升温至

92 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 92 °C 的去离子水 16.4 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料。

将上述改性聚丙烯、抗氧剂 1010/168/501（重量比 1:1:0.05）和含氟聚合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210 °C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

本实施例中，膜的制备方法同实施例 17，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 20

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2.5 g 过氧化二苯甲酰和 250.5 g 甲基丙烯酸甲酯配制成一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min，加入已除氧的去离子水 26.3 kg。将反应釜升温至 91 °C，反应 3 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料。

将上述聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯、抗氧剂 1076/168/501（重量比 1:1:0.04）和含氟聚合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210 °C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

本实施例中，膜的制备方法同实施例 17，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 21

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 6.2 g 过氧化二苯甲酰和 198.0 g 苯乙烯和 52.0 g 马来酸酐配制成一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 6 小时，升温至 90 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 22.6 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料。

将上述聚丙烯-g-苯乙烯/马来酸酐、抗氧剂 1010/168/501（重量比 1:1:0.05）和含氟聚

合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210℃，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

本实施例中，膜的制备方法同实施例 17，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 22

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 31 g 过氧化月桂酰和 603 g 乙烯基三乙氧基硅烷配制成一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 20 min，加入已除氧的去离子水 19.6 kg。将反应釜升温至 91 °C，反应 7 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-乙烯基三乙氧基硅烷的粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，方法和条件同实施例 17。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 23

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 6.2 g 过氧化二苯甲酰和 115.0 g 丙烯酸甲酯和 38.0 g 丙烯酸配制成一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 40 min，升温至 95 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 36.1 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-丙烯酸甲酯/丙烯酸粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，方法和条件同实施例 17。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 24

将实施例 17 中的 PP1 粉料替换成采用筛分机中层筛出的 PP3 粉料，其它制备条件和方法和实施例 17 相同，测试所得聚丙烯膜的各项性能参数。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 25

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg, 加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧。将 8.8 g 过氧化二苯甲酰和 355 g 4-乙烯基吡啶配制成均一溶液后, 加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟, 加入已除氧的去离子水 27.8 kg, 并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将反应釜升温至 92 °C, 反应 6 小时。反应结束后, 冷却降温, 滤除液态组分, 将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时, 得到聚丙烯-g-4-乙烯基吡啶粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备, 方法和条件同实施例 17。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 26

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg, 加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中, 密闭反应系统, 氮气置换除氧。将 1.35 g 过氧化二苯甲酰和 76 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯配制成均一溶液后, 加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min, 加入已除氧的去离子水 16.7 kg。将反应釜升温至 93 °C, 反应 2.5 小时。反应结束后, 冷却降温, 滤除液态组分, 将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时, 得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸缩水甘油酯的粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备, 方法和条件同实施例 17。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 27

根据实施例 17 的方法制备改性聚丙烯和聚丙烯膜, 不同之处在于, 抗氧剂为抗氧剂 1010/168 (重量比 1:1), 所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 28

根据实施例 18 的方法制备改性聚丙烯和聚丙烯膜, 不同之处在于, 抗氧剂为抗氧剂 501, 所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 29

根据实施例 19 的方法制备改性聚丙烯和聚丙烯膜, 不同之处在于, 抗氧剂为抗氧剂 1010/168/501 (重量比 1:1:0.01), 所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 30

将实施例 17 中的筛分机中层筛出的 PP1 粉料替换成筛分机上层筛出的 PP1 粉料，其它制备条件和方法与实施例 17 相同，所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 31

将实施例 17 中的筛分机中层筛出的 PP1 粉料替换成筛分机底层筛出的 PP1 粉料，其它制备条件和方法与实施例 17 相同，所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 32

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧，将 7.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 400 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，再加入已除氧的去离子水 17.8 kg 并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将溶胀后的粉料升温至 95 °C，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料 C32。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量，结果如表 4 所示。

称取上述 1.5 kg 聚丙烯-g-苯乙烯粉料 C32，加入 3 kg 二甲苯、20 kg 四氢呋喃，密闭反应系统，并升温至 70 °C 搅拌洗涤 5 小时。搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料 B32。测试所得接枝改性聚丙烯的接枝/自聚比 η 、D50、灰分、MFR、Tm 和弯曲模量，结果如表 4 所示。

称取上述聚丙烯-g-苯乙烯粉料（C32 或 B32）、抗氧化剂 1010/168/501（重量比 1:1:0.03）和加工助剂放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210 °C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧化剂总用量为 0.3 重量份，加工助剂含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

将上述步骤得到的粒料放入热风烘箱中进行干燥，并将干燥后的粒料加入购自瑞典 Labtech 公司的型号为 LCR400 的挤出流延机中进行熔融挤出并流延铸片，熔融挤出挤出机温度为 230 °C，换网区温度控制在 230 °C，机头温度控制在 230 °C，流延辊温度控制在 25 °C，制成厚铸片。

将上述厚铸片放入到膜双向拉伸设备的拉伸夹具中，采用先纵向（MD）拉伸后横向

(TD)拉伸的双向分步拉伸工艺成型,各步工艺条件如表4所示:MD预热温度为155℃,MD拉伸温度为155℃,MD拉伸倍率5倍,MD拉伸速率为200%/s;TD预热温度为170℃,TD拉伸温度为170℃,TD拉伸倍率为7倍,膜TD拉伸速率为300%/s;膜定形温度为175℃。得到双向拉伸聚丙烯膜C32和B32。

将得到的膜进行拉伸性能、电性能等性能测试。所得聚丙烯膜的性能参数如表5、6所示。

实施例 33

采用筛分机中层筛出的PP2粉料3.0 kg,加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的50 L反应釜中,密闭反应系统,氮气置换除氧。将8.2 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和63 g 苯乙烯、470 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后,加入反应釜与粉料搅拌混合,并升温至60℃溶胀2小时。再通过加料罐加入已除氧并预热至60℃的去离子水18.1 kg,将反应釜升温至90℃,反应6小时。反应结束后,冷却降温,滤除液态组分。加入丙酮23 kg、正庚烷2公斤,升温至55℃,搅拌3小时,搅拌结束后,过滤出去液相,将产物在70℃下真空干燥10小时,得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯粉料B33。

