

·综述·

本征高介电常数聚合物分子结构设计研究进展

唐博文 伍昱晓 曾裕文*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200438)

摘要: 电气化交通、航空航天及高功率电力系统等领域的快速发展,对高能量密度电容器用电介质提出了高温、高电场下稳定服役的严苛要求。聚合物电介质兼具轻质、柔性与优异可加工性,是极具应用潜力的候选材料。然而,现有聚合物介电材料普遍面临操作温度受限的瓶颈,难以承受热-电耦合应力;与此同时,提升介电常数往往以牺牲击穿强度和增加介电损耗为代价,这一权衡矛盾成为制约其应用的核心难题。因此,通过分子结构设计开发本征高介电常数聚合物,实现介电与储能性能的协同优化,已成为当前领域的重要研究方向。本文系统综述了介电聚合物分子结构与介电性能关系的最新研究进展,重点阐述了分子结构对介电响应和储能行为的调控机制,并揭示了关键构效关系。最后,本文总结了该领域面临的挑战与发展机遇,以期为开发在高温高场下高效可靠储能的高性能聚合物介电材料提供分子设计层面的指导。

关键词: 本征聚合物电介质; 高介电常数; 分子结构设计; 构效关系

Research Progress on Molecular Structure Design of Intrinsic High Dielectric Constant Polymers

TANG Bo-wen, WU Yu-xiao, ZENG Yu-wen*

(Department of Macromolecular Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers,
Fudan University, Shanghai 200438)

Abstract: With the rapid development of electrified transportation, aerospace, high-power power systems, and other fields, stringent requirements have been proposed for dielectrics used in high-energy-density capacitors to achieve stable service under high temperature and high electric fields. Polymer dielectrics possess the advantages of light weight, flexibility, and excellent processability, making them candidate materials with great application potential. However, existing polymer dielectric materials generally suffer from operating temperature limitations and cannot withstand thermo-electric coupling stress. However, the improvement of the dielectric constant is usually at the cost of reduced breakdown strength and increased dielectric loss, and this trade-off dilemma has become a core problem restricting their practical application. Therefore, developing intrinsic high-dielectric-constant polymers through molecular structure design to realize the collaborative optimization of dielectric and energy storage performances has become an important research direction in this field. This paper systematically reviews the latest research progress on the relationship between the molecular structure design and dielectric properties of dielectric polymers. This study emphasizes the regulation mechanism of molecular structure on dielectric response and energy storage behavior, and reveals the key structure-activity relationship. Finally, this review summarizes the existing challenges and future development opportunities in this field, aiming to provide guidance at the molecular design level for the exploitation of high-performance polymer dielectric materials with efficient

高分子结构与性能专题; 2026-05-18 收稿, 2026-06-01 录用

* 通信联系人: 曾裕文, E-mail: zengy@fudan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.253

and reliable energy storage performance under high temperatures and high electric fields.

Keywords: Intrinsic polymer dielectrics; High dielectric constant; Molecular structure design; Structure-property relationship

引用: 唐博文, 伍昱晓, 曾裕文. 本征高介电常数聚合物分子结构设计研究进展. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.253

Citation: Tang, B. W.; Wu, Y. X.; Zeng, Y. W. Research progress on molecular structure design of intrinsic high dielectric constant polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.253

介电电容器凭借其卓越的功率密度, 在高端电子技术与电力网络中占据核心地位^[1~6]。随着现代电力电子系统向高功率、小型化和极端环境应用快速升级, 对电介质材料的能量密度、温度稳定性和服役可靠性提出了更高要求^[7~10](图1)。介电材料按化学组成可划分为聚合物、陶瓷、聚合物/陶瓷复合体系, 以及各体系自身的共混物^[11~13]。纯陶瓷类介电材料因具有显著的高介电常数、高机械模量与耐高温特性, 在储能应用中表现出能量密度高、响应速率快及循环寿命长等突出特点。然而, 陶瓷材料脆性大、密度高、柔性欠佳且击穿场强偏低等缺陷同样显著, 这些特性使其难以适配柔性电子及大规模卷对卷制造的技术需求^[11]。

在众多电介质材料中, 聚合物电介质因低密度、易加工、高击穿强度^[1,14~16]等独特优势, 在薄膜电容器、高压绝缘、电子封装等领域发挥着

不可替代的作用^[7~9]。与陶瓷电介质相比, 聚合物电介质不仅具有更优异的机械柔性和加工兼容性, 还能通过分子结构设计实现性能的精准调控^[9,13,17,18]。然而, 其固有缺陷也十分显著。传统聚合物介电常数普遍偏低, 工作温度窗口窄, 在高温高电场下介电损耗剧增、击穿强度衰减, 难以承受严苛的热-电耦合应力。这一现状与新能源汽车、航空航天等新兴领域对高温高储能的迫切需求之间存在显著差距, 推动本征高介电常数、耐高温聚合物电介质的研发成为当务之急。

薄膜电容器作为核心储能元件, 其性能直接取决于电介质材料的综合特性^[19]。在混合动力汽车、航空航天动力系统场景中, 电容器常需在150 °C以上的高温环境下稳定工作, 而商用双轴拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜的工作温度上限仅为105 °C, 在125 °C、370 MV/m条件下充放电效率

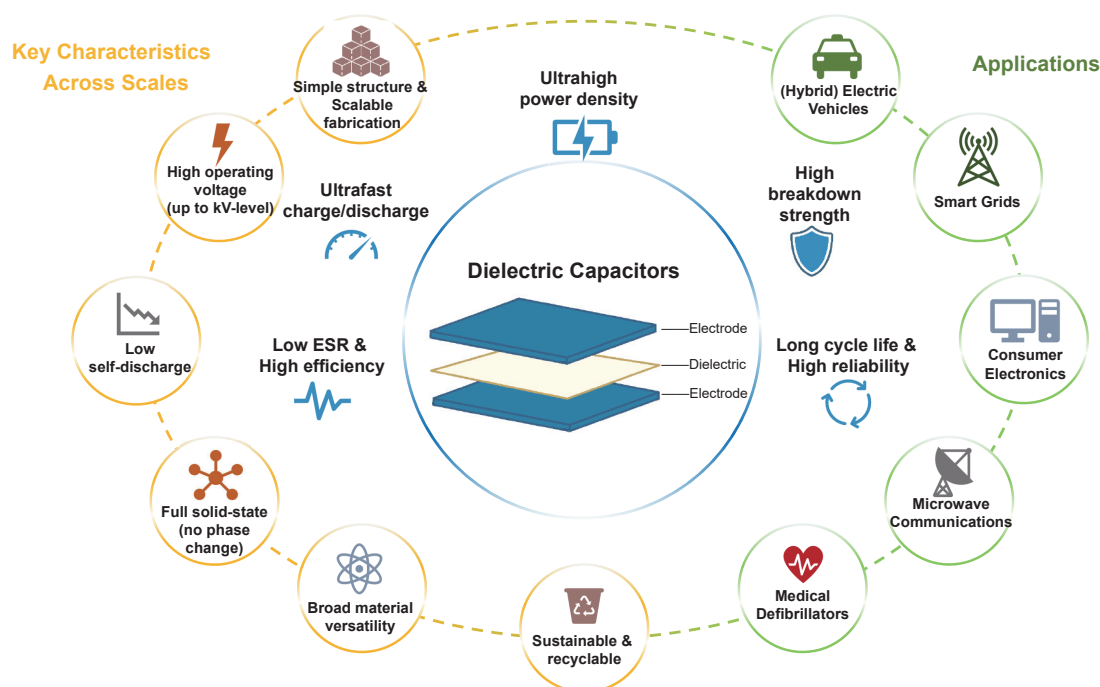


图1 介电电容器的独特特性及应用领域

Figure 1 Unique characteristics and application fields of dielectric capacitors

不足 90%, 难以满足实际应用需求^[20~22]。为解决这一问题, 研究者尝试采用聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、茚聚酯(FPE)等具有高玻璃化转变温度的耐高温工程塑料作为电介质材料, 但这些材料在高温高电场下漏导电流显著增大, 介电损耗急剧上升, 仍难以实现高温高场下的高效储能^[15,23~25]。以商用 PEI 为例, 其放电能量密度在 90% 充放电效率条件下呈现显著的温度依赖性: 室温下可达 $5.9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而当温度升至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 则急剧衰减至 $1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[26]。因此, 在热-电耦合场作用下有效抑制漏导电流, 减少电导损耗, 仍是开发高性能聚合物电介质材料的关键挑战^[3,27,28]。

结合 2 种材料各自的优势, 研究者将陶瓷或金属颗粒引入聚合物基体以构建复合体系^[29~32]。然而, 有机-无机界面能差异显著, 且相容性欠佳容易导致相分离并形成界面缺陷^[33]。此外, 高填料负载虽然可以提升介电常数, 却容易因颗粒间距缩短而加剧介电损耗, 并引发团聚现象, 最终削弱击穿强度, 反而成为制约能量密度提升的关键瓶颈^[34,35]。

为突破这一瓶颈, 研究者将目光转向本征高介电常数聚合物(室温、1 kHz 下, 相对介电常数 $\epsilon_r \geq 5 \sim 6$)^[36]。本征型介电聚合物的介电响应直接由分子结构决定, 无需借助填料复合等外部手段, 在规避界面缺陷、提升介电均匀性与热稳定性方面具有独特优势^[36~38]。随着器件向微型化、集成化与高温高频方向发展, 开发兼具高介电常数、低介电损耗、宽温域稳定性及高击穿强度的本征介电聚合物已成为研究重点。本文围绕本征型介电聚合物的分子结构与构效关系展开综述(图 2)。首先明确对比了不同本征介电聚合物的性能特点; 接着围绕偶极特性、分子链结构调控与介电响应之间的内在关联, 系统梳理了分子设计策略的最新进展; 最后针对极端工况下高性能本征介电材料发展所面临的挑战与机遇进行了展望, 为本征介电聚合物分子结构设计提供新视角。

1 本征介电聚合物

静电储能器件的功率密度提升与轻量化需求, 对介电材料的绝缘性能与极化响应提出了更为严苛的技术指标。受此推动, 基于聚合物基体

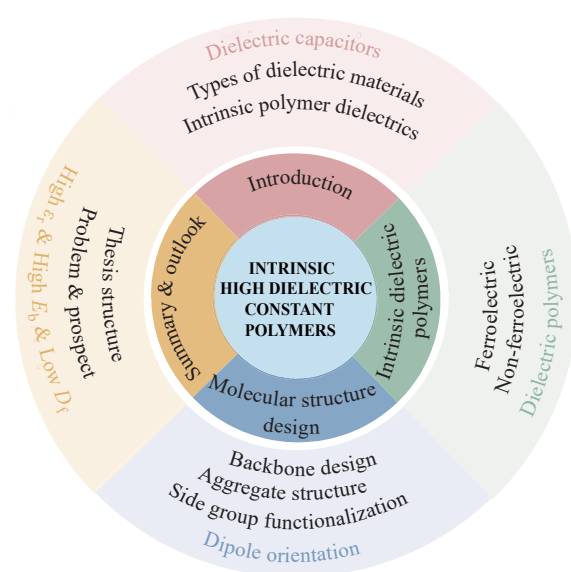


图 2 综述的整体框架与主要内容

Figure 2 The overall framework and the main content of the review

的高能量密度电介质材料近年来取得突破性进展^[39,40]。根据电位移矢量(D)与电场强度(E)之间的响应关系, 聚合物电介质可宏观地分为线性介电聚合物与非线性介电聚合物^[18,41]。进一步从微观结构出发, 根据材料内部是否存在铁电畴结构, 又可将其划分为非铁电与铁电两大类介电聚合物(见图 3)。其中, 非铁电介电聚合物主要包括线性介电聚合物、偶极玻璃聚合物和顺电体聚合物。与之相对, 铁电介电聚合物则涵盖了普通铁电体、弛豫铁电体和反铁电体聚合物。本节将在上述分类框架的基础上, 系统梳理各类聚合物电介质的极化机制及性能特点。

