第 52 卷 第 5 期：2303-2311 高电压技术 Vol.52, No.5: 2303-2311
2026 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250328

双向拉伸倍率对接枝聚丙烯电介质储能特性的影响

赵艳雯[1]，黄文杰[1]，张镱议[2]，肖　翔[2]，查俊伟[1,3]
（1. 北京科技大学化学与生物工程学院，北京 100083；2. 广西大学电气工程学院，南宁 530004；
3. 华北电力大学电气与电子工程学院，北京 102206）

摘　要：作为电力系统核心储能元件，薄膜电容器的储能密度主要取决于电介质材料的介电常数与击穿强度。然而，商用双向拉伸聚丙烯(BOPP)相对较低的介电常数严重制约了其储能密度的提升，这已成为限制其在先进电力电容器中应用的关键瓶颈。文中提出了固相熔融接枝与双向拉伸协同调控策略，制备不同双向拉伸倍率的马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯薄膜(BO-(PP-g-MAH))，实现了储能密度显著提升。MAH 极性基团增强聚丙烯分子链极化能力提高了介电常数，并引入电子和空穴陷阱提高了击穿强度。此外，双向拉伸工艺诱导极性基团定向排列，形成高度取向晶体结构，抑制载流子迁移并降低能量损耗。结果表明，优化的 BO-(PP-g-MAH)薄膜的最大放电能量密度为 7.33 J/cm³，充放电效率为 93.16%。该文创新性地将分子接枝改性技术与双向拉伸工艺相结合，揭示了接枝改性与拉伸倍率对储能性能的协同作用机制，为开发高储能密度聚合物电介质提供了新的思路。
关键词：聚丙烯；接枝改性；双向拉伸；极性基团；储能密度

Effect of Biaxial Stretching Ratio on Energy Storage Properties of Grafting Polypropylene

ZHAO Yanwen[1], HUANG Wenjie[1], ZHANG Yiyi[2], XIAO Xiang[2], ZHA Junwei[1,3]
(1. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Electrical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
3. School of Electrical and Electronic Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The energy storage density of film capacitors,as the core energy storage components of power systems, mainly depends on the dielectric permittivity and breakdown strength of the dielectric material. However, commercial biaxially oriented polypropylene (BOPP) dielectric material with a relatively low dielectric permittivity severely restricts the enhancement of its energy storage density, which has become a key constraint for its application in advanced power capacitors. In this paper, a synergistic tuning strategy of solid-phase melt grafting and bi-directional stretching is proposed to prepare maleic anhydride (MAH) grafted polypropylene films (BO-(PP-g-MAH)) with different bi-directional stretching multiplicities, which achieves a significant enhancement of the energy storage density. The MAH polar groups enhance the polarization ability of polypropylene molecular chains to increase the dielectric permittivity, and the introduction of electron and hole traps can improve the breakdown strength. In addition, the biaxial stretching process induces oriented alignment of the polar groups to form a highly oriented crystal structure, which suppresses the carrier migration and reduces energy loss. The results show that the optimal BO-(PP-g-MAH) film exhibits a maximum discharged energy density of 7.33 J/cm³, a charge-discharge efficiency of 93.16%. This paper innovatively combines molecular graft modification technology with the biaxial stretching process, revealing the synergistic mechanism of graft modification and stretching ratio on the energy storage performance, providing a new approach for developing polymer dielectrics with high energy storage density.
Key words: polypropylene; graft modification; biaxial stretching; polar group; energy storage density

0　引言

随着现代电力系统向高效化和小型化方向快速发展，薄膜电容器作为核心储能元件，在新能源汽车、高压输电和航空航天等领域起着不可替代的作用[1-4]。与聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)及其共聚物、聚酰亚胺(polyimide, PI)、聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)等聚合物相比，双轴取向聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)具有高击穿强度、低能量损耗、低成本及优异的机械性能和化学稳定性[5-7]，长期占据商业化薄膜电容器

基金资助项目：国家自然科学基金(52277022)；广西重点研发计划(桂科 AB24010119)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52277022), Guangxi Key R&D Programs (Guike AB24010119).

电介质市场 90%以上的份额[8-10]。然而，较低的介电常数与储能密度难以满足相关应用领域对高能量密度的需求，且其在强电场下易发生空间电荷积聚，导致薄膜击穿。因此，开发兼具高介电常数、高击穿强度及低能量损失的新型聚合物电介质已成为迫切需要解决的关键问题。

针对上述挑战，多尺度结构设计策略被提出以实现电介质材料性能的优化。研究表明，通过向聚合物中添加高介电常数纳米颗粒可提升聚合物复合薄膜的介电常数。然而，纳米颗粒易团聚形成界面缺陷，导致复合材料击穿强度降低、损耗增大，需对其进行改性，提高分散性[11]。Liu 等在聚丙烯(polypropylene, PP)基体中添加了核壳结构纳米颗粒 PMMA@$BaTiO_3$，放电能量密度(U_e)从纯 PP 的 1.40 J/cm^3 提升到 3.86 J/cm^3，充放电效率仍保持在 90%以上[12]。设计结合极化层和绝缘层的多层复合薄膜有利于协同改善介电常数和击穿强度。Gong 等以商用 BOPP 作为外层、添加了辛基三乙基氧基硅烷改性钛酸钡(ortho-barium titanate, OBT)的氯化聚丙烯(chlorinated Polypropylene, CPP)作为中间层，制备了三明治结构多层薄膜。中间层可以有效提高薄膜的介电常数[13]，外层则有助于高击穿和低损耗。然而，多层结构复合薄膜受限于各层材料的特性，制备工艺复杂且不稳定，具有较大的局限性。近年来，通过在聚合物分子链上接枝极性基团以促进极化效应并构建载流子陷阱，可有效提高材料的储能密度和充放电效率[14-15]。Li 等在 PP 上接枝甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)，在 125 ℃下，PP-g-MMA 薄膜的击穿强度显著增加到 764 MV/m，放电能量密度为 4.5 J/cm^3，效率仍保持在 90%以上[10]。Chen 等在 BOPP 表面接枝了含有环氧基的硅烷偶联剂，改性后的薄膜在 120 ℃时可以达到 3.08 J/cm^3 的储能密度[16]。值得注意的是，不同极性基团的改性效果存在显著差异。与 MMA 等相比，马来酸酐(maleic anhydride, MAH)具有更高的偶极矩，可以更有效提升 PP 的介电常数；同时构建的深阱提高了材料对载流子的捕获能力，有助于提高击穿场强，综合提升聚合物薄膜的储能密度和充放电效率[17-18]。但需指出，Chen 等采用的紫外辐照法制备 BOPP-g-MAH 存在明显局限，该方式仅实现表面接枝且工艺复杂，制约了工业化应用[18]。相较而言，熔融接枝法因其加工便捷性和本体改性优势，展现出更好的产业化前景。此外，共混、共聚、交联、本征结构设计以及多方法协同改性也可以提高聚合物材料的电性能[19–23]。