将上述聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯粉料、抗氧剂1035/168/501(重量比1:1:0.03)和加工助剂放入高速搅拌机中高速搅拌30秒,用科倍隆公司WP25型双螺杆挤出机造粒,加工过程中双螺杆分区温度190-200-210-220-230-230-210℃,螺杆转速300 rpm。以改性聚丙烯用量为100重量份计,抗氧剂总用量为0.5重量份,含氟聚合物加工助剂用量为0.2重量份。

膜的制备方法同实施例32,不同之处在于,双向拉伸的工艺条件不同,具体见表3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜B33的结构和性能参数如表4、5、6所示。

实施例 34

采用筛分机中层筛出的PP1粉料5.0 kg,加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的50 L反应釜中,密闭反应系统,氮气置换除氧。将2.5 g 过氧化二苯甲酰和250.5 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后,加入反应釜与粉料搅拌混合30 min,加入已除氧的去离子水26.3 kg。将反应釜升温至91℃,反应3小时。反应结束后,冷却降温,滤除液态组分,将产物在70℃下真空干燥10小时,得到聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料C34。

称取上述3 kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料C34,加入10 kg 二甲苯、20 kg 乙酸乙酯,密闭反应系统,并升温至70℃搅拌洗涤7小时。搅拌结束后,过滤出去液相,将产

物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到 2.965 kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料 B34。

将上述聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料（C34 或 B34）、抗氧剂 1076/168/501（重量比 1:1:0.04）和含氟聚合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210°C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

膜的制备方法同实施例 32，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 C34 和 B34 的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

实施例 35

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 1.5 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 1.9 g 过氧化二苯甲酰和 59.7 g 苯乙烯和 15.6 g 马来酸酐配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合，在室温下溶胀 6 小时，升温至 90 °C。再通过加料罐加入已除氧并预热至 90 °C 的去离子水 7.0 kg，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分。加入丙酮 25 kg，升温至 55 °C 搅拌 5 小时，搅拌结束后，过滤出去液相，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料 B35。

将上述聚丙烯-g-马来酸酐/苯乙烯粉料、抗氧剂 1010/168/501（重量比 1:1:0.05）和含氟聚合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210°C，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

膜的制备方法同实施例 32，不同之处在于，双向拉伸的工艺条件不同，具体见表 3。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 B35 的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

对比例 8

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg 进行造粒及膜产品的制备，抗氧剂为抗氧剂 1010/168（重量比 1:1），其他制备条件和方法同实施例 17，测试所得产品的各项性能参数。聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

对比例 9

将实施例 17 中的 PP1 粉料替换成采用筛分机中层筛出的 PP4 粉料，去离子水加入量

为 10.8 kg，其它制备条件和方法与实施例 1 相同，测试所得产品的各项性能参数。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

对比例 10

采用筛分机中层筛出的 PP2 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 18.6 g 过氧化二苯甲酰和 735 g 4-乙烯基吡啶配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，加入已除氧的去离子水 36.7 kg，并升温至 50 °C 溶胀 2 小时。将反应釜升温至 92 °C，反应 6 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-4-乙烯基吡啶粉料。

将上述得到的粉料进行造粒及膜产品的制备，抗氧剂为抗氧剂 1010/168（重量比 1:1），方法和条件同实施例 17。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

对比例 11

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入 400 g 聚苯乙烯 GPPS-123 进行造粒及膜产品的制备，其它制备条件和方法与实施例 17 相同，测试所得产品的各项性能参数。所得聚丙烯膜的性能参数如表 5、6 所示。

对比例 12

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入 1000 g 聚苯乙烯 GPPS-123 进行造粒及膜产品的制备，抗氧剂为抗氧剂 1010/168（重量比 1:1），其它制备条件和方法与实施例 18 相同，双向拉伸制膜时，膜发生破裂。

对比例 13

测试铜峰 MPP03 高温膜的各项性能参数，结果如表 5、6 所示。

对比例 14

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧。将 2.0 g 过氧化二苯甲酰和 188.2 g 甲基丙烯酸甲酯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 min，加入已除氧的去离子水 25.9 kg。将反应釜升温至 90 °C，反应 3 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 °C 下真空干燥 10 小时，得到 5.168kg 聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯的粉料 D14。

将上述聚丙烯-g-甲基丙烯酸甲酯粉料、抗氧剂 1076/168/501（重量比 1:1:0.04）和含氟聚合物放入高速搅拌机中高速搅拌 30 秒，用科倍隆公司 WP25 型双螺杆挤出机造粒，加工过程中双螺杆分区温度 190-200-210-220-230-230-210℃，螺杆转速 300 rpm。以改性聚丙烯用量为 100 重量份计，抗氧剂总用量为 0.3 重量份，含氟聚合物用量为 0.1 重量份。

膜的制备方法同实施例 32。所得接枝改性聚丙烯和所得聚丙烯膜 D14 的结构和性能参数如表 4、5、6 所示。

对比例 15

采用筛分机中层筛出的 PP1 粉料 5.0 kg，加入到配有双层四叶搅拌桨和挡板的 50 L 反应釜中，密闭反应系统，氮气置换除氧，将 3.9 g 过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯和 200 g 苯乙烯配制成均一溶液后，加入反应釜与粉料搅拌混合 30 分钟，再加入已除氧的去离子水 17.2 kg 并升温至 50 ℃溶胀 2 小时。将溶胀后的粉料升温至 95 ℃，反应 4 小时。反应结束后，冷却降温，滤除液态组分，将产物在 70 ℃下真空干燥 10 小时，得到聚丙烯-g-苯乙烯粉料 5.168kg，接枝/自聚比 η 为 2.11。