1.1 非铁电介电聚合物

线性介电聚合物的本征特征在于其电极化响应严格遵循线性本构关系, 即电位移矢量 D 与电场强度 E 成正比且路径可逆。这一行为源于材料内部以电子云畸变与原子骨架位移为主导的机制。由于线性电介质没有宏观偶极的存在, 且分子链段偶极的取向极化因热运动无序或刚性链构象而被有效冻结, 所以材料在去除外场后无宏观剩余电位移。此类聚合物通常表现出较低的介电常数 ϵ_r (一般在 2~4 之间), 却拥有极高的绝缘耐电强度和极低的介电损耗, 其击穿强度 E_b 往往可达数百 MV/m 量级, 且电滞回线包围面积小, 能量转化效率接近理想可逆过程^[17,41]。

在工程应用层面, 线性介电聚合物因其优异

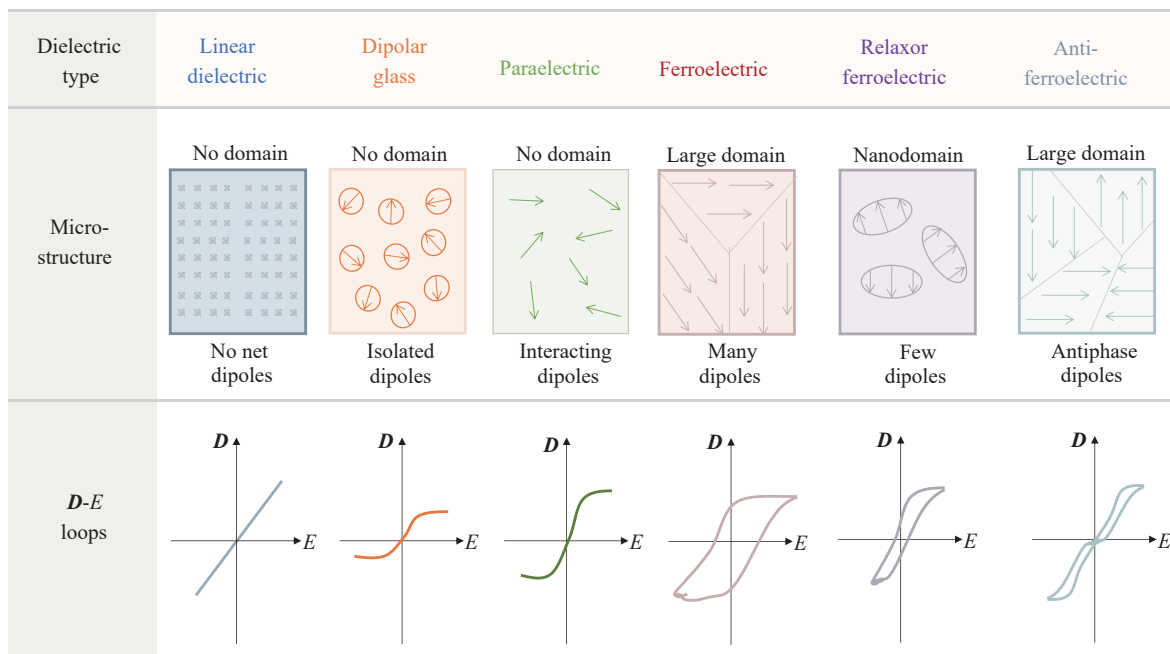


图3 各类本征介电聚合物的微观结构示意图,以及对应的电滞回线($D-E$ 曲线)

Figure 3 Microstructure schematics of various intrinsic dielectric polymers and their corresponding hysteresis loops ($D-E$ curves)

的热机械稳定性与长期服役可靠性,已成为高功率脉冲系统与高温薄膜电容器的首选介质。以双向拉伸工艺制备的聚丙烯(BOPP)薄膜为例,其通过应力诱导结晶与双轴取向形成的致密微观结构,赋予材料超过 700 MV/m 的 E_b 与低于 0.001 的介电损耗 ($\tan\delta$),同时兼具经济性与金属化带来的自清除特性,是目前商业化应用最广泛的基准材料^[42]。相比之下,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因具有较高的玻璃态刚度与极性酯基侧链,在保持类似绝缘性能的同时提供了稍高的 ϵ_r (约 3.5) 与更宽的工作温域^[43]。

针对高温工况需求,无定形芳香族聚合物展现出独特优势。聚醚酰亚胺(PEI)凭借其芳香酰亚胺环与醚键交替的刚性主链结构,将链段运动冻结温度提升至 217 °C 以上,即使在 150 °C、200 MV/m 的严苛条件下仍能保持 90% 以上的能量转化效率,有效规避了高温下载流子热激活导致的传导损耗激增^[44]。然而,尽管线性介电聚合物在耐电强度与能量效率方面表现卓越,但 ϵ_r 过低导致的能量密度上限仍是制约其在高集成度储能系统中应用的核心理论瓶颈,未来研究需在保持低损耗本征优势的前提下,通过分子结构设计与纳米界面极化调控等策略,探索 ϵ_r 与 E_b 协同提升的新范式。

顺电介电聚合物是指在居里温度 T_c 以上具有顺电相的聚合物材料。当温度降至 T_g 与 T_c 之间或者外加电场达到某一临界阈值以上时,材料就会可逆地转变为铁电相。在顺电相中,相互作用的偶极子无规取向、无自发极化,其 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 在 T_c 附近出现峰值,典型代表为聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物(P(VDF-TrFE))^[17]。需指出的是,此类聚合物在室温时通常是普通铁电体行为,而在 1 kHz、100 °C 条件下表现出顺电特征。在 T_c 附近时,其顺电相 ϵ_r 可达 30 以上,击穿强度约为 200 MV/m,但高温稳定性较差,温度高于 T_c 后介电性能急剧下降^[17,38]。因此,尽管顺电介电聚合物具有较高的介电常数,但其损耗较大且高性能温域狭窄,限制了其在宽温区储能器件中的直接应用。

偶极玻璃聚合物是指分子链中含有孤立永久偶极子,但偶极子无法形成长程有序排列的无定形极性聚合物材料^[17]。此类材料更多见于无机电介质中,在聚合物体系中实现相对困难。近期研究表明,通过在聚合物链段中引入羟基、羰基、磺酰基等极性基团,可以成功制备出偶极玻璃聚合物^[45]。就电滞回线($D-E$ 曲线)而言,偶极玻璃聚合物在小电场范围内同样呈现线性特征,但在较大电场下电位移会出现阈值。这一现象源于孤立永久偶极子受限于处于玻璃态冻结的分子链段。

与之相比,线性介电聚合物则在电击穿之前 $D-E$ 曲线无明显极化阈值特征;而顺电介电聚合物由于分子链运动不再受限于玻璃态,偶极子之间存在相互作用,偶极极化程度更高,因此 $D-E$ 曲线呈现更高的阈值状态。

线性介电聚合物虽然具有低 $\tan\delta$ 、高 E_b 的优势,但过低的 ϵ_r 和储能密度限制了其在高能量密度场合的应用;顺电介电聚合物虽具备更高的 ϵ_r ,但往往伴随较大的 $\tan\delta$,且优势仅能在 T_c 附近得以体现。相比之下,偶极玻璃聚合物的 ϵ_r 与 $\tan\delta$ 介于二者之间,且通过合理的分子结构设计,可有效提升 ϵ_r 并同时降低 $\tan\delta$ 。例如,Zhang等^[28]以刚性主链聚2,6-二甲基-1,4-苯醚(PPO)为基体,侧基功能化引入甲基磺酰基($-\text{SO}_2\text{CH}_3$,偶极矩4.25 D),成功构筑了一类高温型偶极玻璃聚合物(SO_2 -PPO)。该体系凭借刚性主链带来的高 T_g ($\sim 220^\circ\text{C}$),使主链在高温下仍处于玻璃态,有效抑制了主链链段运动带来的损耗;同时,侧基磺酰基团仍可在 T_g 以下发生高效旋转,贡献显著的偶极取向极化,从而在保持低损耗的同时实现介电常数的提升。得益于刚性骨架对载流子迁移的抑制以及极性磺酰基团作为深陷阱对载流子的俘获作用,该材料展现出极低 $\tan\delta$ (0.003, 1 kHz)。在室温、800 MV/m电场条件下,其放电能量密度最高可达22 J/cm³,放电效率高达92%;即使在150 $^\circ\text{C}$ 高温下,该材料仍可稳定工作,有效突破了传统介电聚合物高温损耗剧增、储能性能急剧衰减的瓶颈。上述研究表明,通过刚性主链与强偶极侧基的协同设计,偶极玻璃聚合物可实现在高介电常数、低介电损耗、高热稳定性与高储能密度之间的有效平衡,为面向高温储能应用的本征介电材料开发提供了经典范式。

1.2 铁电介电聚合物

铁电介电聚合物可分为普通铁电聚合物、弛豫铁电聚合物和反铁电聚合物。其核心特征在于,自发极化偶极子沿同一方向排列形成铁电畴,可以增强电介质的极化强度,使其 ϵ_r 显著高于线性介电聚合物;然而,畴壁迁移动力学引入的极化滞后与弛豫损耗,也导致这类材料的 E_b 普遍较低。具体而言,极性偶极子的取向运动受限于铁电畴壁的迁移动力学,这种微观结构的响应滞后使其极化行为呈现出强烈的非线性特征与频率色散效应^[46,47]。当外加电场频率低于畴壁运动的特征频

率且电场强度超过矫顽场时,铁电畴壁发生迁移,极化方向发生翻转。因此,铁电介电聚合物的有效极化强度并非材料本征常数,而是外场频率与电场强度协同调控的动态响应函数。

普通铁电聚合物是指分子链中偶极子能够形成长程有序排列,具有自发极化和矩形电滞回线的聚合物材料,其 ϵ_r 在10~20之间,但 $\tan\delta$ 较大,典型代表为聚偏氟乙烯(PVDF)^[47]。其中, β 相PVDF的 T_g 约为 -40°C ,常温下 ϵ_r 在10左右,但高温下偶极子的有序排列被破坏,介电性能显著衰减^[47,48]。弛豫铁电聚合物是通过化学改性或物理处理使铁电弛豫特性增强的材料,其结构中存在短程纳米畴、无长程铁电畴。这类聚合物的 ϵ_r 通常在20~40之间, $\tan\delta$ 相对较低,典型代表为聚偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物(P(VDF-TrFE-CFE))^[47]。其 T_g 约为 0°C , ϵ_r 约35,高温稳定性优于普通铁电聚合物^[17]。反铁电聚合物是指分子链中偶极子成对反向排列,呈现反铁电相的聚合物材料,其 ϵ_r 通常在15~25之间, $\tan\delta$ 水平介于普通铁电体与弛豫铁电体之间,典型代表为聚偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯三元共聚物(P(VDF-TrFE-CTFE))。该类材料的典型特征为双电滞回线,这源于外加电场诱导的反铁电-铁电可逆相变。低场下为反铁电相,当电场超过临界值时转变为铁电相,撤场后则恢复反铁电相。这一可逆相变赋予材料较高的放电能量密度,但高温下相变特性减弱,介电性能随之下降^[17]。