双向拉伸是目前制备聚合物电介质薄膜的主要工业化生产方式，可以有效降低薄膜的厚度。此外，通过调节拉伸倍率、温度、速率等参数，可影响分子链取向和结晶形态，进而调控薄膜的电性能与机械性能[24]。邢等探究了拉伸倍率对聚丙烯薄膜电学性能的影响，分析了微观结构及拉伸倍率的影响机理[25]。然而，拉伸倍率对接枝改性聚丙烯电性能的影响仍有待探索，特别是在双向拉伸过程中，拉伸倍率对分子链构象的改变直接影响接枝位点的空间分布[10,26–28]。

本文通过固相熔融接枝法，以 PP 为基体、过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP)为引发剂，MAH 为接枝基团，成功制备了改性材料 PP-g-MAH，反应机理如图 1 所示。将接枝后的聚合物材料通过热压、裁剪等过程制成不同厚度的正方形薄片，对其进行同步双向拉伸，得到拉伸倍率分别为3.5×3.5、4.0×4.0和4.5×4.5的BO-(PP-g-MAH)薄膜，按相同方法制备拉伸倍率为 4.5×4.5 的 BOPP 薄膜进行对比。研究发现，随着拉伸倍率的增大，BO-(PP-g-MAH)薄膜的介电常数单调递减，击穿强度和放电能量密度单调递增；与未接枝 MAH 的纯 BOPP 相比，BO-(PP-g-MAH)薄膜的介电常数、击穿强度和放电能量密度均表现出明显的提升。BO-(PP-g-MAH)薄膜的拉伸倍率为 4.5×4.5 时，在 3.18 的相对介电常数和 771 MV/m 的电场强度下有最高放电能量密度 7.33 J/cm^3，充放电效率为 93.16%，而 BOPP-4.5 在 2.38 的相对介电常数和 654 MV/m 的电场强度下仅为 4.60 J/cm^3。本研究将动态拉伸工艺与分子接枝改性相结合，为协同应用这 2 种方法开发高性能的电介质提供了工艺基础。

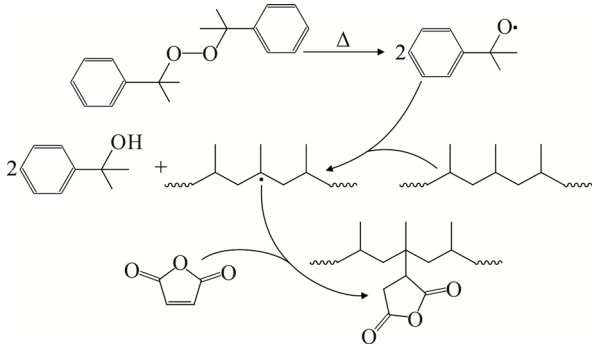


图 1 PP-g-MAH 的反应机理

Fig.1 Reaction mechanism of PP-g-MAH

1 实验

1.1 实验材料

实验材料有：聚丙烯粒料；过氧化二异丙苯(DCP)；马来酸酐(MAH)。

1.2 样品制备

1.2.1 PP-g-MAH 样品的制备

首先，将 PP 粒料置于 70 ℃的烘箱中干燥 12 h，然后称取 40 g PP、2.11 g MAH 和 0.084 g DCP，于哈克转矩流变仪中进行固相熔融接枝，在 60 r、200 ℃的条件下反应 5 min，得到 PP-g-MAH 材料。

1.2.2 PP-g-MAH 薄片的制备

称取适量 PP-g-MAH 样品，置于不同厚度的回字形模具中。为确保样品在热压过程中的洁净度及后续脱模效果，采用洁净的 PI 薄膜将试样与上下模具及金属压板进行物理隔离。采用 180 ℃和 10 MPa 的压强对样品进行持续 15 min 的热压后，将样品转移至室温环境下自然冷却，得到厚度分别为 400、500 和 600 μm，边长均为 12 cm 的 PP-g-MAH 正方形薄片。

1.2.3 BO-(PP-g-MAH)薄膜的制备

将步骤 2 制得的薄片裁剪为边长 10 cm 的正方形，按照 400、500 和 600 μm 的厚度顺序分别进行 3.5×3.5、4.0×4.0 和 4.5×4.5 倍率的同步双向拉伸。拉伸前需先对薄片分别进行 420、540 和 660 s 的预热，预热和双拉过程中的温度均为 180 ℃，拉伸速率为 16.6 mm/s。成功制得厚度均为 10 μm 左右、边长分别为 35、40 和 45 cm 的 BO-(PP-g-MAH)正方形薄膜。根据拉伸倍率对薄膜进行命名，分别为 BO-(PP-g-MAH)-3.5、BO-(PP-g-MAH)-4.0 和 BO-(PP-g-MAH)-4.5，BOPP-4.5 薄膜的制备方法与上述一致。BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的制备流程见图 2。

1.3 表征与测试

采用日立 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行观察；通过型号 DSC-60 对样品进行差示扫描量热实验，并根据获得的曲线数据计算样品的熔融焓和结晶度；采用傅立叶红外光谱(Bruker Tensor 27)在 400~4 000 cm^{-1} 范围内对样品微观结构进行分析；通过型号 ESM303 的万能试验机，以 30 mm/min 速度对样品力学性能进行测试；基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)，对 PP 和 PP-g-MAH 的电子态密度、静电势分布和轨道能级进行计算[29-34]。