将得到的聚丙烯-g-苯乙烯粉料与 159g 聚苯乙烯 GPPS-123 进行共混、造粒及膜产品的制备，其它制备条件和方法与实施例 17 相同，测试所得共混物和所得聚丙烯膜的各项结构和性能参数。结果如表 4、5、6 所示。

表 3 双向拉伸工艺条件

名称	MD 预 热温 度℃	MD 拉 伸温 度℃	MD 拉 伸倍 率	MD 拉 伸速 率%/S	TD 预 热温 度℃	TD 拉 伸温 度℃	TD 拉 伸倍 率	TD 拉 伸速 率%/S
实施例 17	155	155	5	200	170	170	7	300
实施例 18	160	160	5	100	175	175	8	100
实施例 19	155	155	5	100	175	175	5	100
实施例 20	160	160	5	50	175	175	7	100
实施例 21	155	155	4	50	165	165	6	150
实施例 32	155	155	5	200	170	170	7	300
实施例 33	160	160	5	100	175	175	8	100
实施例 34	160	160	5	50	175	175	7	100
实施例 35	155	155	4	50	165	165	6	150

表 4

	接枝 /自 聚比 η	D50 nm	灰 分 ppm	MFR, g/10min	Tm, °C	弯曲模量 MPa
C17	2.8	295	19	3.2	163.7	1610
C18	1.3	386	22	2.0	162.3	1620
C19	1.1	89	26	2.1	162.9	1600
C20	2.5	230	19	4.2	163.2	1600
C21	1.4	161	25	2.0	163.8	1610
C22	1.3	410	19	3.9	163.3	1600
C23	2.5	343	25	1.7	162.5	1590
C24	2.8	302	32	3.1	162.1	1590
C25	1.5	420	25	2.6	163.0	1600
C26	1.2	125	20	3.4	163.3	1600
C27	2.8	295	19	3.2	163.7	1610
C28	1.3	386	22	2.0	162.3	1620
C29	1.1	89	26	2.1	162.9	1600
C30	1.0	384	17	1.5	164.1	1620
C31	2.9	417	30	3.2	162.8	1590
B32	9.8	268	20	2.8	163.9	1630
C32	2.8	295	19	3.2	163.7	1610
B33	5.2	312	23	1.7	162.9	1630
B34	40.3	206	17	2.7	163.5	1620
C34	2.5	230	19	4.2	163.2	1600
B35	3.7	146	24	1.8	163.7	1610
D8	——	——	22	3.4	163.3	1600
D9	1.6	231	52	3.9	164.0	1640
D10	1.7	542	24	2.4	163.2	1590
D14	1.8	198	20	3.5	163.3	1600
D15	0.54	445	19	3.4	163.3	1580

表 5

	$E_g(120^\circ\text{C})$ MV/m	ρ_{vg}	储能密度 (120°C , 300MV/m) J/cm^3	储能效率 (120°C , 300MV/m) %	介电常数 (100Hz , 120°C)	介电损耗 (100Hz , 120°C)
		(120°C , 200MV/m) $\Omega\cdot\text{m}$				
C17	579	1.16E+14	0.767	95.2	2.37	2.89E-04
C18	580	1.47E+14	0.842	93.0	2.35	8.90E-04
C19	584	1.12E+14	0.934	93.7	2.34	9.62E-04
C20	581	1.09E+14	0.772	97.1	2.42	1.17E-03
C21	579	1.34E+14	0.815	95.3	2.45	1.22E-03
C22	568	6.95E+13	0.741	91.0	2.38	9.03E-04
C23	575	1.24E+14	0.787	93.1	2.45	1.41E-04
C24	565	8.43E+13	0.726	91.5	2.29	1.40E-03
C25	561	7.65E+13	0.745	90.4	2.34	9.57E-04
C26	562	7.68E+13	0.737	91.1	2.36	1.08E-03
C27	583	1.10E+14	0.758	95.4	2.34	2.93E-04
C28	581	1.44E+14	0.825	92.9	2.33	8.76E-04
C29	577	1.15E+14	0.928	93.4	2.32	9.71E-04
C30	540	9.48E+13	0.742	90.8	2.28	1.51E-03
C31	542	8.77E+13	0.743	92.2	2.30	1.30E-03
B32	581	1.02E+15	0.838	95.9	2.24	2.18E-04
C32	579	1.16E+14	0.767	95.2	2.37	2.89E-04
B33	584	7.74E+14	0.915	96.0	2.32	1.90E-04
B34	588	8.01E+14	0.827	96.9	2.34	5.55E-04
C34	581	1.09E+14	0.772	97.1	2.42	1.17E-03
B35	582	9.92E+14	0.922	95.7	2.39	7.88E-04
D8	524	6.04E+13	0.702	89.5	2.26	1.62E-03
D9	477	8.29E+13	0.616	80.9	2.29	1.95E-03
D10	532	4.89 E+13	0.645	84.9	2.22	2.73E-03
D11	492	5.67E+13	0.598	85.4	2.21	2.11E-03
D13	564	7.30E+13	0.719	75.7	2.20	1.30E-03
D14	585	1.13E+14	0.746	94.8	2.40	9.88E-04
D15	469	5.01E+13	0.608	80.1	2.19	2.03E-03

表 6

	膜厚, μm	拉伸强度, MPa		断裂伸长率, %	
		MD	TD	MD	TD
C17	7.4	155	226	258	85
C18	6.3	151	213	244	74
C19	9.4	145	215	266	67
C20	7.6	143	209	241	69
C21	9.7	146	211	262	83
C22	7.5	142	219	225	62
C23	7.8	165	240	230	65
C24	7.7	158	228	264	68
C25	7.5	141	214	228	63
C26	7.4	148	220	255	65
C27	7.8	152	231	260	78
C28	6.5	150	220	241	70
C29	9.6	143	212	256	62
C30	8.1	140	207	211	60
C31	7.8	141	212	245	67
B32	7.9	157	227	278	89
C32	7.4	155	226	258	85
B33	8.8	141	203	241	70
B34	8.2	151	217	250	73
C34	7.6	143	209	241	69
B35	9.1	150	218	259	82
D8	7.6	142	185	186	45
D9	7.5	137	179	193	48
D10	8.5	132	190	198	57
D11	7.7	119	180	210	48
D13	7.0	170	320	150	50
D14	8.1	146	199	231	65
D15	8.0	97	164	183	31