相较于普通铁电材料,弛豫铁电体与反铁电体具有特殊的铁电畴结构,二者剩余极化强度更低,储能性能更优异。然而,相较于非铁电介电聚合物,铁电介电聚合物虽具有较高的介电常数,其损耗问题同样显著,严重制约了在介电薄膜电容器中的应用。因此,通过对分子结构、分子量、结晶度及晶相结构等关键特征进行精准调控,可有效抑制材料内部的极化弛豫损耗与电导损耗,降低充放电过程中的能量损耗,进而显著提升电容器的充放电效率与高温工作稳定性。

综上所述,本征介电聚合物可基于极化机制与微观结构,系统划分为非铁电(线性介电、顺电、偶极玻璃)与铁电(普通铁电、弛豫铁电、反铁电)两大类。各类体系在介电常数、介电损耗、热稳定性及储能性能上各具特征与应用场景。线性介电聚合物以高击穿、低损耗为核心优势,是高温

高功率器件的基准选择;铁电类聚合物凭借高极化强度实现高介电常数,但损耗偏高、高温稳定性不足;顺电聚合物仅在居里温度附近展现高介电优势,但同时损耗出现峰值;而偶极玻璃聚合物通过玻璃态下的局域偶极取向极化,实现了高介电、低损耗与高热稳定性的协同平衡,成为面向高温高场储能应用的极具潜力的体系。

需要明确的是,后文并非对上述所有本征介电聚合物体系进行全面综述,而是基于本节建立的分类框架与极化机制基础,针对性梳理以偶极玻璃聚合物为代表的、可通过偶极取向优化性能的本征介电聚合物的分子结构设计与性能调控规律。通过深入剖析偶极子特性、分子链结构与聚集态结构对极化行为的调控机制,旨在为高性能本征介电聚合物的分子设计提供理论支撑,同时呼应各类体系的性能短板,探索介电性能与储能特性协同优化的有效路径,实现与本章分类框架

的紧密衔接。

2 本征聚合物电介质研究进展

当前,电子元器件正加速向高温服役、高频响应、高储能密度方向发展,对核心电介质材料提出了愈发严苛的性能要求。在此背景下,研发同时具备高介电常数、低介电损耗、优异温频稳定性及高击穿场强的本征介电聚合物,已成为材料科学与电气工程交叉领域的重要研究方向。基于上文对本征介电聚合物极化机制的系统分析可知,其介电性能主要由偶极极化行为决定。然而,偶极极化行为并非单一参数,而是由偶极子的固有偶极矩、运动自由度与相互作用状态共同决定的,这些均受分子链化学结构及微观聚集态结构共同调控(图4)。因此,对聚合物介电性能的调控,核心在于对偶极极化行为的精准调控。本节从偶极子作用机制出发,围绕偶极本征特性、分子链

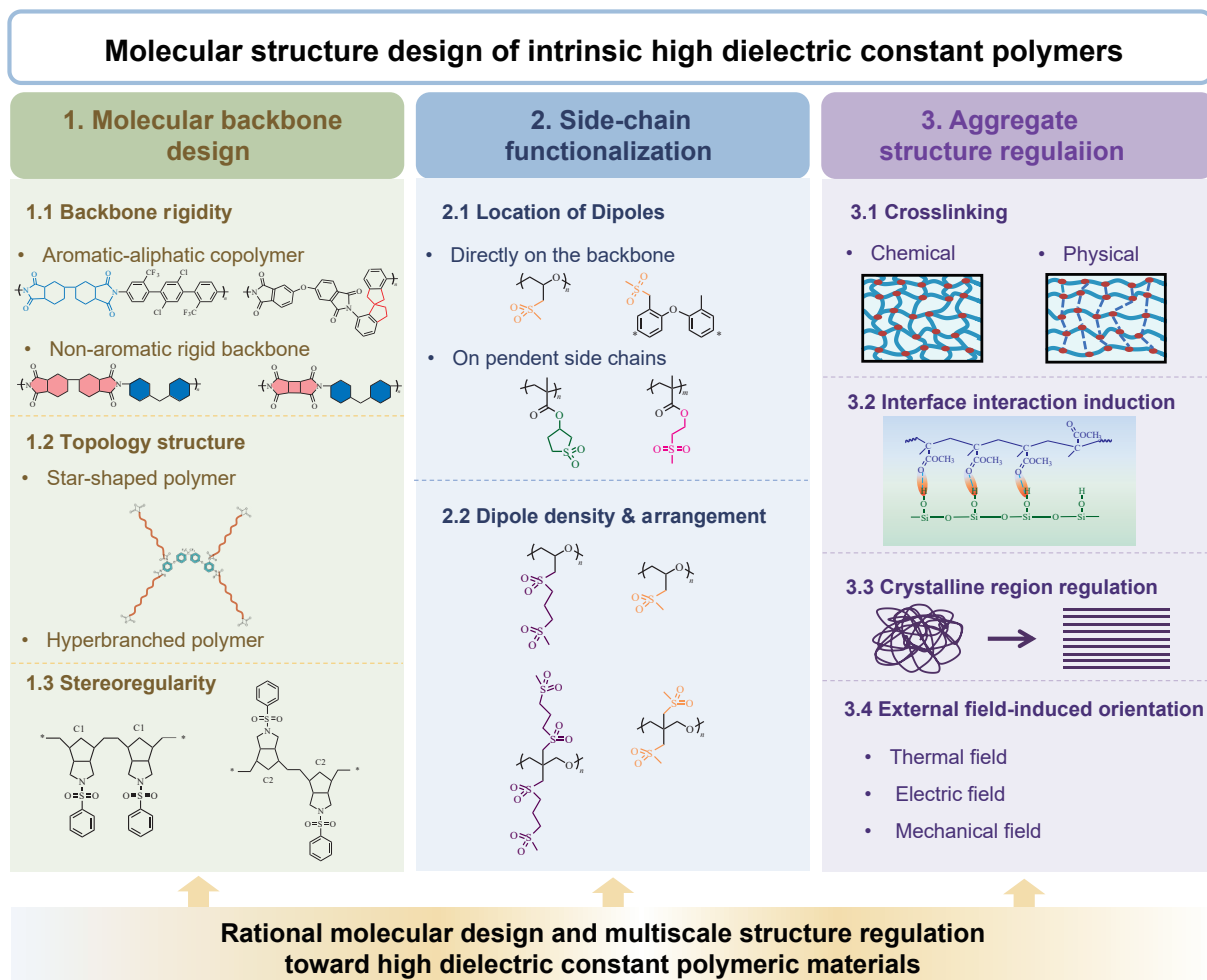


图4 本征高介电常数聚合物分子结构设计

Figure 4 Molecular structure design of intrinsic high dielectric constant polymers

结构调控与电介质性能响应之间的内在关联,结合近年来具有代表性的研究进展,系统归纳高性能本征介电聚合物的结构设计准则,阐明合理构建分子结构以优化介电性能的有效路径,以期为推动该领域的理论创新与应用落地提供参考。

2.1 偶极子与电介质性能的内在关联

偶极矩、电子效应、空间位阻效应及非共价相互作用是调控偶极子运动与极化行为的四大核心要素。本小节将围绕这4个维度展开,系统阐述偶极子本征特性、极化行为与聚合物介电性能之间的内在关联,并进一步揭示多要素间的协同调控机制。本小节构效关系的建立,将为后文开展分子链本征结构与偶极取向调控策略研究奠定理论基础。

偶极矩作为衡量分子极性单元电荷分离程度的核心物理量,是偶极极化的本源。偶极子的极性、密度与分子内排布方式,直接决定聚合物的介电响应强度^[49]。氰基、砜基等高偶极矩功能基团,因电荷偏移程度大、偶极矩稳定,已成为提升本征介电常数的核心结构基元^[36]。将这些基团引入聚合物主链或侧链,可显著增强偶极极化强度。为便于直观比较,表1汇总了常见偶极基团的固有偶极矩。同时,非对称、非反平行的偶极排布方式能避免偶极矩相互抵消,实现矢量叠加,从而最大化宏观极化贡献^[50]。然而,高偶极矩基团的引入需兼顾极化率增益与取向自由度保持,因此偶极密度需保持合理区间。当偶极密度超过临界值时,强偶极-偶极相互作用导致局部有序聚集,

反而削弱有效极化强度并加剧弛豫损耗;而偶极密度过低则无法实现高效极化^[50,51]。

电子效应、空间位阻效应及非共价相互作用主要通过调控偶极矩大小和运动自由度,实现偶极子行为的调控。电子效应,包括吸/给电子诱导效应和共轭效应,通过改变分子内电荷分布与电子云离域程度,进一步调控偶极子活性与极化稳定性。电子效应与空间位阻效应的独立贡献,可通过Taft方程进行定量描述:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (1)$$

式中: k 为取代后体系的反应速率常数, k_0 为未取代基准体系速率常数; ρ^* 为极性敏感性系数,反映介电体系对电子效应的响应强度; σ^* 为Taft极性常数,用于量化取代基的吸电子或给电子能力; E_s 为Taft空间位阻参数,表征取代基体积对分子运动与基团旋转的束缚程度; δ 为空间位阻敏感性系数,体现体系对位阻效应的敏感程度。

Taft方程可实现电子(诱导)效应与空间位阻效应的解耦定量分析,为独立调控偶极强度与弛豫损耗提供核心理论依据。而针对芳香共轭体系,Hammett方程可进一步描述共轭与诱导协同的电子效应:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho\sigma \quad (2)$$

式中: σ 为取代基电子效应总常数,同时包含诱导与共轭贡献; ρ 为反应敏感性系数,表征共轭体系

表1 常见偶极基团的固有偶极矩

Table 1 Intrinsic dipole moments of common dipolar groups

Dipolar group	Chemical structure	Type of electronic effect	Dipole moment (D)	Ref.
Methylsulfonyl	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	+	4.25	[52]
Cyano	$-\text{CN}$	+	3.84	[53]
Nitro	$-\text{NO}_2$	+	3.10–3.80	[54]
Carbonyl	$-(\text{C}=\text{O})-$	+	2.30–2.70	[54]
Trifluoromethyl	$-\text{CF}_3$	+	2.40	[55]
Fluoro	$-\text{F}$	+	1.90	[55]
Ester	$-\text{COO}-$	+	1.70–1.90	[56, 57]
Chloro	$-\text{Cl}$	-	1.50–1.70	[54]
Hydroxyl	$-\text{OH}$	-	1.65	[54]
Amino	$-\text{NH}_2$	-	1.20–1.50	[54]
Methoxy	$-\text{OCH}_3$	-	1.30	[54]
Methyl	$-\text{CH}_3$	-	0.40	[54]