采用介电光谱仪(Novocontrol Concept 40)在 1~10^7 Hz 频率范围内对样品进行介电常数和介电损耗测试；样品击穿强度的测试由型号为 BOHER HV 72030P 的耐压测试仪进行；使用配备 Keithley 2290-10 高压源的 Keithley 6514 pA 表测试样品在不同电场下的漏电流；通过铁电分析仪对样品在 100 Hz 频率下的电位移-电场(*D-E*)回路进行测试，根据测得的 *D-E* 回路曲线数据计算样品的储能密度、放电能量密度和充放电效率；采用测试 *D-E* 回路同样的系统在 100 Hz 和 300 MV/m 的条件下对样品进行充放电循环测试。测试前样品两面均需在磁控溅射仪中溅射金电极，且样品需于烘箱中干燥，去除表面水分。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

为了验证极性基团 MAH 在 PP 分子链上的成功接枝，对 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)薄膜进行了傅里叶红外光谱(FT-IR)测试，如图 3 所示。与 BOPP 的吸光度曲线对比发现，BO-(PP-g-MAH)的在 1 743 cm^{-1} 处观察到了 C═O 的特征吸收峰，表明 MAH 在 PP 分子链上的成功接枝。

对不同拉伸倍率的 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)薄膜进行 DSC 测试，根据测得的曲线数据对样品的

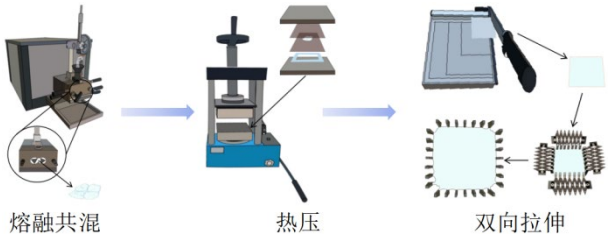


图 2 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的制备流程

Fig.2 Preparation flow of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

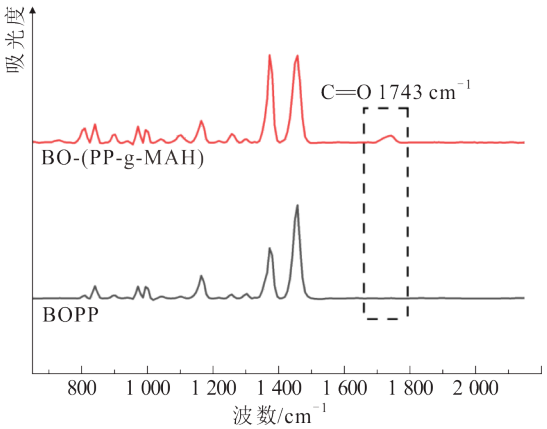


图 3 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

熔融焓和结晶度进行计算，计算结果如表 1 所示。图 4(a)、(b)分别为 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)熔融、结晶过程热流随温度变化的 DSC 曲线。

结果表明，BOPP-4.5 和 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的熔点均在 170 ℃附近，而接枝 MAH 后聚合物材料的熔融焓和结晶度有所上升，分别从−151.59 J/g 和 72.53%上升到−165.53 J/g 和 79.20%。通常情况下，极性基团的引入会干扰分子链的规整性，降低材料的熔融焓和结晶度，但这里由于双向拉伸的作用，分子链沿双轴方向高度取向排列，极性基团分散良好，能够形成有效的成核点，显著提升结晶度；同时，MAH 的引入增加了分子链间的极性相互作用(氢键)，限制了非晶区分子链的无序运动，有利于晶体生长；除此之外，MAH 的接枝反应可能导致 PP 主链的断链、聚合物材料部分分子量降低，短链分子更易运动，结晶速率提高[35-37]，结晶度上升。因此 BO-(PP-g-MAH)-4.5 在宏观测试上表现为较 BOPP-4.5 的熔融焓和结晶度略有上升。

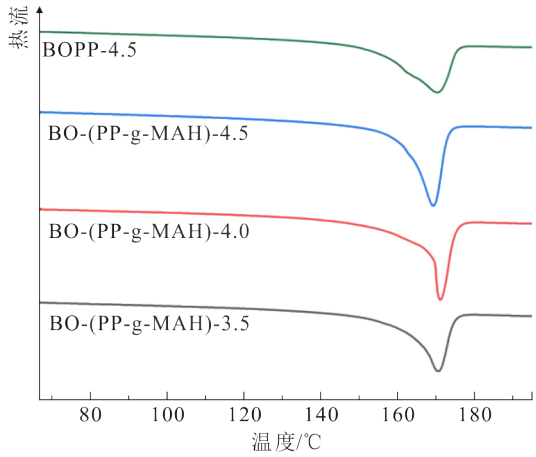
对比 BO-(PP-g-MAH)-3.5、BO-(PP-g-MAH)-4.0 和 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的热性能发现，三者的熔点相差不大，但聚合物材料的熔融焓和结晶度随拉伸倍率的增大而上升，这是聚合物中极性基团成核效应和分子链取向协同作用的结果。随着拉伸倍率的增大，分子链从局部微取向、缠结较多变化为高度伸展，MAH 成核效应从分散成核变化为成核数量大幅上升，PP 分子链取向和极性基团 MAH 成核效应的协同作用引发雪崩式结晶，晶体网络互锁，导致材料的结晶度和熔融焓增加。

图 5 展示了 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)拉伸倍率为 4.5×4.5 时在扫描电子显微镜(SEM)下的表面形貌。可以看到 BOPP-4.5 的表面粗糙，有明显的裂纹，而 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的表面光滑，无明显裂纹和缺陷。导致这一现象的主要原因是：首先，引入的 MAH 可以通过氢键增强分子链间结合力，使薄膜应力分散更加均匀，降低表面的粗糙度；其次，MAH 的成核效应也起到了一定作用，MAH 作为成核剂，促进分子链在拉伸过程中形成高密度、小尺寸的晶体，这种小尺寸的晶体可以有效避免因晶体过大或晶体不均产生的表面凹凸不平，同时还可以降低晶界处的应力集中，提升材料表面光洁度；除此之外，极性基团 MAH 可以占据非晶区中的自由体积，减少微孔和空洞的形成，进一步提升材料表面致密性[38]。