通过对比 D8 和 C17 可看出, 接枝改性可以显著提高聚丙烯的介电及储能性能。

通过对比 D9 和 C17 可看出, 采用灰分高的聚丙烯作为反应原料, 即使制备条件相同, 接枝相的尺寸更小, 其储能效率和储能性能也明显低于低灰分聚丙烯改性物。

通过对比 D10 和 C25 及 D8 可看出, 如果分散相尺寸过大, 产物的击穿强度相比 D8 几乎没有提高, 其它介电性能和储能性能相比 D8 也没有明显提高, 与接枝改性的实施例 C25 差异显著。

通过对比 D11 和 C17-C31 可看出, 采用直接加入接枝单体聚合物的方式, 接枝单体聚合物与聚丙烯共混的界面作用力较弱, 击穿强度低, 储能性能相比 D8 反而有所下降。

通过对比 D12 和 C18 可看出, 在较高的功能性单体加入量下, 聚丙烯接枝改性材料仍可正常成膜, 而加入大量的功能性单体聚合物后, 在加工过程中破裂, 无法成膜。

通过对比 D13 和 C17-C31 可看出, 本发明的膜在 120 °C 下的储能效率明显高于市售高温电容膜, 储能密度和介电性能也与市售高温电容膜相当或略优。

通过 C30-C31 可看出, 将聚丙烯基础料的粒度控制到优选范围, 可以使产品具有更好的绝缘性能和储能性能。

通过对比 B32 和 C32, B34 和 C34 可看出, 采用溶剂洗涤工艺降低自聚物的影响, 可有效提高材料的介电性能 (直流体积电阻率大幅提高)。

B34 和 D14 的最终产品中含有相同总量的接枝单体, 通过对比 B34 和 D14, 以及 TSDC 的测定可以看出, 在接枝单体总含量相同的情况下, 具有更高的接枝/自聚比 η 的 B34 具有明显改变的接枝相组成, 从而产生不同的电荷陷阱, 最终可有效提高材料的介电性能。

通过对比 D15 和 C17 可看出, 在苯乙烯总含量相同的情况下, 接枝/自聚比 η 高, 产品具有较好的绝缘性能和储能性能。

以上已经描述了本发明的各实施例, 上述说明是示例性的, 并非穷尽性的, 并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下, 对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值, 这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说, 各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间, 以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围, 这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

在本文中措辞“包括”与“包含”可互换使用, 涵盖“基本上由……组成”、“由……组成”和“是”。

权 利 要 求

1、一种双向拉伸聚丙烯介电膜，其特征在于，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的制备原料包括含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；

所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm，优选小于 36 ppm，更优选小于 30 ppm；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0；所述分散相的 D50 小于 450 nm，优选为 50~400 nm。

2、根据权利要求 1 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 110~160 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 120~145 $^{\circ}\text{C}$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述双向拉伸聚丙烯介电膜具有以下特征中的至少一种：

-120 $^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 550~800 MV/m；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为 $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ ；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Hz 下的介电常数大于 2.25，优选为 2.26~2.65；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、100 Hz 下的介电损耗小于 $1.55\text{E-}3$ ，优选小于 $1.5\text{E-}3$ ，优选小于等于 $1.0\text{E-}3$ ，更优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 1.3\text{E-}3$ ，进一步优选为 $1.0\text{E-}6 \sim 9\text{E-}4$ ；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm^3 ，优选为 $0.740 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，更优选为 $0.780 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ，进一步优选为 $0.80 \sim 2.0\text{ J/cm}^3$ ；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、300 MV/m 下的储能效率大于 90.0%，优选为 92.0~99.0%。

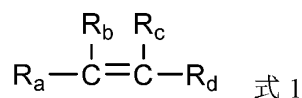
4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其特征在于，所述双向拉伸聚丙烯介电膜具有以下特征中的至少一种：纵向拉伸强度 $\geq 140\text{ MPa}$ ，优选为 140~170 MPa；横向拉伸强度 $\geq 200\text{ MPa}$ ，优选为 205~250 MPa；纵向断裂伸长率 $\geq 210\%$ ，优选 $\geq 225\%$ ；横向断裂伸长率 $\geq 60\%$ ，优选 $\geq 62\%$ ；厚度为 0.5~15 微米，优选为 4~10 微米。

5、根据权利要求 1 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比为 1.1~10，优选为 1.2~6。

6、根据权利要求 1 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.5，优选大于等于 2。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯具有以下特征中的至少一种：在 230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 1~10 g/10min，优选为 1.5~8 g/10min，进一步优选为 2~5 g/10min；熔融温度 T_m 为 155~168 °C，优选为 157~165 °C；弯曲模量为 1400~2000 MPa，优选为 1500~1800 MPa。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种，



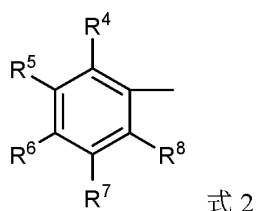
式 1 中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基； R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的硅烷基； R_a 和 R_d 任选地成环。

9、根据权利要求 8 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基； R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 硅烷基；所述取代的基团为卤素、-OH、-NH₂、=O、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酰氧基； R_a 和 R_d 任选地与双键共同形成 4-6 元杂环。

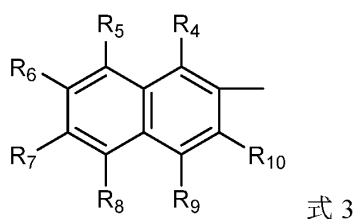
10、根据权利要求 9 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选