+: electron-withdrawing; -: electron-donating

对电子效应的响应强弱。

尽管 Hammett 方程提供了电子效应的定量描述,但它并未将诱导与共轭贡献解耦。为此, Hansch 等^[58]系统建立了取代基电子效应的定量表征体系,将电子作用拆解为场/诱导效应(F)与共轭效应(R),并给出了数百种取代基的 Hammett 常数。其中,硝基($-\text{NO}_2$, $F=0.65$, $R=0.13$)、氰基($-\text{CN}$, $F=0.51$, $R=0.15$)、甲氧基($-\text{OCH}_3$, $F=0.29$, $R=-0.56$)、氟($-\text{F}$, $F=0.45$, $R=-0.39$)、甲基磺酰基($-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $F=0.53$, $R=0.19$)等关键基团的量化参数,为极性基团的筛选提供了统一标准。

介电储能应用聚合物电介质的设计中,吸电子诱导效应和共轭效应对偶极极化的贡献尤为显著。二者均可加剧电荷分离、提升偶极矩,且在实际分子设计中通常需要协同考虑。根据电子效应的组合方式,极性基团可分为2类。第一类是吸电子诱导/吸电子共轭型,如硝基($-\text{NO}_2$)、氰基($-\text{CN}$)、砜基($-\text{SO}_2-$)等,这类基团能最大程度地增强分子偶极矩;第二类是吸电子诱导/给电子共轭型,如二甲氨基($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、甲氧基($-\text{OCH}_3$)、氨基($-\text{NH}_2$)、氟原子($-\text{F}$)、氯原子($-\text{Cl}$)等,它们通过2种相反效应的竞争与平衡来改变电荷分布^[59-61]。Mikaeeli 等^[60]在侧链偶氮喹啉聚合物中引入 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 等不同取代基,系统量化了电子效应与偶极矩的关联。研究发现,给电子的 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和吸电子的 $-\text{NO}_2$ 分别使聚合物的偶极矩分别达到6.5和5.9 D,且热导率与偶极矩呈线性递增关系。这一结果直接证实了取代基的电子效应决定了偶极矩的大小,并进一步调控聚合物的极化与热输运性能。

空间位阻效应是平衡偶极极化效率与介电损耗的关键,其本质在于调控偶极子的运动势垒。Debye 和 Bueche^[62]建立了极性聚合物偶极矩的理论模型,以聚对氯苯乙烯为对象,证实了空间位阻会抑制主链内旋转,进而限制偶极的相对取向。实测平均偶极矩显著低于自由旋转模型的计算值,这一结果揭示了空间位阻通过限制链构象来调控偶极子之间平行/反平行排列的统计权重。偶极弛豫行为遵循 Debye 弛豫模型:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{rs}} - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (3)$$

其中, $\varepsilon^*(\omega)$ 为复介电常数; $\varepsilon'(\omega)$ 为相对介电常数的实部,决定电容大小; $\varepsilon''(\omega)$ 为虚部,表征介质损耗(损耗因子); ε_{∞} 为光频相对介电常数; ε_{rs} 为静态相对介电常数; ω 为电场角频率, rad/s; τ 为偶极弛豫时间, s; i 为虚数单位。

需要明确的是,式(3)中的 $\varepsilon''(\omega)$ 仅纯粹描述偶极子的取向弛豫损耗。但在工程应用及介电温谱/频谱测试中,损耗因子 ε'' 包含弛豫损耗和传导损耗两部分,而且更常用损耗角正切 $\tan\delta$ 来表征介电损耗水平,二者的关系为:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

根据 Debye 弛豫模型,当 $\tau \approx 1/\omega$ 时,损耗因子达到峰值,弛豫损耗最为显著;当 $\tau < 1/\omega$ 时,偶极可无滞后地跟随电场,极化响应及时,损耗反而处于低位;当 $\tau \gg 1/\omega$ 时,偶极取向运动被严重束缚,响应不足,导致相对介电常数和介电损耗均偏低。由上述分析可见,弛豫时间 τ 是调控极化与损耗平衡的核心参数,而其大小本质上由偶极取向运动的势垒决定,与空间位阻效应直接相关。弛豫时间与空间位阻势垒满足 Arrhenius 关系:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{steric}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (5)$$

式中: τ_0 为前置因子, s; ΔE_{steric} 为空间位阻产生的偶极旋转势垒, eV 或 J; k_{B} 为波尔兹曼常数; T 为热力学温度, K。

结合 Debye 弛豫模型与 Arrhenius 关系可知,空间位阻势垒 ΔE_{steric} 的大小直接决定了弛豫时间 τ 的长短,进而影响偶极极化的响应能力与介电损耗水平。空间位阻越小, ΔE_{steric} 越低, τ 越短,偶极取向极化越跟得上外场变化;空间位阻过大则极化响应被显著抑制。对于玻璃态聚合物电介质而言,在室温工作条件及常规测试频率(1 kHz~1 MHz)下,其 τ 通常与 $1/\omega$ 处于同量级,因此空间位阻的精准调控尤为关键。适度降低位阻可提升极化响应,但需警惕进入 $\tau \approx 1/\omega$ 区域所带来的损耗上升;而适度增加位阻可降低介电损耗,但也需要避免位阻过大导致的极化响应能力不足。因此,空间位阻的最优调控应使偶极弛豫时间 τ 尽可能避开 $\tau \approx 1/\omega$ 的损耗峰值区,同时保留足够的极化响应能力,具体最优区间需根据材料体系的 ΔE_{steric} 进行调整。基于上述分析,刚性主链骨架、中等体积取代基、非平面分子构型所构建的适度

空间位阻,既能打破分子链的紧密堆积、为偶极子提供充足的运动空间,又能抑制偶极聚集与无序运动,从而实现高介电常数与低介电损耗的协同。这一规律在芳香族聚酰亚胺、聚脲等体系中已得到实验验证^[63~69]。

电子-空间位阻协同效应,是指电子效应决定偶极矩的本征强度,空间位阻调控偶极子的运动自由度与聚集态结构。二者通过 Taft 方程实现协同定量调控:吸电子基团提升 σ^* 以增强偶极,匹

配适宜位阻 (E_s) 抑制损耗,从而打破高极化与低损耗之间的固有权衡。例如,Cheng 等^[59]以聚苯乙烯为骨架,通过向苯环引入不同电子效应的取代基 ($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$),系统研究了电子效应对介电性能的调控规律(见图5)。DFT 计算表明,吸电子效应可显著提升取代苯乙烯的本征偶极矩(如 St- NO_2 达 4.96 D),增强极化强度;同时,苯环的大体积位阻使其不易在外电场下翻转,有效规避了传统取向极化伴随的高弛豫损耗。研究发现,

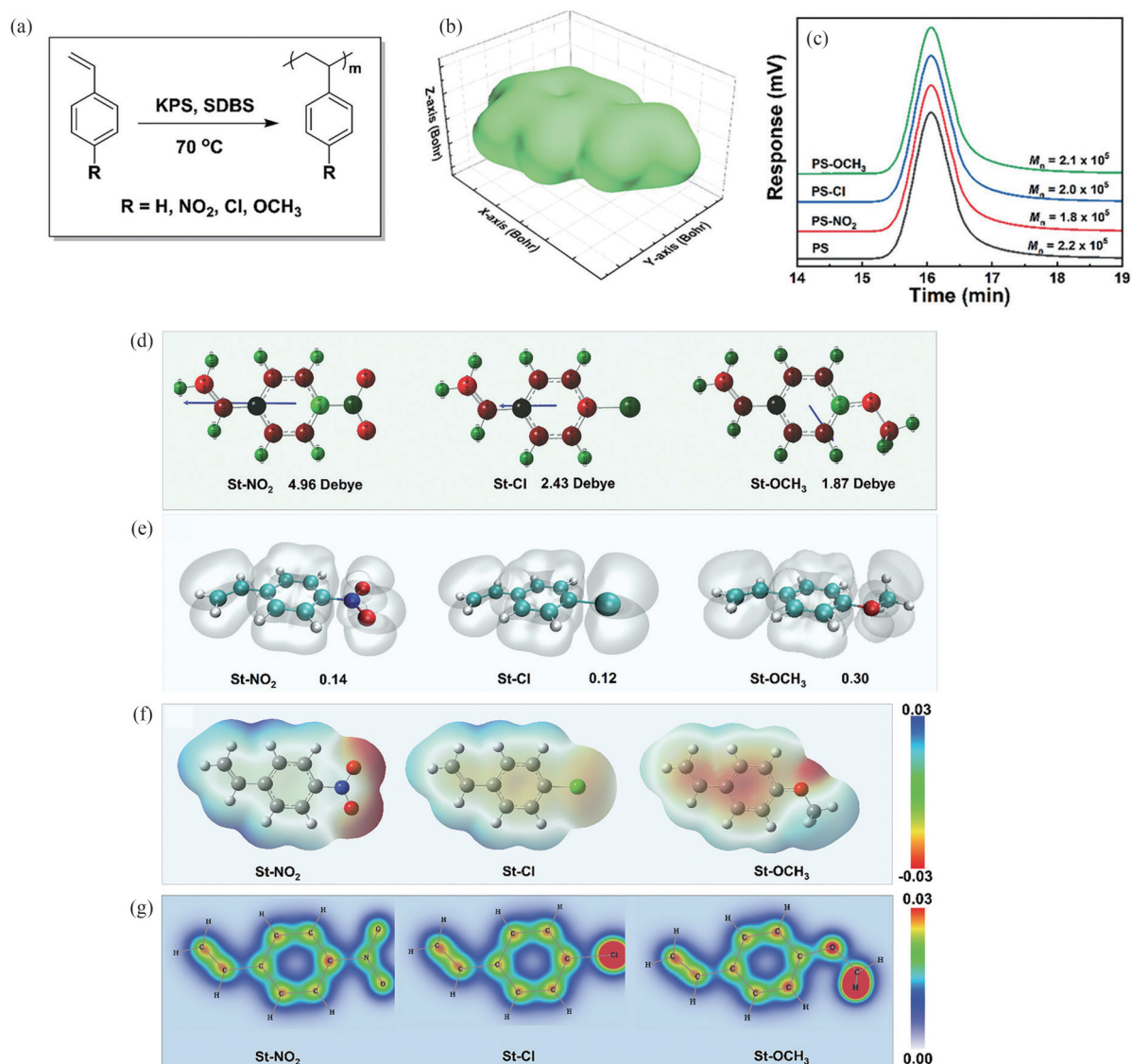


图5 PS-R 的电子-位阻效应:(a)聚合物合成示意图;(b) PS 的分子体积模拟图;(c)聚合物分子量与分布;(d)分子偶极矩;(e) ELF- π 等值面;(f)表面静电势分布;(g)取代单体的 π -电子密度分布^[59] (开放获取;2025 作者版权许可)

Figure 5 Electronic-steric effect of PS-R: (a) Schematic of polymer synthesis; (b) Molecular volume simulation diagram of PS; (c) Polymer molecular weight and distribution; (d) Molecular dipole moment; (e) ELF- π isosurface; (f) Surface electrostatic potential distribution; (g) π -Electron density distribution of the substituted monomer (Open Access, Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright (2025) The Author(s))