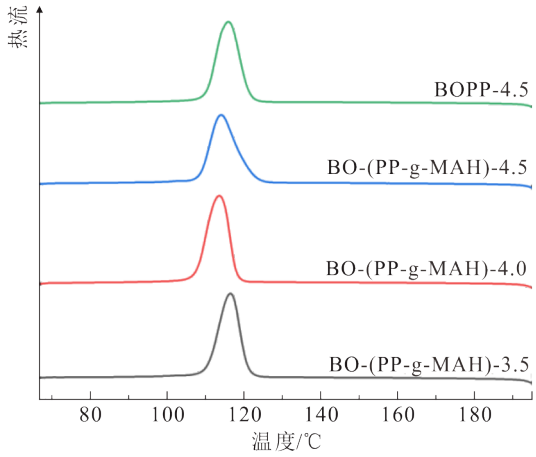
表 1 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的热性能

Table 1 Thermal properties for BOPP and BO-(PP-g-MAH)

样品	熔融温度/℃	熔融焓/(J·g^{-1})	结晶度/%
BOPP-4.5	170.19	−151.59	72.53
BO-(PP-g-MAH)-3.5	170.43	−146.13	69.92
BO-(PP-g-MAH)-4.0	171.16	−152.58	73.00
BO-(PP-g-MAH)-4.5	169.56	−165.53	79.20



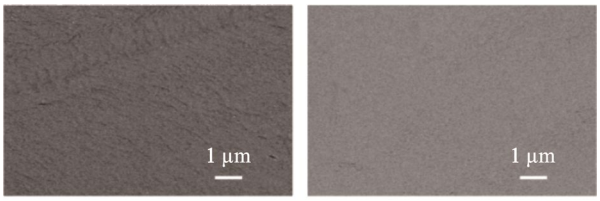
(a) BOPP和BO-(PP-g-MAH)熔融过程的DSC曲线



(b) BOPP和BO-(PP-g-MAH)结晶过程的DSC曲线

图 4 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of BOPP and BO-(PP-g-MAH)



(a) BOPP (b) BO-(PP-g-MAH)

图 5 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的表面 SEM 图

Fig.5 Surface SEM images of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

如图 6 所示，随着拉伸倍率的增大，BO-(PP-g-MAH)的应力逐渐增大、应变逐渐减小，这主要是受到聚合物薄膜结晶度的影响。材料的结

晶度越高，刚度和强度越大，产生形变时所需施加的力也就越大。然而刚度和强度的提升会导致材料的韧性降低、脆性增大，进而导致应变降低，这与DSC测试结果一致。相同拉伸倍率下，BO-(PP-g-MAH)-4.5的应力和应变均比BOPP-4.5更高，这是结晶度、极性基团增强分子相互作用、晶体结构优化及缺陷控制协同作用的结果[14]。首先，结晶度越高，材料的应力越大；其次，MAH基团引入的氢键和双向拉伸时对晶体结构的优化，使得材料在形变时能够更有效地传递应力，减少应力集中，提高材料的韧性；同时MAH可以对非晶区的自由体积进行填充，减少微孔或空洞等缺陷，提升材料致密性，延缓裂纹的产生，协同提升聚合物材料的应力和应变。

2.2 介电性能

如图7所示，对BOPP-4.5和不同拉伸倍率的BO-(PP-g-MAH)薄膜进行室温条件下介电常数和介电损耗测试。从图中可以看到，BO-(PP-g-MAH)的介电常数较BOPP显著提升，这是因为MAH作为局部强偶极子嵌入PP主链，产生偶极极化；同时PP-g-MAH的低带隙降低了材料电子极化所需的激发能阈值，促进了样品的电子极化。

此外，随着拉伸倍率从3.5×3.5增大到4.5×4.5，BO-(PP-g-MAH)薄膜的相对介电常数从3.54下降到3.18，介电损耗也略有下降。这是因为拉伸倍率增大会使聚合物材料的结晶度上升，分子链排列更加紧密，极化空间减少，极化作用受到限制，导致聚合物材料介电常数和介电损耗的降低。

2.3 绝缘性能

BOPP和BO-(PP-g-MAH)样品在常温下击穿强度(E_b)的威布尔分布如图8所示，β为威布尔分布参数。可以看到，极性基团的引入极大地提升了聚合物材料的绝缘性能，BO-(PP-g-MAH)薄膜的击穿强度较BOPP显著增大。主要原因是极性基团MAH在PP基体上的成功接枝为聚合物引入了深陷阱，可以更加有效地捕获正负电荷，降低载流子迁移率，提高材料的击穿强度[39]。由于BO-(PP-g-MAH)薄膜的结晶度随拉伸倍率的增大而增大，材料的致密性也相应提高，可以更好地阻挡载流子的注入和传输，因此，BO-(PP-g-MAH)薄膜的击穿强度随拉伸倍率的增大而增大，在拉伸倍率为4.5×4.5时，获得了最高的击穿强度，为771 MV/m，较BOPP薄膜的654 MV/m得到了明显提升。

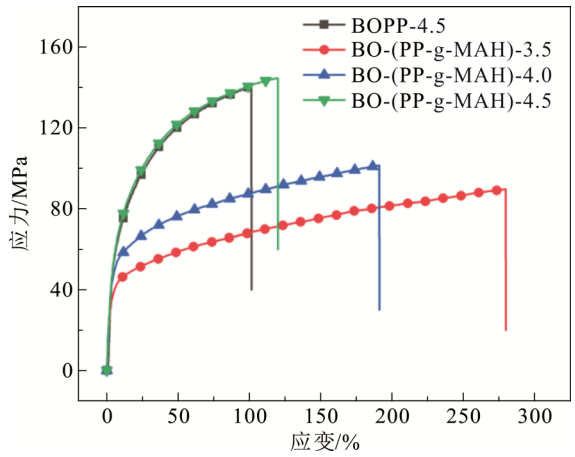


图6 BOPP和BO-(PP-g-MAH)的应变-应力曲线

Fig.6 Strain-stress curves of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

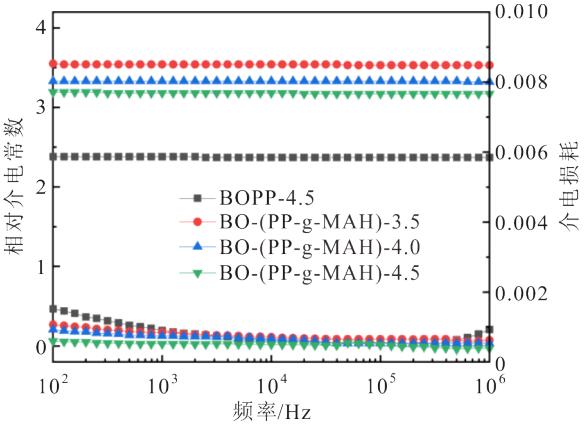


图7 BOPP和BO-(PP-g-MAH)的介电常数和介电损耗

Fig.7 Dielectric permittivity and dielectric loss of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