自 H、取代或未取代的 C₁-C₆ 烷基；

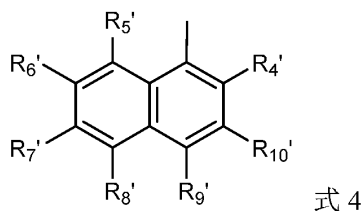
R_a 选自式 2 所示基团、式 3 所示基团、式 4 所示基团、式 5 所示基团、式 6 所示基团和杂环基团中的至少一种；



式 2 中，R⁴-R⁸ 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的环烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酯基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的酯基、C₁-C₁₂ 的胺基；优选地，R⁴-R⁸ 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基；

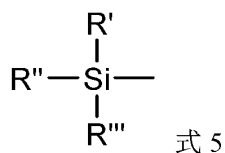


式 3 中，R₄-R₁₀ 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的环烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酯基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的酯基、C₁-C₁₂ 的胺基；优选地，R₄-R₁₀ 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、C₁-C₆ 的烷基、C₁-C₆ 的烷氧基；

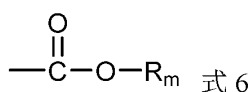


式 4 中，R₄'-R₁₀' 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的环烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、

取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酯基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的胺基,所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的酯基、C₁-C₁₂ 的胺基;优选地, R₄'-R₁₀'各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基,所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、C₁-C₆ 的烷基、C₁-C₆ 的烷氧基;



式 5 中, R', R'', R'''各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的直链烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的支链烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酰氧基;优选地, R₁ 为 C₂-C₆ 的烯基,优选为单不饱和烯基; R₂、R₃、R₄各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₆ 的直链烷基、取代或未取代的 C₃-C₆ 的支链烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的酰氧基;



式 6 中, R_m 选自氢和/或取代或未取代的以下基团: C₁-C₂₀ 直链烷基、C₃-C₂₀ 支链烷基、C₃-C₁₂ 环烷基、C₃-C₁₂ 环氧烷基、C₃-C₁₂ 环氧烷基烷基,所述取代的基团选自卤素、氨基和羟基中的至少一种;

所述杂环基团选自咪唑基、吡唑基、呋唑基、吡咯烷酮基、吡啶基、哌啶基、己内酰胺基、吡嗪基、噻唑基、嘌呤基、吗啉基、噁唑啉基。

11、根据权利要求 10 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜,其中,所述含烯基功能性单体为苯乙烯类单体,所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、单取代或多取代的苯乙烯、单取代或多取代的 α -甲基苯乙烯、单取代或多取代的 1-乙烯基萘和单取代或多取代的 2-乙烯基萘中的至少一种;所述取代的基团优选选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₈ 的直链烷基、C₃-C₈ 的支链烷基或环烷基、C₁-C₆ 的直链烷氧基、C₃-C₈ 的支链烷氧基或环状烷氧基、C₁-C₈ 的直链酯基、C₃-C₈ 的支链酯基或环状酯基、C₁-C₈ 的直链胺基以及 C₃-C₈ 的支链胺基或环状胺基中的至少一种;优选地,所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯和 4-甲基苯乙烯中的至少一种。

12、根据权利要求 10 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体为含烯基的硅烷类单体，所述含烯基的硅烷类单体选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、乙基乙烯基二乙氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三叔丁氧基硅烷、烯丙基三乙酰氧基硅烷、甲基烯丙基二甲氧基硅烷和乙基烯丙基二乙氧基硅烷中的至少一种。

13、根据权利要求 10 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体为丙烯酸酯类单体和/或丙烯酸类单体，优选地，所述丙烯酸酯类单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸椰子油酸酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种；优选地，所述丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸和 2-乙基丙烯酸中的至少一种。

14、根据权利要求 9 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体为马来酸酐、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐、 α -亚甲基- γ -丁内酯中的至少一种，优选地，所述含烯基功能性单体为马来酸酐。

15、根据权利要求 1-14 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述聚丙烯的粒径为 16~50 目；灰分小于 55 ppm，优选小于 40 ppm，更优选小于 35 ppm；弯曲模量为 1400~2000 MPa，优选为 1500~1800 MPa。

16、根据权利要求 1-15 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述聚丙烯为均聚聚丙烯或共聚聚丙烯，优选具有以下特征的至少一种：

-230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.5~10 g/10 min，优选为 1~5 g/10 min，进一步优选为 2~4 g/10 min；

-熔融温度 T_m 为 150 °C 以上，优选为 153~180 °C，进一步优选为 155~167 °C；

-等规度大于 96%，优选等规度大于 96.5%；或者，乙烯单元和丁烯单元的总含量低于 3.0mol%，优选为大于 0 且小于 0.1mol%，或者大于 0.1mol%且小于等于 3.0mol%。

17、根据权利要求 1-16 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯通过包括以下步骤的方法制备得到：在惰性气体存在下，使包括聚丙烯粉料和含烯基功能性单体的反应混合物进行接枝反应，任选地经过洗涤溶剂洗涤，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

18、根据权利要求 17 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述反应混合物还包括自由基引发剂和以下组分中的至少一种：去离子水和/或有机溶剂，所述去离子水的质量含量为聚丙烯粉料和含烯基功能性单体质量总和的 300~800 %，所述有机溶剂的质量含量为聚丙烯粉料质量的 1~35 %。

19、根据权利要求 18 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将自由基引发剂与含烯基功能性单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
 - c. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀；
 - d. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
 - e. 任选地，所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥；
 - f. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；或者
- 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：
- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；
 - c. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
 - d. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；
 - e. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
 - f. 任选地，所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥；
 - g. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；

其中，所述接枝反应的温度为 30~110 °C，优选为 60~95 °C；时间为 0.5~10 h，优选为 1~6 h。

20、根据权利要求 17 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，还包括对聚丙烯粉料进

行筛选预处理的步骤，优选地，所述筛选预处理包括以下步骤：采用配有相应目数筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选，并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料。