单一吸电子或给电子效应均存在局限：强吸电子虽提升偶极矩，但会降低LUMO能级、增强电子亲和性，从而加剧电子注入；强给电子虽活化电子云响应，却促进电子电导。而氯代苯乙烯(St-Cl)因偶极矩(2.43 D)与分子体积(105.28 cm³/mol)的协同平衡，成功抑制了弛豫损耗与电导损耗，其均聚物及与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物均表现出优异的储能特性。优化后的共聚物放电效率达85%，储能密度达18.3 J·cm⁻³，较苯乙烯基共聚物提升近3倍，实现了高极化与低损耗的协同优化。

非共价相互作用，主要包括偶极-偶极相互作用、氢键、范德华力与电荷转移作用^[70]。其中，偶极-偶极相互作用是调控偶极排布与弛豫损耗的关键，其作用强度可通过偶极相互作用能 U_{dipole} 定量描述：

$$U_{\text{dipole}} = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (6)$$

式中， U_{dipole} 为偶极相互作用能，J； μ_1 、 μ_2 为相邻偶极矩大小，C·m； r 为偶极间距，m； θ 为偶极

与连线夹角； ϵ_0 为真空介电常数(真空电容率)， $\epsilon_0=8.854\times 10^{-12}$ F/m。

由式(6)可知，当偶极发生强耦合与反平行排列时，会出现明显的偶极抵消效应，导致有效极化强度大幅下降。因此，合理抑制偶极-偶极相互作用是提升宏观极化的关键。例如，Tang等^[71]以聚酰亚胺为骨架，系统对比了脲基、氨基甲酸酯和磺基3种偶极侧链的介电行为(见图6)。实验表明，脲基具有更高偶极矩(4.56 D)与较小体积，且可通过与邻近羰基形成分子内氢键，因此可显著提升取向极化并削弱偶极-偶极耦合。 γ 松弛活化能显示，含脲基聚酰亚胺(BU-PI)仅为45.1 kJ/mol，低于磺基体系(50.9 kJ/mol)体系，进一步表明脲基偶极在玻璃态下具有更强的自由旋转能力且偶极-偶极耦合被削弱。得益于此，BU-PI在室温、1 kHz下实现了6.14的高介电常数与0.0097的低损耗，在500 MV/m电场下放电能量密度达6.92 J·cm⁻³，充放电效率仍可维持在83%以上，证实了抑制偶极-偶极相互作用对提升宏观极化的关键作用。然而，定向、可控的偶极相互作用

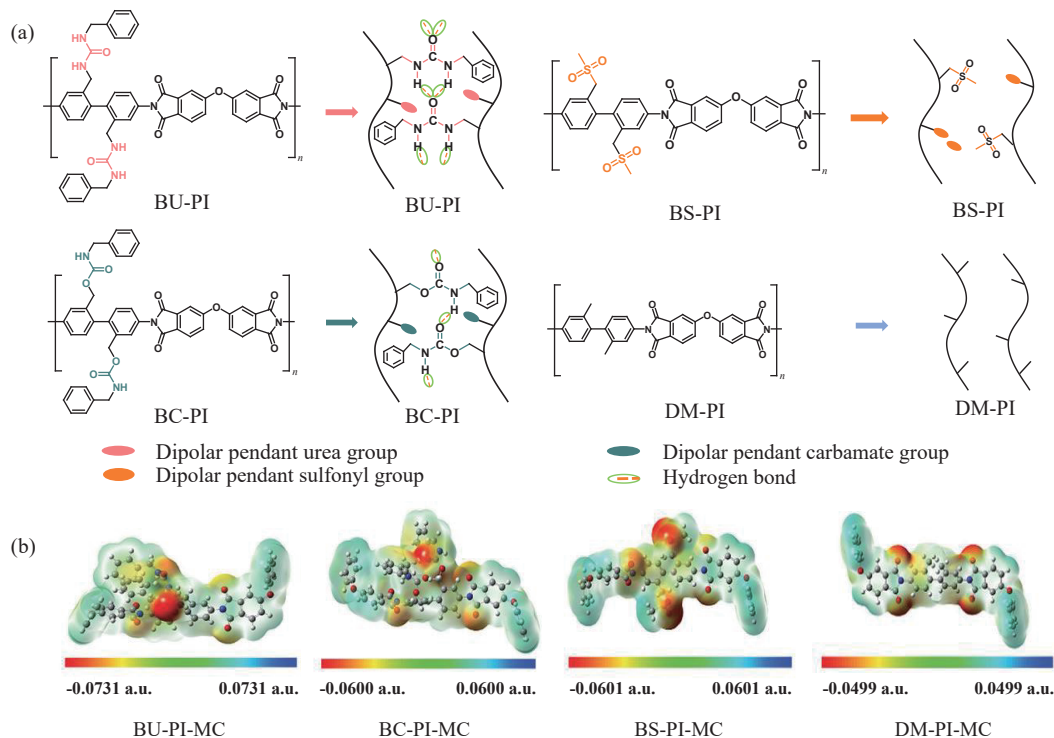


图6 (a) BU-PI、BC-PI、BS-PI及DM-PI的化学结构与结构示意图；(b)基于密度泛函理论计算得到的BU-PI-MC、BC-PI-MC、BS-PI-MC及DM-PI-MC的静电势分布^[71](开放获取；2024 作者版权许可)

Figure 6 (a) Chemical structures and structural schematics of BU-PI, BC-PI, BS-PI, and DM-PI; (b) Electrostatic potential distribution of BU-PI-MC, BC-PI-MC, BS-PI-MC, and DM-PI-MC according to DFT calculations (Open Access, Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright (2024) The Author(s))

有时也可成为抑制损耗、提升击穿的有力手段。Cheng等^[72]在氟代苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(PFSM)体系中,利用氟原子与羰基(C=O)之间的强偶极相互作用,有效束缚羰基运动并抑制取向弛豫损耗;同时,氟的强吸电子效应降低了聚合物的LUMO能级,增强了电子捕获能力,使漏电流密度从 $0.6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $0.1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。得益于此,PFSM (61/39)的击穿强度提升至 $825\ \text{MV}/\text{m}$;在 $825\ \text{MV}/\text{m}$ 电场下放电能量密度达 $16.6\ \text{J}/\text{cm}^3$,且效率保持在88%以上。该工作通过电子云变形极化替代传统取向极化,并结合偶极相互作用限制链段运动,为高极化、低损耗的协同优化提供了新思路。

综上所述,偶极矩、电子效应、空间位阻与非共价相互作用并非孤立调控偶极子行为,而是从本征极化强度、电荷分布调控、偶极运动约束、分子间排列协同4个层面,共同决定了聚合物的介电响应。上述构效关系的建立,明确了从分子本征特性到宏观介电性能的传递路径,为后续章节开展分子链结构与偶极取向调控策略研究奠定了理论基础。

2.2 分子结构设计研究进展

聚合物分子链的化学结构和聚集态结构,是决定介电聚合物偶极极化行为、损耗特性与储能性能的两大核心层级。二者从本征设计到微观组装,共同构成了材料介电性能的调控体系。目前,分子链的化学结构设计主要通过2种策略实现,即主链骨架设计与侧基功能化,它们是从本征层面调控偶极子行为的核心手段。其中,主链骨架决定链段运动的本征动力学与热机械稳定性,而侧基修饰实现偶极强度与分布的精准调控。聚集态结构则是分子链通过堆砌、取向及相分离等方式形成的多尺度有序/无序结构,直接影响偶极子的协同运动与极化损耗特性。

通过精准设计分子链结构,可实现对偶极矩、偶极运动自由度及分布状态的定向操控,进而优化材料介电性能。本节将先从主链刚性设计、非线性拓扑创新和立构规整性3个维度,系统阐述分子主链骨架设计的前沿进展;接着,从偶极位置、密度及排列方式等角度,详细介绍侧基功能化策略;最后,总结几种典型的聚集态调控策略。

在主链刚性设计历程中,研究者最早对线型非芳香族主链聚合物展开了研究。其中,聚甲

基丙烯酸甲酯(PMMA)和双向拉伸聚丙烯(BOPP)等均聚物^[42,43],以及苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯(P(St-MMA))等共聚物^[57],代表了介电聚合物设计中最基础的体系。此类材料主链由 sp^3 杂化碳原子构成的饱和C—C单键组成,分子链柔性强、链段运动势垒低,偶极子可快速响应外电场,介电常数提升显著,且具备优异的加工性能与绝缘特性。然而,此类材料大多极性基团匮乏导致偶极矩密度极低,严重制约其储能密度提升。铁电类聚合物如聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物P(VDF-TrFE)、P(VDF-TrFE-CTFE)等,通过铁电畴的协同翻转突破了这一瓶颈。其 β 晶型中的偶极子协同排列产生自发极化,介电常数可达10~50,但铁电畴的协同翻转伴随显著的电滞损耗与剩余极化,能量转化效率受限,且热稳定性不足(使用温度通常低于 $100\ ^\circ\text{C}$),难以满足高温高频应用场景的需求^[47]。总体而言,非芳香饱和主链聚合物虽然通过铁电类聚合物实现了高介电响应,但柔性链段易发生弛豫,导致介电损耗偏高且热稳定性差,仍受限于分子链刚柔性失衡的瓶颈。

为克服线型非芳香主链热稳定性差的局限,研究者发展了以聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)等为代表的高 T_g 全芳香族单体共聚主链体系^[14,15]。苯环、酰亚胺环等刚性单元的引入使链段运动受限,实现了极低的介电损耗与优异的热稳定性。然而,芳香族结构易形成长程 π - π 共轭,导致带隙变窄,加速电荷的注入与传输,进而容易引发高温下传导损耗激增与热失控。此外,全芳香结构的过度刚性也带来了加工困难与介电常数偏低(通常2.5~3.5)的矛盾,且高结晶度与链段堆积致密化限制了偶极子的取向自由度,难以实现介电常数的有效提升。

针对全芳香族主链加工性与极化效率的瓶颈以及高温绝缘失效的风险,引入芳香族-非芳香族主链共聚单元和非芳香刚性主链的策略应运而生,成为当前主链设计的主流范式。芳香族-非芳香族主链共聚单元策略,通过在芳香骨架中嵌入非芳香族柔性或扭曲单元,设计出刚柔嵌段共聚物。这不仅精准调控了主链的刚柔平衡与聚集态结构,还有效破坏了长程的 π - π 共轭结构。非芳香族单体既可以是饱和线型脂肪族单元(如亚甲基和醚键)^[73,74],赋予链段局部柔性以促进偶极取向;也可是非平面扭曲单体,如降冰片烯类^[75,76]、螺