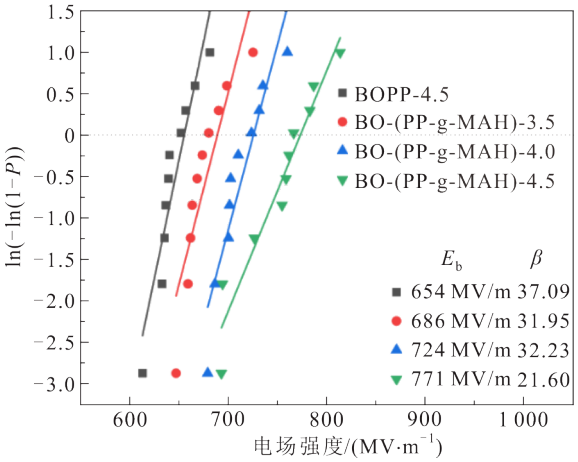


图8 BOPP和BO-(PP-g-MAH)的击穿场强

Fig.8 Breakdown field strength of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

自愈性是电容器用聚合物薄膜电介质不可忽视的一个问题，对其实际应用至关重要[40]。电介质

薄膜的良好自愈性体现在即使其发生了局部击穿，仍然可以保持电容器整体的正常工作，延长其使用寿命[8,41]。图 9 是对 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)薄膜在同一个点进行连续 3 次击穿测试后得到的击穿场强数据。可以看到，所有测试样品的击穿场强均在一定的范围内波动，未发生明显下降，说明 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)薄膜均具有良好的自愈性，极性基团 MAH 的引入不会对 PP 基体的自愈性产生不利影响。

采用标准三电极法对 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)在 4.5×4.5 拉伸倍率下的泄漏电流进行测试，其漏电流密度随电场强度变化的曲线如图 10 所示。

结果表明 MAH 的引入有效降低了电介质薄膜的泄漏电流，其数值比未接枝的样品降低了一个数量级。同时，基于跳跃电导模型拟合的 BO-(PP-g-MAH)-4.5 薄膜中载流子的跃迁距离(λ)为 0.23 nm，较 BOPP-4.5 的 0.31 nm 明显下降，表明 BO-(PP-g-MAH)-4.5 薄膜具有更深的载流子陷阱。

2.4 储能性能

放电能量密度和充放电效率是评价电容器用聚合物薄膜电介质储能性能的关键参数。如图 11 所示，随着电场强度的增大，样品的放电能量密度呈上升趋势，充放电效率在小范围波动内呈下降趋势，但仍保持在>90%的状态。受样品介电常数和介电损耗的影响，其放电能量密度随电场强度变化的速率从 BOPP-4.5、BO-(PP-g-MAH)-4.5、BO-(PP-g-MAH)-4.0 到 BO-(PP-g-MAH)-3.5 依次增大，充放电效率虽然从 BO-(PP-g-MAH)-4.5、BO-(PP-g-MAH)-4.0、BO-(PP-g-MAH)-3.5 到 BOPP-4.5 略有下降，但均保持在 90%以上，与介电常数和介电损耗的测试结果一致。

表 2 列出了所有样品的电性能参数，可以看到与 BOPP 相比，BO-(PP-g-MAH)的介电常数、击穿强度和放电能量密度均有明显提升，充放电效率均高于 90%。随着拉伸倍率从 3.5×3.5 增加到 4.5×4.5，BO-(PP-g-MAH)薄膜的相对介电常数从 3.54 降低到 3.18，击穿强度从 686 MV/m 增加到 771 MV/m，放电能量密度也从 7.11 J/cm^3 增加到 7.33 J/cm^3。在相对介电常数为 3.18，电场强度为 771 MV/m 时，BO-(PP-g-MAH)-4.5 获得了最高放电能量密度，为 7.33 J/cm^3，充放电效率可达 93.16%，远高于 BOPP-4.5 的 4.60 J/cm^3。

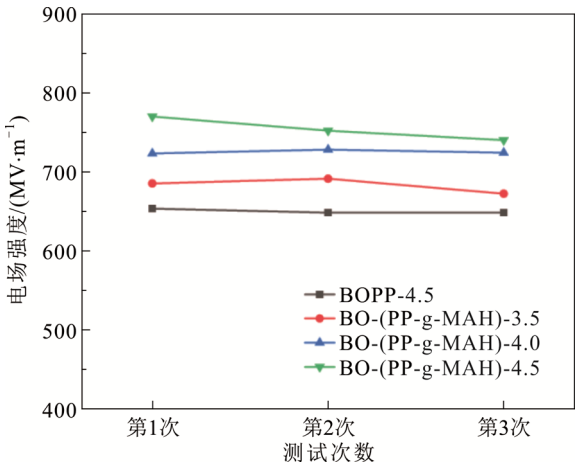


图 9 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)连续三次击穿的电场强度

Fig.9 Electric field strength of BOPP and BO-(PP-g-MAH) at three consecutive breakdowns

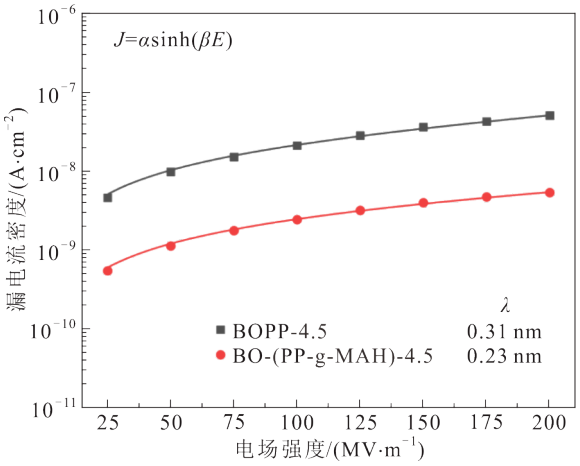


图 10 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的漏电流曲线

Fig.10 Leakage current curves of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