21、根据权利要求 17 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述洗涤溶剂选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、苯、甲苯和二甲苯中的一种或两种以上的混合物。优选地，所述洗涤溶剂为溶剂 A 与溶剂 B 的混合物，所述溶剂 A 选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃中的至少一种，所述溶剂 B 为甲苯和二甲苯中的至少一种；

所述洗涤溶剂的质量为接枝聚丙烯粉料质量的 2~20 倍。

22、根据权利要求 17 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述洗涤的温度为 40~130℃，优选为 55~100℃；时间为 0.5~10 h，优选为 1~8 h。

23、根据权利要求 1-22 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述双向拉伸聚丙烯介电膜的制备原料还包括抗氧剂以及任选的加工助剂，其中，以改性聚丙烯的含量为 100 重量份计，所述抗氧剂的含量为 0.1~0.8 重量份，优选为 0.1~0.6 重量份；所述加工助剂的含量为 0.05~1 重量份；优选为 0.05~0.5 重量份；以介电膜的重量为基准，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的含量为 50 重量%以上，优选为 60 重量%以上，更优选为 70 重量%以上。

24、根据权利要求 23 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述抗氧剂选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类、硫代类、苯并呋喃酮类中的一种或多种复配；

优选地，所述抗氧剂由抗氧剂组分 A 和抗氧剂组分 B 复配得到，所述抗氧剂组分 A 选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类和硫代类中的至少一种，所述抗氧剂组分 B 为至少一种苯并呋喃酮类；

更优选地，所述抗氧剂组分 A 选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷和双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯中的至少一种；所述抗氧剂组分 B 选自 3-丁基-1(3-氢)-异苯并呋喃酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(3,4-二甲

基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2,5-二甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2-羟基-5-甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮中的至少一种；

进一步优选地，所述抗氧剂组分 A 与所述抗氧剂组分 B 的重量比为 1: 0.01-0.03。

25、根据权利要求 23 所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述加工助剂选自润滑剂、吸酸剂、爽滑剂、抗静电剂和防粘剂中的至少一种；

所述润滑剂选自聚乙二醇类润滑剂、含氟聚合物类润滑剂、有机硅类润滑剂、脂肪醇类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、脂肪酸酯类润滑剂、硬脂酸酰胺类润滑剂、脂肪酸金属皂类润滑剂、烷烃及氧化烷烃类润滑剂和微纳米粒子类润滑剂中的至少一种。

26、根据权利要求 1-25 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，其中，所述双向拉伸聚丙烯介电膜由包括以下步骤的方法制得：

- (1) 将所述制备原料混合并造粒；
- (2) 将步骤 (1) 所得粒料进行熔融挤出并流延铸片，得到改性聚丙烯铸片；
- (3) 将所述改性聚丙烯铸片进行双向拉伸，得到所述双向拉伸聚丙烯介电膜。

27、一种用于制备介电膜的改性聚丙烯材料，其特征在于，所述改性聚丙烯材料包括含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯包括作为基体相的衍生自聚丙烯的结构单元，以及作为分散相的衍生自含烯基功能性单体的结构单元；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的灰分含量小于 50 ppm，优选小于 36 ppm，更优选小于 30 ppm；所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.0；所述分散相的 D50 小于 450 nm，优选为 50~400 nm。

28、根据权利要求 27 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述改性聚丙烯材料的最高工作温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 110~160 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 120~145 $^{\circ}\text{C}$ 。

29、根据权利要求 27 或 28 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述改性聚丙烯材料具有以下特征中的至少一种：

-120 $^{\circ}\text{C}$ 下的击穿场强 $E_g \geq 500\text{ MV/m}$ ，优选为 550~800 MV/m；

-120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 MV/m 场强下的直流体积电阻率 $\rho_{vg} \geq 6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 1.0 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，优选为 $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m} \sim 0.9 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ，更优选为

$2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot m \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot m$;

-120 °C、100 Hz 下的介电常数大于 2.25, 优选为 2.26~2.65;

-120 °C、100 Hz 下的介电损耗小于 $1.55E-3$, 优选小于 $1.5E-3$, 优选小于等于 $1.0E-3$, 更优选为 $1.0E-6 \sim 1.3E-3$, 进一步优选为 $1.0E-6 \sim 9E-4$;

-120 °C、300 MV/m 下的储能密度大于 0.720 J/cm^3 , 优选为 $0.740 \sim 2.0 \text{ J/cm}^3$, 更优选为 $0.780 \sim 2.0 \text{ J/cm}^3$, 进一步优选为 $0.80 \sim 2.0 \text{ J/cm}^3$;

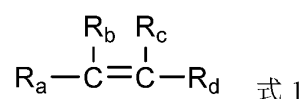
-120 °C、300 MV/m 下的储能效率大于 90.0 %, 优选为 92.0 ~ 99.0 %。

30、根据权利要求 27 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比为 1.1~10, 优选为 1.2~6。

31、根据权利要求 27 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯中衍生自含烯基功能性单体且处于接枝态的结构单元与衍生自含烯基功能性单体且处于自聚态的结构单元的质量比大于等于 1.5, 优选大于等于 2。

32、根据权利要求 27-31 中任意一项所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯具有以下特征中的至少一种: 在 230 °C, 2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 1~10 g/10min, 优选为 1.5~8 g/10min, 进一步优选为 2~5 g/10min; 熔融温度 T_m 为 155~168 °C, 优选为 157~165 °C; 弯曲模量为 1400~2000 MPa, 优选为 1500~1800 MPa。

33、根据权利要求 27-32 中任意一项所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述含烯基功能性单体选自具有式 1 所示结构的单体中的至少一种,

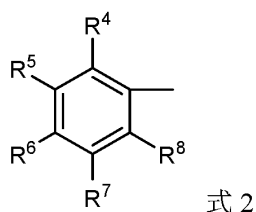


式 1 中, R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的烷基; R_a 选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的酯基、取代或未取代的羧基、取代或未取代的环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的硅烷基; R_a 和 R_d 任选地成环。