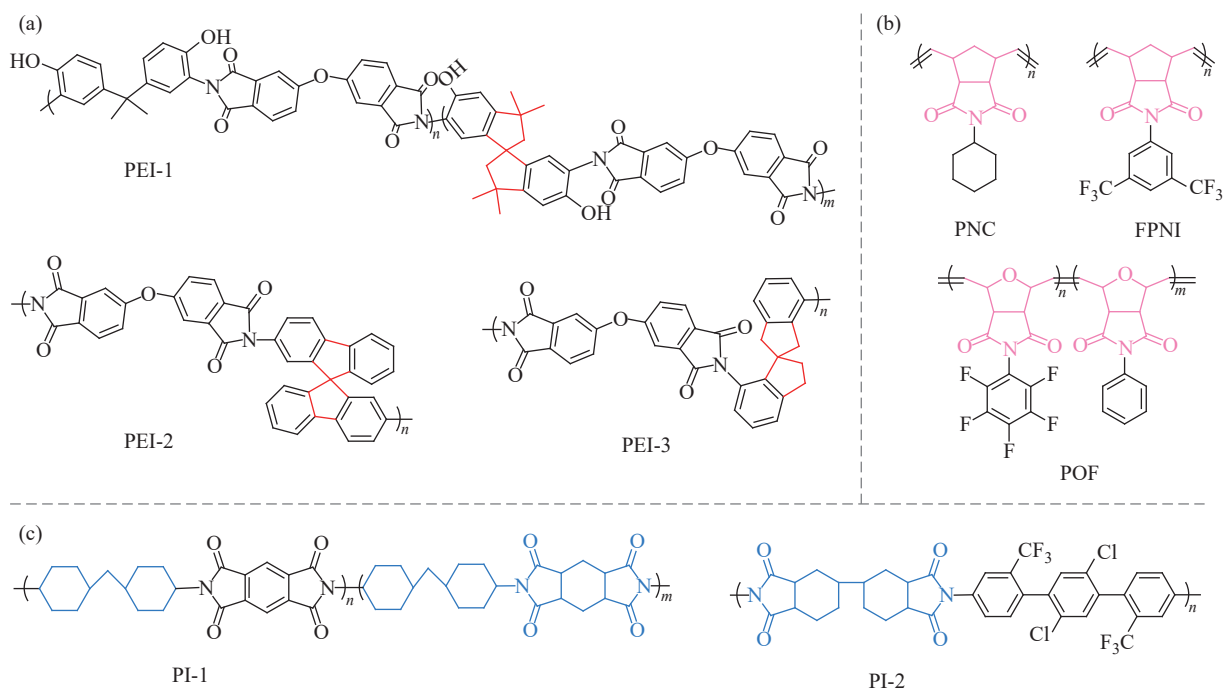


图7 芳香族-非芳香族主链共聚单元中的非平面扭曲结构:(a)螺环结构,(b)降冰片烯结构,(c)脂环结构

Figure 7 Non-planar twisted structure in aromatic-non-aromatic main chain copolymer units: (a) spiro structure, (b) norbornene structure, (c) alicyclic structure

环化合物^[63-65]、脂环单元^[66-69]等(图7),通过打破分子链的平面规整性,抑制紧密堆积与结晶,增加自由体积,使偶极子分布更均匀、运动自由度更高。此类共聚结构,在维持芳香主链高热稳定性的同时,通过柔性极性链段保障偶极子取向极化,可同时实现高介电常数、低损耗与高耐热性的协同,适配高温高场储能应用。例如,Ran等^[65]受DNA双螺旋稳定结构启发,首次将螺环非平面刚性单元引入聚酰亚胺主链,设计并合成了一类螺环结构型本征介电聚合物。该设计通过螺环的三维扭曲构型破坏分子共轭平面、削弱链间静电相互作用、引入深能级陷阱,有效抑制高温下的载流子迁移与电导损耗。实验表明,该聚合物在150 °C放电能量密度达7.29 J/cm³、200 °C达6.13 J/cm³,且充放电效率均高于90%,显著优于传统耐热聚酰亚胺与商用BOPP薄膜。螺环单元同时赋予材料优异热稳定性,实现了高介电、低损耗、高击穿与耐高温的协同平衡,为芳香-非芳香共聚及拓扑结构设计提供了仿生新思路。

为了更为彻底地解决芳香族主链共轭较强与宽带隙需求之间的固有矛盾,研究者提出了构建非芳香刚性主链的策略。在摒弃芳香共轭结构的同时,依靠刚性环状空间构型保证主链的机

械强度与热稳定性。典型体系包括全脂环聚酰亚胺^[27,68,77]、基于降冰片烯及其衍生物的共聚结构^[78]等(图8),这类非芳香刚性单元可显著拓宽聚合物带隙、抑制载流子迁移,同时避免 π - π 堆积与强共轭带来的高温电导损耗,为实现兼具高刚性、高热稳定性与超低漏电流的高温储能电介质提供了全新结构路径。例如,Chen等^[78]设计并合成了一类基于降冰片烯的双链梯形烷共聚物(PsBNP-co-PTNI)。通过在双链梯形主链结构中引入高电子亲和性的三氟甲基酰亚胺(PTNI)单元,构建了密集的深电荷陷阱,显著抑制了高温高场下的载流子迁移,使材料电导率较传统高温聚合物(如PEI)低一个数量级以上。同时,该梯形链结构通过 π - π 堆积自组装形成高度有序的面内阵列,赋予薄膜1.96 W·m⁻¹·K⁻¹的高面外热导率,实现高效焦耳热耗散。在200 °C下,该共聚物薄膜放电能量密度达5.34 J·cm⁻³、充放电效率90%,并表现出优异的高温循环稳定性,显著优于现有商用介电聚合物与复合材料。该工作为解决高温储能电介质低电导、高导热的性能矛盾提供了全新的梯形主链结构策略。

在此基础上,分子链的拓扑结构设计为偶极调控提供了新维度。星形、超支化等非线型拓扑

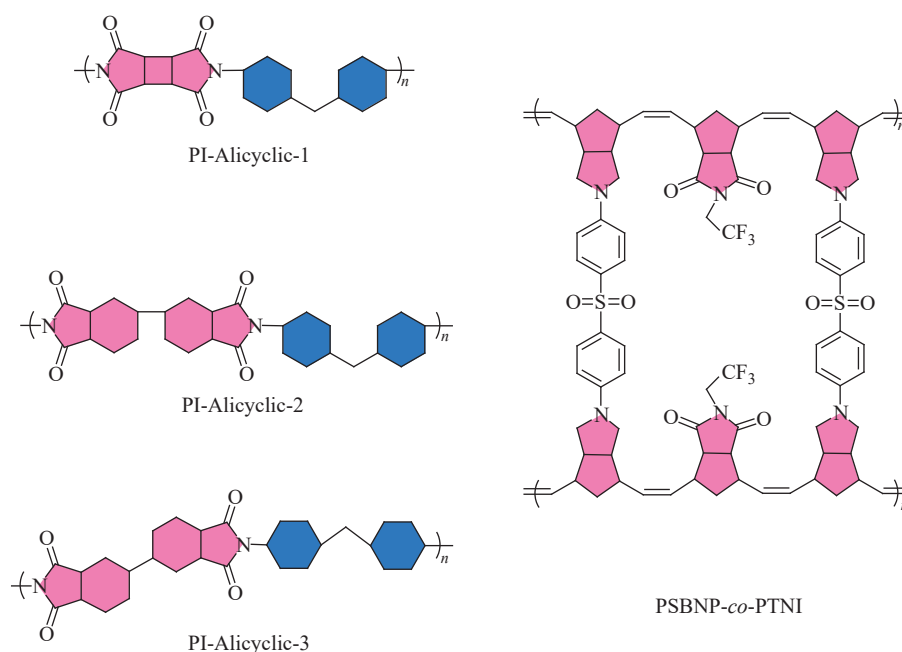


图8 非芳香刚性主链设计

Figure 8 Non-aromatic rigid main chain design

聚合物,为突破本征介电聚合物性能极限提供了新途径^[79,80]。星形结构通过改变分子链的连接方式与空间构型,从根本上打破了线型链的紧密堆积模式。Wu等^[81]以新型含氟四胺单体BDAPFP与封端型聚酰胺酸反应,设计合成了一系列星形支化含氟聚酰亚胺(BPI,见图9),并与线型聚酰亚胺(LPI)进行了对比。星形拓扑结构与 $-\text{CF}_3$ 的协同作用可破坏分子链紧密堆积、抑制链间电荷转移络合物(CTC)形成,同时提升主链刚性。所得薄膜在保持283~318℃高 T_g 与优异热稳定性的同时,1000 kHz下介电损耗 $\tan\delta$ 仅0.0028~0.0040,吸水率也显著降低至0.35%~0.52%,且力学强度与模量均高于线型体系。该工作证实,星形支化拓扑结合氟取代能够同步实现聚酰亚胺的低损耗、高耐热与高力学性能。然而,该体系介电常数偏低(2.72~3.12),后续有望可以通过侧基功能化等手段有效提升。

超支化结构则通过高度支化的分子骨架创造大量纳米级自由体积,从根本上打破线型链的紧密堆积模式。Zhang等^[82]以三(4-氨基苯基)胺(TAPA)为支化剂,设计合成了不同支化度和极性官能团的超支化聚酰亚胺(HBPI),系统揭示了极性官能团、链堆积密度与分子极性对介电及储能性能的调控机制。研究表明,适度支化可使分子链由线型堆砌转变为三维互穿网络,显著提升极

性基团的堆积密度与有效极化强度,使介电常数呈现先升高后降低的趋势;同时,超支化结构可作为电子陷阱束缚载流子,抑制链段弛豫损耗与漏电流,降低介电损耗并提升击穿场强。分子模拟与实验结果一致证实,支化度为10 wt%~15 wt%时聚酰亚胺综合性能最优,其中10 wt%支化的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐-PI(ODPA-PI)在300 MV/m场强下放电能量密度达5.06 J/cm³,充放电效率保持91.42%。

除主链刚柔性与非线型拓扑结构调控外,分子链立构规整性作为从微观构型层面决定偶极排列与结晶行为的关键因素,为介电聚合物的高性能化提供了另一重要调控维度。Chen等^[83]通过催化剂调控制备了具有全同立构构象的磺酰化聚降冰片烯(见图10),利用立构规整性驱动结晶,构建出类铁电晶体结构,成功将线性介电聚合物的低损耗、高稳定性与铁电材料的高极化特性相结合,实现了高温储能性能的突破。该类铁电晶体中磺酰偶极子沿同一方向有序排列,使聚合物在室温、10 Hz下介电常数达7.5,介电损耗 $\tan\delta$ 低于0.008;当温度超过 T_g (~140℃)后,介电常数进一步提升至12,损耗仍保持在0.01以下。其中,高结晶度样品HP2-C1(结晶度34.1%)在150℃下表现出优异综合性能:击穿强度588 MV/m,放电效率≥90%、320 MV/m时能量密度达6.76 J/cm³,