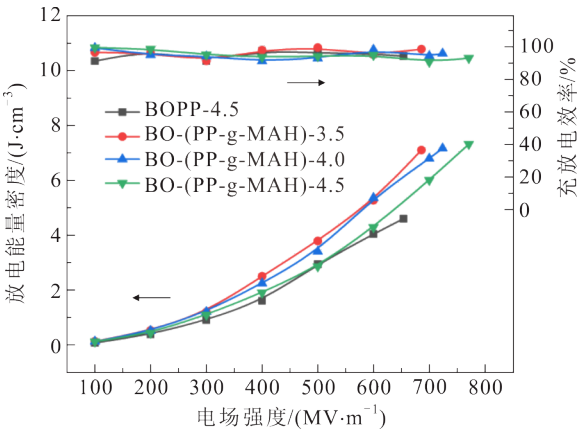


图 11 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的放电能量密度和充放电效率

Fig.11 Discharged energy density and charge-discharge efficiency of BOPP and BO-(PP-g-MAH)

此外，循环稳定性是保证电容器工作可靠的关键因素[14]。如图 12 所示，BO-(PP-g-MAH)-4.5 聚合物薄膜在常温、300 MV/m 的条件下进行充放电老化循环试验。从图中可以看到，经过 50 000 次的充放电循环后，聚合物薄膜的放电能量密度和充放电效率没有下降的迹象。

2.5 模拟计算

基于密度泛函理论，对 PP 和 PP-g-MAH 的表面静电势、能级结构以及电子态密度进行计算，探究 MAH 引入对聚合物电性能的影响。如图 13(a)、(b)所示，PP-g-MAH 具有比 PP 更强的负电势和正

表 2 BOPP 和 BO-(PP-g-MAH)的电性能

Table 2 Electrical properties for BOPP and BO-(PP-g-MAH)

样品	相对介电常数	击穿强度/(MV·m^{-1})	放电能量密度/(J·cm^{-3})	充放电效率/%
BOPP-4.5	2.38	654	4.60	94.38
BO-(PP-g-MAH)-3.5	3.54	686	7.11	98.66
BO-(PP-g-MAH)-4.0	3.33	724	7.17	96.01
BO-(PP-g-MAH)-4.5	3.18	771	7.33	93.16

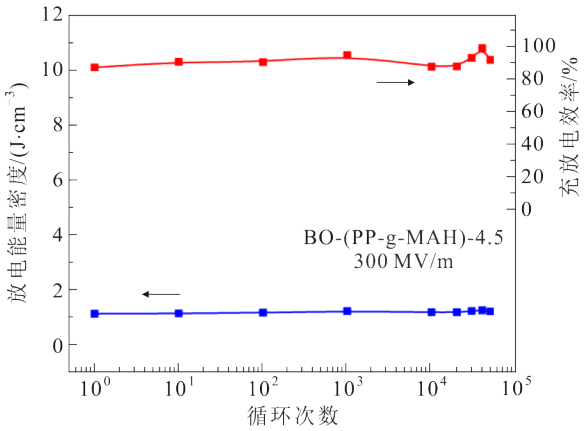
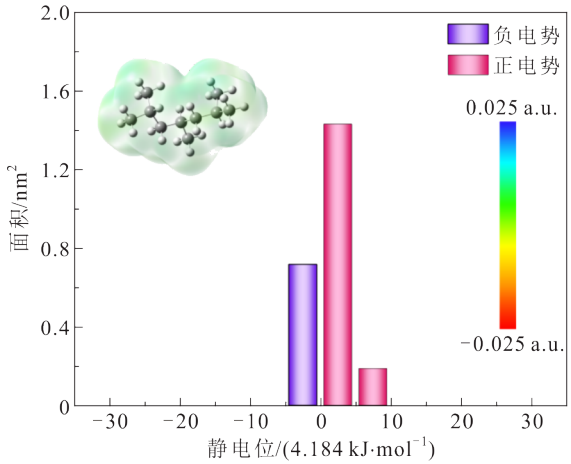
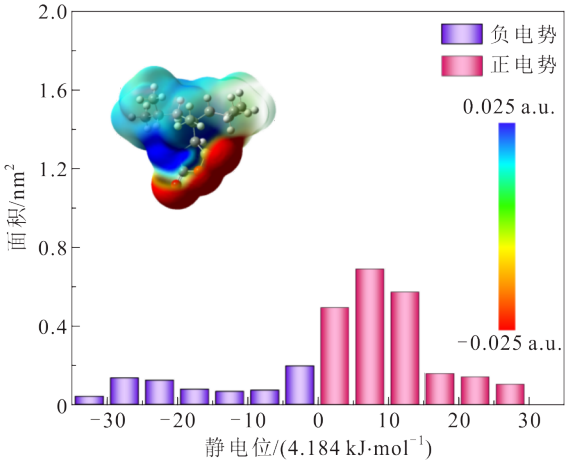


图 12 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的充放电循环性能

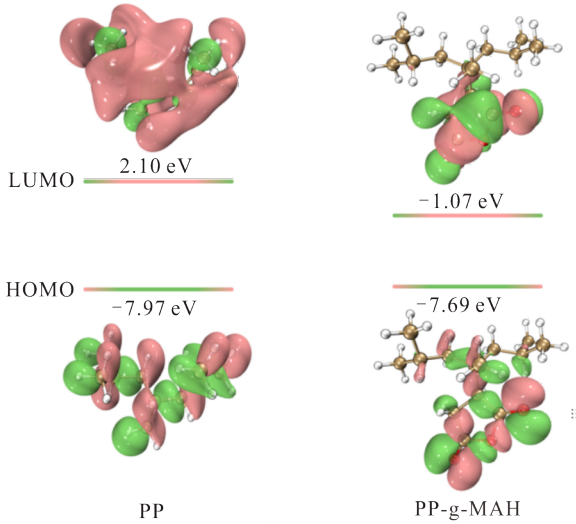
Fig.12 Charge-discharge cycle performance of BO-(PP-g-MAH)