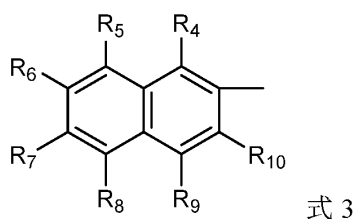
34、根据权利要求 33 所述的改性聚丙烯材料，其中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基； R_a 选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 羧基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基或杂环基、氰基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 硅烷基；所述取代的基团为卤素、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $=O$ 、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酰氧基； R_a 和 R_d 任选地与双键共同形成 4-6 元杂环。

35、根据权利要求 34 所述的改性聚丙烯材料，其中， R_b 、 R_c 、 R_d 各自独立地选自 H、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基；

R_a 选自式 2 所示基团、式 3 所示基团、式 4 所示基团、式 5 所示基团、式 6 所示基团和杂环基团中的至少一种；

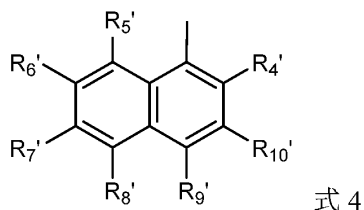


式 2 中， R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基；优选地， R^4 - R^8 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基；

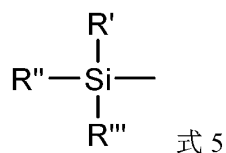


式 3 中， R_4 - R_{10} 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{12} 的环烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{12} 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、 C_1 - C_{12} 的烷基、 C_3 - C_{12} 的环烷基、 C_1 - C_{12} 的烷氧基、 C_1 - C_{12} 的酯基、 C_1 - C_{12} 的胺基；优选地， R_4 - R_{10} 各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟

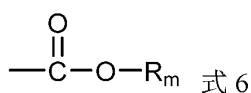
基、氨基、C₁-C₆的烷基、C₁-C₆的烷氧基；



式 4 中，R₄'-R₁₀'各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的环烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酯基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的胺基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₁₂ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₁-C₁₂ 的烷氧基、C₁-C₁₂ 的酯基、C₁-C₁₂ 的胺基；优选地，R₄'-R₁₀'各自独立地选自 H、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基，所述取代的基团选自卤素、羟基、氨基、C₁-C₆ 的烷基、C₁-C₆ 的烷氧基；



式 5 中，R'、R''、R'''各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的直链烷基、取代或未取代的 C₃-C₁₂ 的支链烷基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 的酰氧基；优选地，R₁ 为 C₂-C₆ 的烯基，优选为单不饱和烯基；R₂、R₃、R₄ 各自独立地选自取代或未取代的 C₁-C₆ 的直链烷基、取代或未取代的 C₃-C₆ 的支链烷基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₆ 的酰氧基；



式 6 中，R_m 选自氢和/或取代或未取代的以下基团：C₁-C₂₀ 直链烷基、C₃-C₂₀ 支链烷基、C₃-C₁₂ 环烷基、C₃-C₁₂ 环氧烷基、C₃-C₁₂ 环氧烷基烷基，所述取代的基团选自卤素、氨基和羟基中的至少一种；

所述杂环基团选自咪唑基、吡唑基、呋唑基、吡咯烷酮基、吡啶基、哌啶基、己内酰胺基、吡嗪基、噻唑基、嘌呤基、吗啉基、噁唑啉基。

36、根据权利要求 35 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体为苯乙烯类单体，所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、单取代或多取代的苯乙烯，单取代或多取代的 α -甲基苯乙烯、单取代或多取代的 1-乙烯基萘

和单取代或多取代的 2-乙烯基萘中的至少一种；所述取代的基团优选选自卤素、羟基、氨基、磷酸基、磺酸基、C₁-C₈ 的直链烷基、C₃-C₈ 的支链烷基或环烷基、C₁-C₆ 的直链烷氧基、C₃-C₈ 的支链烷氧基或环状烷氧基、C₁-C₈ 的直链酯基、C₃-C₈ 的支链酯基或环状酯基、C₁-C₈ 的直链胺基以及 C₃-C₈ 的支链胺基或环状胺基中的至少一种；优选地，所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯和 4-甲基苯乙烯中的至少一种。

37、根据权利要求 35 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体为含烯基的硅烷类单体，所述含烯基的硅烷类单体选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、乙基乙烯基二乙氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、烯丙基三叔丁氧基硅烷、烯丙基三乙酰氧基硅烷、甲基烯丙基二甲氧基硅烷和乙基烯丙基二乙氧基硅烷中的至少一种。

38、根据权利要求 35 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体为丙烯酸酯类单体和/或丙烯酸类单体，优选地，所述丙烯酸酯类单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸椰子油酸酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种；优选地，所述丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸和 2-乙基丙烯酸中的至少一种。

39、根据权利要求 34 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体为马来酸酐、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐、 α -亚甲基- γ -丁内酯中的至少一种，优选地，所述含烯基功能性单体为马来酸酐。

40、根据权利要求 27-39 中任意一项所述的改性聚丙烯材料，其中，所述聚丙烯的粒径为 16~50 目；灰分小于 55 ppm，优选小于 40 ppm，更优选小于 35 ppm；弯曲模量为 1400~2000 MPa，优选为 1500~1800 MPa。

41、根据权利要求 27-40 中任意一项所述的改性聚丙烯材料，其中，所述聚丙烯为均

聚聚丙烯或共聚聚丙烯，优选具有以下特征的至少一种：

-230 °C，2.16 kg 载荷下的熔体流动速率为 0.5~10 g/10 min，优选为 1~5 g/10 min，进一步优选为 2~4 g/10 min；