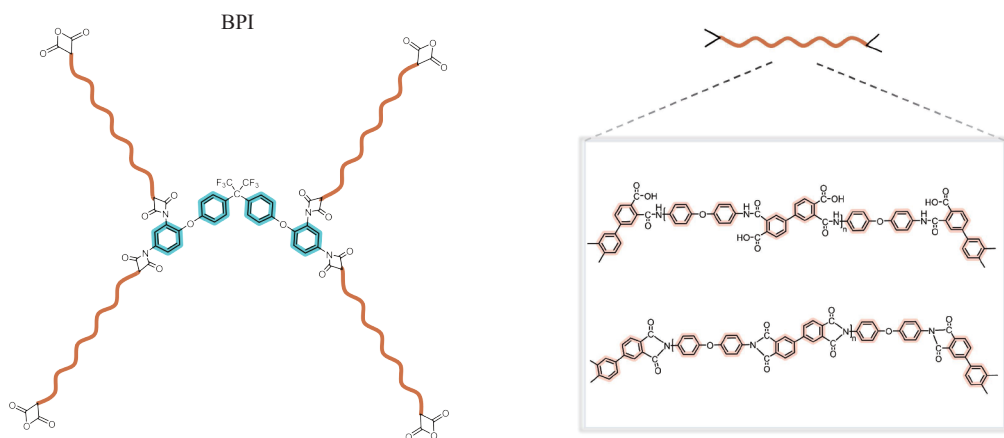
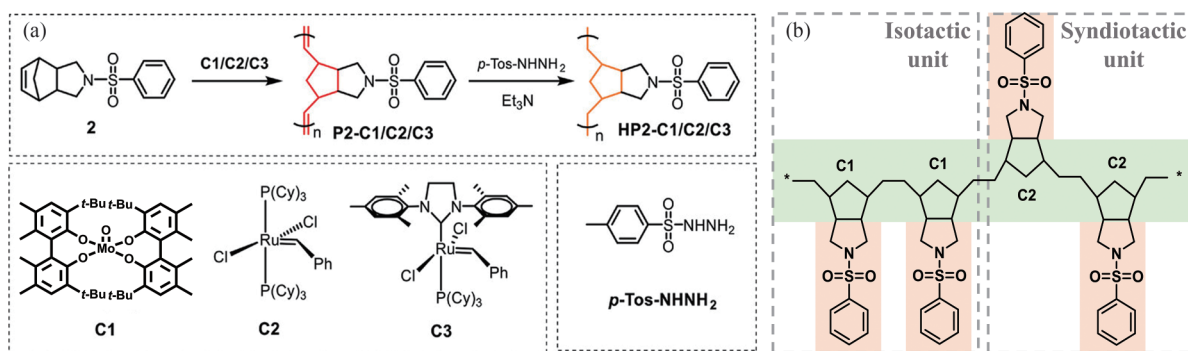


图9 含氟聚酰亚胺的星型拓扑结构

Figure 9 Star topological structure of fluorinated polyimide

图10 (a)介电聚合物及氢化介电聚合物的合成;(b)氢化含磺酰基聚降冰片烯的化学结构^[83]Figure 10 (a) Synthesis of dielectric polymers and hydrogenated dielectric polymers; (b) Chemical structure of hydrogenated sulfonfyl-containing polynorbornene^[83]

最大放电能量密度高达 14.67 J/cm^3 , 分别为无定形产物的 10 倍、商用高温聚醚酰亚胺的 10 倍以上。同时, 该样品在 350 MV/m 、 150°C 条件下可稳定循环 10000 次无明显衰减, 放电时间仅 $4.7\sim 5.2 \mu\text{s}$, 功率密度达 144.2 kW/cm^3 。该工作证实, 通过立构规整性调控诱导偶极有序排列形成类铁电晶体, 可在不牺牲线性介电低损耗特性的前提下, 大幅提升高温极化与击穿性能, 为设计兼顾高储能密度与高温稳定性的线性介电聚合物提供了全新策略。

除了主链结构设计外, 侧基功能化是另一类本征分子化学结构设计方法。该方法可通过增强体系的偶极极化效应提升介电常数, 同时能够引入深电荷陷阱以抑制载流子的注入与迁移, 还可引入适度的自由体积, 在稳定偶极极化的同时降低弛豫损耗。将极性官能团接上聚合物主链或侧链后, 体系可形成大量在外电场下能够快速取向的永久偶极子, 显著增强偶极极化贡献, 从而提升

介电常数。一般而言, 极性基团直接嵌入主链可能导致近邻强耦合, 虽可提升介电常数, 但伴随显著的介电损耗。相比之下, 刚性主链结合侧基功能化可通过空间位阻隔离效应削弱极性基团间的偶极-偶极耦合, 使各偶极子独立响应外场, 从而实现偶极玻璃极化行为与低电滞损耗^[84]。例如, Liang 等^[85]设计合成了含强极性磺酰侧基的新型二胺单体 S-ODA, 通过缩聚反应制备了系列侧链磺化聚酰亚胺(S-PI)介电薄膜(图 11a)。该设计将高偶极矩(8.63 D)的磺酰单元置于侧链, 在不破坏主链刚性的前提下显著增强取向极化, 同时利用扭曲非共平面结构扩大链间距、削弱偶极间耦合与电荷转移复合物(CTC), 实现高介电、低损耗与高击穿的协同。最优样品 S-PI-3 (S-ODA 与 BPADA 共聚得到)在室温、 100 Hz 下介电常数达 5.3, 击穿强度高达 453 MV/m , 放电能量密度为 5.0 J/cm^3 , 充放电效率 91%; 在 150°C 高温下仍保持 416 MV/m 的击穿强度、 4.2 J/cm^3 的能量密度

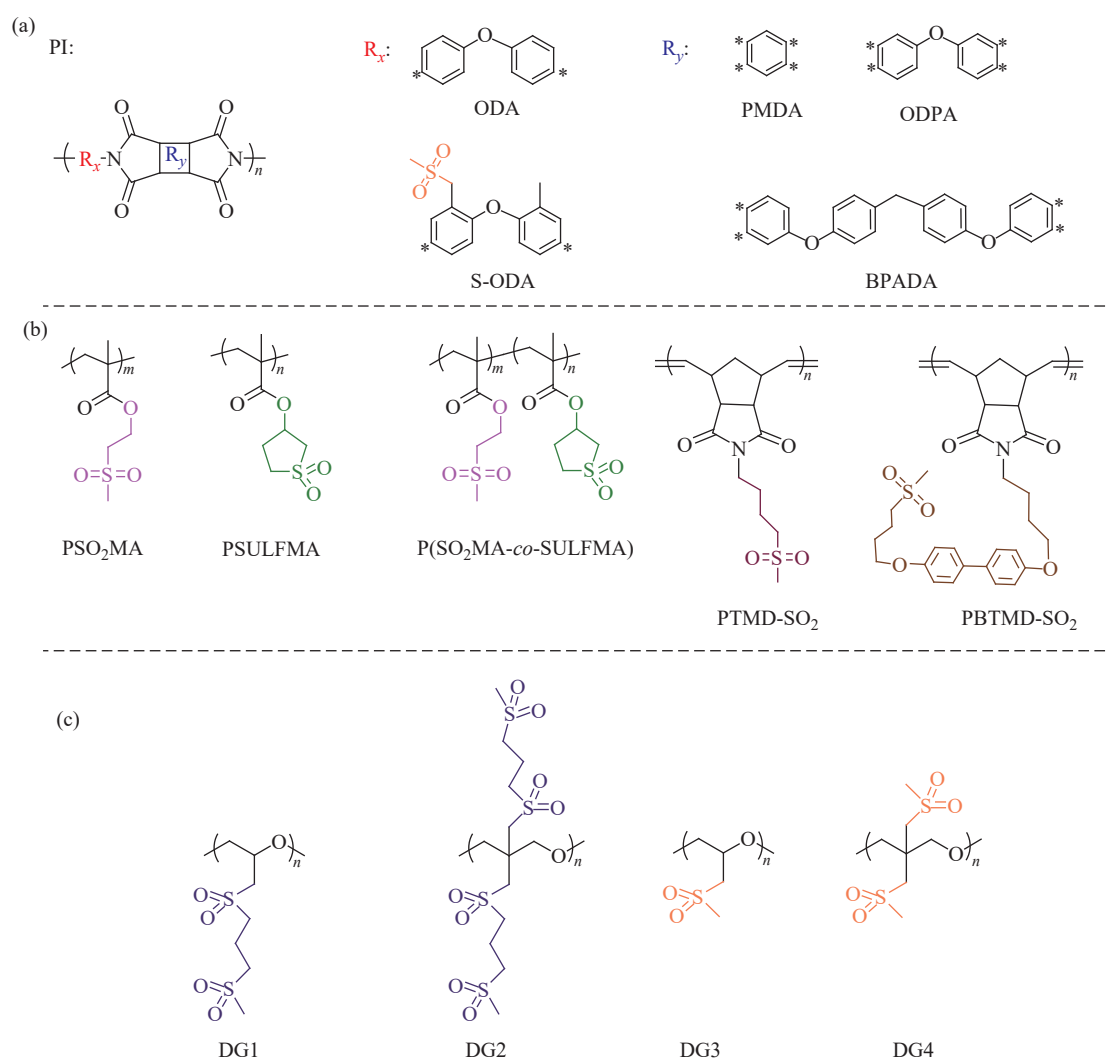


图 11 侧基功能化策略:(a, b)不同偶极位置;(c)不同偶极密度与排列方式

Figure 11 Side group functionalization strategy: (a, b) Different dipole positions; (c) Different dipole densities and arrangement modes

与79%的效率,并兼具优异热稳定性与力学性能。再如,Zou等^[69]针对高温储能用本征聚酰亚胺(PI)介电材料存在的CTC抑制、高 T_g 与高 ϵ_r 难以协同优化的关键问题,在三联苯二胺单体的中心苯环上精准引入 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 3类取代基,构建具有受限二面角旋转结构的本征PI(见图7c中的PI-2)。其中,引入的官能团通过空间位阻限制苯环自由旋转与共轭共面,有效抑制CTC形成并提升分子链刚性以维持高 T_g ,同时利用取代基电负性与极性差异调控介电性能。特别是一 Cl 取代基可凭借极性以补偿CTC抑制带来的 ϵ_r 降低,实现多性能协同提升。该改性策略制备的HBPDA/6FCITP在150与200℃下分别实现11.47 J/cm³和9.46 J/cm³的高放电能量密度,兼具高击穿强度、低介电损

耗与优异高温循环稳定性,为面向高温极端环境的聚合物介电材料主链侧基功能化提供了可复制的分子设计思路与实验依据。

相较于接在主链上的极性单元,引入侧链上的极性基团在电场极化过程中通常具有更低的活化能与转动势垒,因而能够更稳定地贡献偶极极化,并更高效地提升材料介电常数与储能密度^[45,53,84]。Bonardd等^[86]将线型砜基与环状砜基协同引入聚合物侧链,构筑了新型偶极玻璃共聚物,系统探究了混合砜基结构对介电与储能性能的调控机制(图11b)。该设计通过线型砜基提供高偶极极化、环状砜基提供刚性和空间位阻,实现高介电常数与低损耗的平衡。在室温、1 kHz下,共聚物介电常数可达5.7~8.3,介电损

耗在 0.009~0.015 范围内,同时展现出宽温域介电稳定性,且高温下性能衰减显著优于单一组分线型砷基聚合物。该工作证实,线型与环状砷基的协同引入可精准调控偶极运动,为开发高性能低损耗偶极玻璃型介电聚合物提供了新的组合策略。再如, Xu 等^[87]利用联苯基团的 π - π 堆积作用,在聚降冰片烯侧链中诱导磺酰偶极取向有序排列,形成短程有序纳米畴(图 11b)。该策略使含联苯样品(PBTMD-SO₂)在室温、1 kHz 下的介电常数高达 11.1,远高于不含联苯对照样(8.2)及未磺化基体(~5.5);且介电损耗随频率上升更慢、整体更低,稳定性显著优于对照样。储能性能方面, PBTMD-SO₂ 在 180 MV/m 场强下能量密度达 1.69 J/cm³、效率 87.1%, 优于对照样在 200 MV/m 下的 1.29 J/cm³ (效率 69.7%)。尽管联苯基团引入使带隙降低(4.38 $\rightarrow$ 3.86 eV)、击穿强度略有下降(194 $\rightarrow$ 178 MV/m),但 π - π 堆积诱导的偶极有序排列显著提升了极化效率,实现了整体储能性能的优化。该工作揭示了超分子相互作用作为偶极排列调控新维度的潜力。