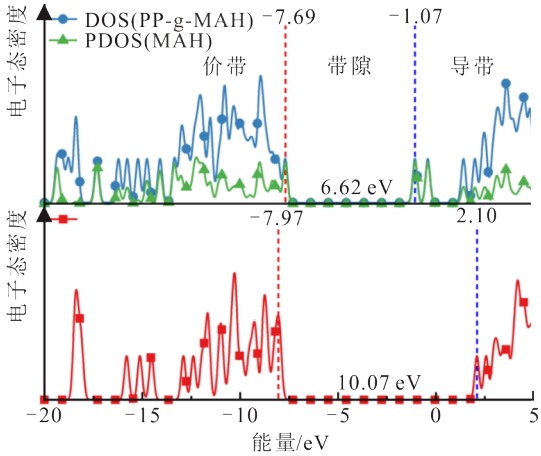
(a) PP的静电势分布和相应面积百分比



(b) PP-g-MAH的静电势分布和相应面积百分比



(c) PP和PP-g-MAH的HOMO和LUMO能级



(d) PP和PP-g-MAH的电子态密度

图 13 PP 和 PP-g-MAH 的模拟计算

Fig.13 Simulations of PP and PP-g-MAH

电势，有利于通过静电作用捕获正负电荷，抑制聚合物中载流子的传输，图中 1 a.u.=27.212 eV。对 PP 和 PP-g-MAH 的最高已占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)进行计算，计算结果如图 13(c)、(d)所示。可以看到 PP 的 HOMO 能级为−7.97 eV，LUMO 能级为 2.10 eV，PP-g-MAH 的 HOMO 能级为−7.69 eV，LUMO 能级为−1.07 eV。

PP-g-MAH 引入了 0.28 eV 的空穴陷阱和 3.17 eV 的电子陷阱，可以更有效地捕获正负电荷，有利于抑制载流子的传输[18,28]。图 13(d)为纯 PP、PP-g-MAH 的电子态密度(DOS)和 MAH 的分波态密度(PDOS)曲线，通过对比可以看到 PP-g-MAH 相较 PP 电子态密度的变化主要来源于极性基团 MAH。通过以上对 PP 和 PP-g-MAH 的模拟分析，可以发现 MAH 的引入不仅可以提高聚合物的极性、提升材料的介电常数，还可以引入空穴陷阱和电子陷阱，捕获正负电荷，抑制聚合物中载流子的传输，有利于提高聚合物的击穿强度，减少材料的能量损失，获取更高的储能密度和充放电效率。对比发现，模拟结果与实验结果保持一致。

3 结论

通过极性基团接枝改性与双向拉伸工艺协同调控聚丙烯薄膜的介电储能性能，系统研究了不同拉伸倍率(3.5×3.5、4.0×4.0、4.5×4.5)和接枝马来酸酐对 BOPP 薄膜介电常数、击穿强度及储能性能的影响机制。主要结论如下：

1）极性基团增强了 PP 分子链的极化能力，使 BOPP-4.5 的相对介电常数从 2.38 增加到 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的 3.18。此外，拉伸倍率增加会导致聚合物结晶度的上升，极化作用受到限制，因此 BO-(PP-g-MAH)的介电常数随拉伸倍率增大呈下降趋势。

2）极性基团在 PP 分子链中引入了陷阱能级，增强了对载流子的捕获能力，同时高拉伸倍率薄膜具备高结晶度，进一步阻挡了内部载流子的传输。击穿场强从 BOPP-4.5 的 654 MV/m 显著提升到 BO-(PP-g-MAH)-4.5 的 771 MV/m。

3）极性基团的载流子限制效应与双向拉伸诱导的有序化结构共同降低了传导损耗，减少了材料的能量损失。在拉伸倍率为 4.5×4.5 时，BO-(PP-g-MAH)-4.5 实现了最高放电能量密度为 7.33 J/cm^3，充放电效率高达 93.16%。

本研究创新性地将双向拉伸技术与分子接枝改性技术相结合，成功实现了高能量密度电介质材料的突破性发展。同时，样品的制备工艺与工业化生产体系高度适配，为大规模制备高性能电容器电介质薄膜提供了一种可行的方法。

参考文献 References

[1] ZHA J W, TIAN Y Y, ZHENG M S, et al. High-temperature energy storage polyimide dielectric materials: polymer multiple-structure design[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101217.

[2] 查俊伟，高婧涵，万宝全，等. 自修复聚硅氧烷研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(1)：279-293.
ZHA Junwei, GAO Jinghan, WAN Baoquan, et al. Research progress in self-healing polysiloxane[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 279-293.

[3] 张镱议，马海帮，王 倩，等. 非线性电导聚合物材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(2)：461-471.
ZHANG Yiyi, MA Haibang, WANG Qian, et al. Research progress of nonlinear conductivity polymer materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 461-471.

[4] 查俊伟，李 鑫，万宝全，等. 氮化硼改性聚合物基高导热复合材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(9)：3625-3639.
ZHA Junwei, LI Xin, WAN Baoquan, et al. Research progress of boron nitride modified polymer matrix composites with high thermal conductivity[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(9): 3625-3639.

[5] 张镱议，李杭东，郑明胜，等. 聚酰亚胺复合电介质材料绝缘击穿特性研究进展[J]. 高电压技术，2022，48(11)：4264-4274.
ZHANG Yiyi, LI Hangdong, ZHENG Mingsheng, et al. Research progress in insulation breakdown characteristics of polyimide composite dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4264-4274.

[6] ZHENG M S, WANG X M, WAN B Q, et al. Sandwich-structured BOPET films with high energy density and low loss for high temperature film capacitors[J]. APL Materials, 2023, 11(10): 101111.

[7] XIAO M Y, WAN B Q, WANG X M, et al. Improved high-temperature energy storage of polyetherimide by energy level structure regulation[J]. Polymer, 2023, 286: 126397.

[8] HUANG W J, WAN B Q, YANG X, et al. Alicyclic polyimide with multiple breakdown self-healing based on gas-condensation phase validation for high temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2410927.

[9] ZHENG M S, ZHA J W, YANG Y, et al. Polyurethane induced high breakdown strength and high energy storage density in polyurethane/poly(vinylidene fluoride) composite films[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(25): 252902.

[10] LI J L, WANG S J, ZHU Y J, et al. Biaxially oriented films of grafted-polypropylene with giant energy density and high efficiency at 125 ℃ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(20): 10659-10668.

[11] 查俊伟，赵文帅，黄文杰，等. 多层结构聚合物基复合电介质材料储能特性研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2297-2308.
ZHA Junwei, ZHAO Wenshuai, HUANG Wenjie, et al. Research progress in dielectric energy storage of polymer-based composite materials with multilayer structure[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2297-2308.