-熔融温度 T_m 为 150 °C 以上，优选为 153~180 °C，进一步优选为 155~167 °C；

-等规度大于 96 %，优选等规度大于 96.5 %；或者，乙烯单元和丁烯单元的总含量低于 3.0mol%，优选为大于 0 且小于 0.1mol%，或者大于 0.1mol%且小于等于 3.0mol%。

42、根据权利要求 27-41 中任意一项所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯通过包括以下步骤的方法制备得到：在惰性气体存在下，使包括聚丙烯粉料和含烯基功能性单体的反应混合物进行接枝反应，任选地经过洗涤溶剂洗涤，得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯。

43、根据权利要求 42 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述反应混合物还包括自由基引发剂和以下组分中的至少一种：去离子水和/或有机溶剂，所述去离子水的质量含量为聚丙烯粉料和含烯基功能性单体质量总和的 300~800 %，所述有机溶剂的质量含量为聚丙烯粉料质量的 1~35 %。

44、根据权利要求 43 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：

- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将自由基引发剂与含烯基功能性单体加入到所述密闭反应器中，搅拌混合；
 - c. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；任选地在加入去离子水之前或之后使反应体系进行溶胀；
 - d. 反应结束后，进行过滤、任选地进行干燥，得到粉料；
 - e. 任选地，所述粉料经过洗涤溶剂洗涤，进行过滤、干燥；
 - f. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯；或者
- 所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯的制备方法包括以下步骤：
- a. 将聚丙烯粉料置于密闭反应器中，进行惰性气体置换；
 - b. 将有机溶剂和自由基引发剂混合，加入到所述密闭反应器中；
 - c. 除去所述有机溶剂，加入含烯基功能性单体，任选地使反应体系进行溶胀；
 - d. 加入去离子水，使反应体系升温至接枝反应温度，进行接枝反应；

- e. 反应结束后, 进行过滤、任选地进行干燥, 得到粉料;
- f. 任选地, 所述粉料经过洗涤溶剂洗涤, 进行过滤、干燥;
- g. 得到所述含烯基功能性单体接枝的改性聚丙烯;

其中, 所述接枝反应的温度为 30~110 °C, 优选为 60~95 °C; 时间为 0.5~10 h, 优选为 1~6 h。

45、根据权利要求 42 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 还包括对聚丙烯粉料进行筛选预处理的步骤, 优选地, 所述筛选预处理包括以下步骤: 采用配有相应目数筛网的双层振动筛或直线筛进行粉料的筛选, 并采用筛分机中层的聚丙烯粉料作为反应物料。

46、根据权利要求 42 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述洗涤溶剂选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、苯、甲苯和二甲苯中的一种或两种以上的混合物。优选地, 所述洗涤溶剂为溶剂 A 与溶剂 B 的混合物, 所述溶剂 A 选自正己烷、环己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃中的至少一种, 所述溶剂 B 为甲苯和二甲苯中的至少一种;

所述洗涤溶剂的质量为接枝聚丙烯粉料质量的 2~20 倍。

47、根据权利要求 42 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述洗涤的温度为 40~130°C, 优选为 55~100 °C; 时间为 0.5~10 h, 优选为 1~8 h。

48、根据权利要求 27-47 所述的改性聚丙烯材料, 其特征在于, 所述改性聚丙烯材料还包括抗氧剂以及任选的加工助剂, 其中, 以改性聚丙烯的含量为 100 重量份计, 所述抗氧剂的含量为 0.1~0.8 重量份, 优选为 0.1~0.6 重量份; 所述加工助剂的含量为 0.05~1 重量份; 优选为 0.05~0.5 重量份。

49、根据权利要求 48 所述的改性聚丙烯材料, 其中, 所述抗氧剂选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类、硫代类、苯并呋喃酮类中的一种或多种复配;

优选地, 所述抗氧剂由抗氧剂组分 A 和抗氧剂组分 B 复配得到, 所述抗氧剂组分 A 选自受阻酚、受阻胺、亚磷酸酯类和硫代类中的至少一种, 所述抗氧剂组分 B 为至少一种苯并呋喃酮类;

更优选地, 所述抗氧剂组分 A 选自四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、

三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷和双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯中的至少一种；所述抗氧剂组分 B 选自 3-丁基-1(3-氢)-异苯并呋喃酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(3,4-二甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2,5-二甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮、5-甲基-7-叔丁基-3-(2-羟基-5-甲基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮中的至少一种；

进一步优选地，所述抗氧剂组分 A 与所述抗氧剂组分 B 的重量比为 1：0.01-0.03。

50、根据权利要求 48 所述的改性聚丙烯材料，其中，所述加工助剂选自润滑剂、吸酸剂、爽滑剂、抗静电剂和防粘剂中的至少一种；

所述润滑剂选自聚乙二醇类润滑剂、含氟聚合物类润滑剂、有机硅类润滑剂、脂肪醇类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、脂肪酸酯类润滑剂、硬脂酸酰胺类润滑剂、脂肪酸金属皂类润滑剂、烷烃及氧化烷烃类润滑剂和微纳米粒子类润滑剂中的至少一种。

51、权利要求 1-26 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜、权利要求 27-50 中任意一项所述的改性聚丙烯材料在制备储能电介质、特别是高温储能电介质中的应用，所述电介质优选为单层/多层的介电膜，优选为电容膜、电工膜、粗化膜、超级电容器膜、静电膜或电池隔膜。

52、一种聚丙烯电容膜，该聚丙烯电容膜为一层或多层，其中至少一层为权利要求 1-26 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有权利要求 27-50 中任意一项所述的改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由权利要求 27-50 中任意一项所述的改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。

53、一种聚丙烯电工膜，该聚丙烯电工膜为一层或多层，其中至少一层为权利要求 1-26 中任意一项所述的双向拉伸聚丙烯介电膜，或者其中至少一层由含有权利要求 27-50 中任意一项所述的改性聚丙烯材料的原料制得，优选经双向拉伸制得，优选其中至少一层由权利要求 27-50 中任意一项所述的改性聚丙烯材料经双向拉伸制得。