[12] LIU B, YANG M H, ZHOU W Y, et al. High energy density and discharge efficiency polypropylene nanocomposites for potential high-power capacitor[J]. Energy Storage Materials, 2020, 27: 443-452.

[13] GONG Y, CHEN D, DUAN J J, et al. Largely enhanced energy density of BOPP–OBT@CPP–BOPP sandwich-structured dielectric composites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(36): 13074-13083.

[14] MA D, HOU J C, ZHANG G X, et al. Significantly enhancing the energy-storage properties of polypropylene films by physically manipulating their permittivity and crystalline behavior with polar organic molecules[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(28): 2418631.

[15] ZHOU Y, HU J, DANG B, et al. Mechanism of highly improved electrical properties in polypropylene by chemical modification of grafting maleic anhydride[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(41): 415301.
[16] CHEN K, DU B X, LIU H L, et al. Enhanced high-temperatures energy storage performance of BOPP film via surface grafting modification[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159724.
[17] CHENG Y P, JI Q L, ZHU B F, et al. Manipulating fluorine induced bulky dipoles and their strong interaction to achieve high efficiency electric energy storage performance in polymer dielectrics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146738.
[18] CHEN K, DU B X, LIU H L, et al. Enhanced energy density of BOPP film by MAH grafting for metallized capacitors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2024, 57(44): 445503.
[19] 查俊伟，黄文杰，杨 兴，等. 本征耐高温电极化储能聚合物电介质研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1055-1066.
ZHA Junwei, HUANG Wenjie, YANG Xing, et al. Research progress of intrinsic high temperature polymer dielectrics with high energy storage by electric polarization[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1055-1066.
[20] 查俊伟，田娅娅，刘雪洁，等. 本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1759-1770.
ZHA Junwei, TIAN Yaya, LIU Xuejie, et al. Research progress of intrinsic high temperature resistant polyimide for energy storage dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1759-1770.
[21] TIAN Y Y, ZHENG M S, LI Y C, et al. Intrinsic-designed polyimide dielectric materials with large energy storage density and discharge efficiency at harsh ultra-high temperatures[J]. Materials Horizons, 2023, 10(12): 5835-5846.
[22] LIU X J, ZHENG M S, CHI Q G, et al. High-temperature energy storage performances of “isomer-like” polyimide and its thermoplastic polyurethane blending system[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(45): 17326-17335.
[23] LI X Y, XIE Y C, XIONG J, et al. Structural tailoring enables ultrahigh energy density and charge–discharge efficiency of PAEK copolymer dielectrics at high temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143324.
[24] LI R L, WANG Z R, SUN W L, et al. Scalable production of critically thin polyethylene films via multistep stretching[J]. Nature Chemical Engineering, 2024, 1(11): 702-709.
[25] 邢照亮，杜潇丹，杜伯学，等. 微观结构及拉伸倍率对电容器聚丙烯薄膜介电性能的影响[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2344-2353.
XING Zhaoliang, DU Xiaodan, DU Boxue, et al. Effect of micro-structure and stretching ratio on dielectric properties of polypropylene films for capacitors[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2344-2353.
[26] XIAO M, ZHAO Y S, WANG K X, et al. Effect of biaxial stretching on the dielectric performance of long-chain branched polypropylene for metallized film capacitors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2024, 31(5): 2381-2388.
[27] WEN L, ZHU Z L, YANG J S. Effect of grafting density and side chain length on the mechanical properties of comb polymers under shear flow: insights from molecular dynamic simulations[J]. Computational Materials Science, 2024, 235: 112812.
[28] LI W X, WANG Q W, ZHANG G X, et al. Ultrahigh energy density achieved at high efficiency in dielectric capacitors by regulating α-phase crystallization in polypropylene films with fluorinated groups[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(52): 2410959.
[29] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. Physical Review A, 1988, 38(6): 3098-3100.
[30] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(3): 2155-2160.
[31] MANZETTI S, LU T. The geometry and electronic structure of aristolochic acid: possible implications for a frozen resonance[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2013, 26(6): 473-483.
[32] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
[33] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 161(8): 082503.
[34] LU T, MANZETTI S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a]pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. Structural Chemistry, 2014, 25(5): 1521-1533.
[35] YANG X, ZHAO H, LI C Y, et al. Improved wide-temperature-range insulation properties of block polypropylene by UV-irradiated co-grafting of maleic anhydride and 4-*tert*-butylstyrene[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(1): 247-258.
[36] LI Y J, MIN J, ZHANG J W, et al. Enhancing the stereocomplex crystallization of PLLA/PDLA symmetric blend by controlling the degree of molecular chain entanglement[J]. Polymer, 2024, 313: 127740.
[37] CAO J, WEN N, ZHENG Y Y. Effect of long chain branching on the rheological behavior, crystallization and mechanical properties of polypropylene random copolymer[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(9): 1158-1171.
[38] SUN S Y, FAN K, YANG J, et al. Surface modification engineering on polymer materials toward multilevel insulation properties and subsequent dielectric energy storage[J]. Materials Today, 2024, 80: 758-823.
[39] ZHA J W, XIAO M Y, WAN B Q, et al. Polymer dielectrics for high-temperature energy storage: constructing carrier traps[J]. Progress in Materials Science, 2023, 140: 101208.
[40] 李志元，王镜然，徐 哲，等. 直流电压作用下金属化膜电容器的自愈特性及寿命预测[J]. 高电压技术，2023，49(7)：2929-2937.
LI Zhiyuan, WANG Jingran, XU Zhe, et al. Self-healing characteristics and life prediction of metallized film capacitor under DC voltage[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(7): 2929-2937.
[41] CHEN J, PEI Z T, LIU Y J, et al. Aromatic-free polymers based all-organic dielectrics with breakdown self-healing for high-temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2023, 35(48): 2306562.



赵艳雯
1998—，女，硕士生
主要研究方向为高储能接枝聚丙烯薄膜制备及性能
E-mail: zhaoyanwen1010@163.com
ZHAO Yanwen



查俊伟(通信作者)
1982—，男，博士，教授，博导
主要从事储能电介质材料、绝缘材料、先进热管理材料、智能柔性电工材料等研究工作
E-mail: zhajw@ncepu.edu.cn
ZHA Junwei
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期 2025-03-12 在线出版日期 2025-07-16 编辑 曹昭君