此外,侧基功能化过程会打破分子链的高度规整性,造成局部结构无序与化学异质性,使体系电子势能分布产生差异。这种势能差可形成深电荷陷阱,有效捕获并束缚载流子,抑制电荷注入与热激发迁移,降低漏电流与传导损耗。Li 等^[88]采用水-固相悬浮接枝法将甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝到聚丙烯分子链上,再经熔融流延与双向拉伸制备出可工业化生产的 BO-(PP-g-MMA)高温电容薄膜。引入的极性侧链可作为深电荷陷阱,使 125 °C 下漏电流密度降低 1 个数量级,击穿强度由商用 BOPP 的 537 MV/m 提升至 764 MV/m。最优样品 BO-(PP-g-MMA)-5% 在 125 °C、效率 90% 以上时放电能量密度达到 4.5 J/cm³,是商用 BOPP (0.1 J/cm³) 的 45 倍,同时在 300 MV/m 与 125 °C 条件下可稳定循环 12 万次无性能衰减。

除了引入基团的类型与体积,其密度和排布方式对于灵活调控偶极密度与空间位阻亦至关重要。Zhu 等^[49]设计合成了系列侧链含单磺酰基与双磺酰砷基的偶极玻璃(DG)聚合物,系统研究偶极密度、单/双磺结构、单/双取代方式对介电与储能性能的影响(图 11c)。通过将高偶极矩(4.5 D)的磺酰单元引入聚环氧氯丙烷与聚(3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷)主链,实现了玻璃态下高效

的亚 T_g 取向极化。这些 DG 聚合物在玻璃态下表现出较高的表观介电常数(7.0~11.5),介电损耗低至 0.003~0.02。研究表明,双磺酰化结构因更高偶极密度呈现更高介电常数,但伴随更强铁电滞后与损耗上升;单磺酰化聚合物兼具更高效率与稳定性。其中,DG3 在 445 MV/m 场强下放电能量密度达 9.3 J/cm³,损耗仅 12%; DG4 则在 546 MV/m 下实现 15.4 J/cm³ 的高储能密度。该工作明确了单/双磺酰侧基与密度的调控规律,证实单磺酰体系更适用于低损耗、高效率储能介电材料。

分子链的化学结构从本质上决定了偶极子的固有极化特性,而微观聚集态结构则通过调控偶极所处的局部场环境、运动自由体积以及偶极间相互作用,进一步实现介电性能的精准调控。其中,交联结构、晶区调控、界面相互作用诱导及外场诱导取向是当前最为高效的聚集态调控策略。交联改性可将分子链构筑为三维网状结构,从空间上限制大分子链段的大规模弛豫与迁移,从而稳定偶极取向并抑制传导损耗。根据作用机制差异,交联可分为化学交联与物理交联两大类。其中,化学交联依靠共价键实现链间固定,根据是否使用小分子交联剂可进一步分为含交联剂型与自交联型;物理交联则主要依靠氢键、范德华力、 π - π 堆积及静电相互作用等可逆非共价作用力构建物理网络,在提升材料尺寸与热稳定性的同时,保留一定的链段活动能力,更有利于平衡偶极极化与介电损耗^[89]。

在化学交联策略方面,自交联型体系无需添加额外交联剂,依靠分子链自身活性基团即可实现共价键合,具有结构纯净、缺陷少、兼容性强等优势,可在稳定偶极取向、抑制链段弛豫的同时,最大程度保留材料本征极化特性。Liu 等^[90]通过自由基共聚制备了含环氧基团的甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 P(MMA-GMA),并利用环氧基团开环实现化学交联,系统研究了交联密度对全有机聚合物介电储能性能的调控规律(图 12a)。交联网络显著抑制了链段运动与漏电流,同时大幅提升击穿强度;当 GMA 摩尔含量为 7 mol% 时,交联聚合物性能最优,室温下击穿强度达 850 MV/m,在 750 MV/m 场强下放电能量密度高达 16.5 J/cm³,充放电效率为 82%。在 100 °C 高温下,该样品仍可在 650 MV/m 下实现 12.1 J/cm³ 的放电能量密度与 80.1% 的效率。

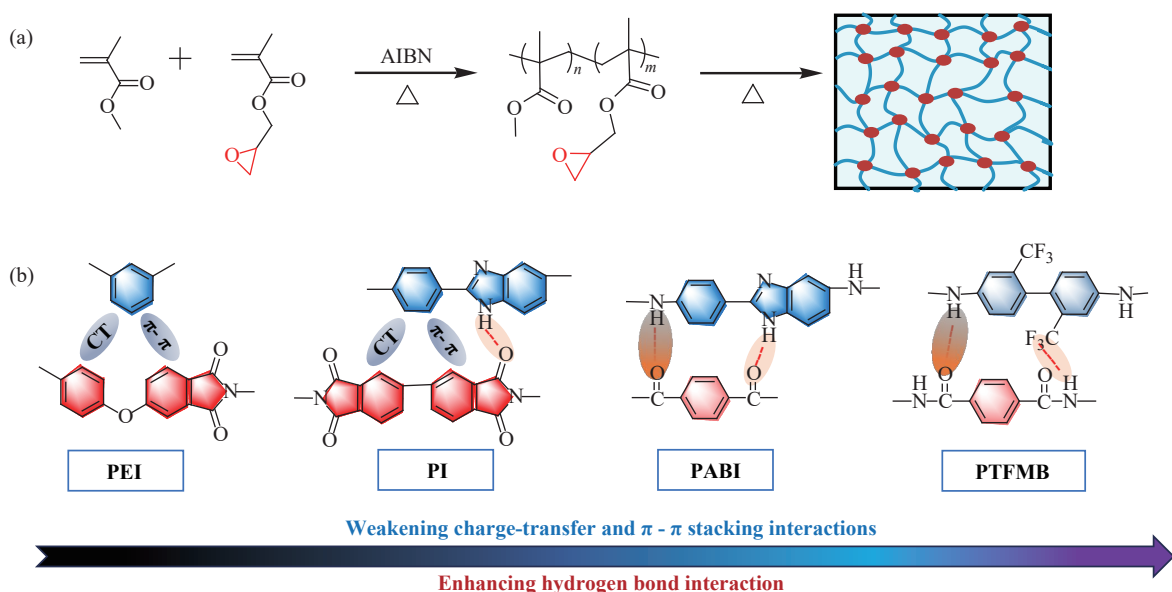


图 12 (a)化学交联^[90]; (b)物理交联^[91] (开放获取; 2025 作者版权许可)

Figure 12 (a) Chemical crosslinking; (b) Physical crosslinking (Open Access, Reprinted with permission from Ref. [91]; Copyright (2025) The Author(s))

该工作证实, 适度化学交联可在保持适中介电常数的同时, 协同提升击穿强度与效率, 为构建高性能全有机交联型介电聚合物提供了简便高效的方法。

在物理交联与晶区调控的协同策略方面, Fan等^[91]设计合成了含氟取代联苯结构的聚酰胺(PTFMB), 制备出兼具高强度力学性能与高温储能特性的全有机结晶聚酰胺介电薄膜(图12b)。该结构通过引入强氢键作用与扭曲氟取代联苯单元, 打破传统聚合物中力学与介电性能相互制约的矛盾, 同时实现宽带隙与低损耗特性。体系中, 高密度强氢键网络作为物理交联点有效束缚链段运动、稳定偶极取向; 配合Lewis酸络合-解络合与高温退火实现的晶区调控, 使材料结晶度最高提升至40.52%, 进一步压缩自由体积并抑制载流子传输。在协同作用下, PTFMB薄膜在150 °C下展现出378.3 MPa的拉伸强度、682 MV/m的击穿强度, 放电效率≥90%时实现6.06 J/cm³的放电能量密度, 峰值可达10.29 J/cm³, 较传统聚酰亚胺分别提升81%、88%与2231%。该工作证实, 氢键物理交联与晶区调控的联用可同步优化偶极极化环境与电荷输运行为, 为突破高温聚合物介电材料高强度、高击穿、高效率难以协同的瓶颈提供了可行范式。

界面相互作用诱导方面, Yang等^[92]以聚甲

基丙烯酸甲酯(PMMA)为模型极性聚合物, 利用其与氧化硅基底之间的氢键相互作用构筑超薄吸附层, 实现了酯基偶极的定向排列。PMMA侧链含酯基(—COO—), 本征偶极矩为1.8 D, 属于兼具羰基吸电子效应与烷氧基给电子效应的偶极基团。随着吸附时间从1 h延长至72 h, PMMA分子链构象由无序的gauche构象逐步转变为有序伸展的trans构象, 羰基偶极更趋向垂直于基底表面, 界面偶极有序度显著提升。以P3HT为半导体构筑的底栅顶接触有机场效应晶体管中, 介电层界面偶极有序化使器件空穴迁移率由 $(0.78 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升至 $(1.41 \pm 0.06) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 证明偶极取向有序可有效调控界面电荷输运行为, 为理解偶极排布-介电界面性能的构效关系提供了直接实验依据。而外场诱导取向作为一种非化学、后加工式的聚集态调控方法, 可在不改变分子化学结构的前提下, 通过温度场、电场、力场等外部作用改变链段取向与偶极排列方式。例如, 力场调控(如拉伸、压延与剪切), 可强制分子链沿受力方向伸展并形成高度取向的聚集态结构, 使偶极取向更一致、极化响应更快, 同时提升材料密度与均匀性, 降低局部击穿风险^[88]。除力场外, 温度场退火、电场极化处理同样可有效调控偶极取向与聚集态结构。与化学改性不同, 外场调控具有可逆、可原位、可大面

积加工的优势,能够实现偶极排布与聚集态结构的动态优化,为高性能、定制化介电储能器件的制备提供了灵活可行的技术路径。

综上所述,本节从主链骨架设计、侧基功能化到聚集态结构调控,系统梳理了本征聚合物电介质分子设计策略。上述策略各有侧重,均能有效兼顾高极化与低损耗。未来,多策略协同将成为突破高介电常数与低介电损耗之间固有权衡的重要路径。本节归纳的结构设计准则与协同调控思路,将为后续进一步探索高性能介电聚合物的多策略融合与性能优化提供理论基础。

3 总结与展望

本综述以本征型介电聚合物为研究对象,详细梳理了典型体系的介电特征与性能优势,并围绕偶极本征特性、分子结构调控与介电性能之间的构效关系,系统综述了基于偶极工程的分子设计策略及介电性能调控机制的最新研究进展。电介质的宏观介电与储能性能本质上由微观偶极子的固有特性、运动行为及相互作用决定。偶极矩、电子效应、空间位阻与非共价相互作用是决定偶极极化与损耗行为的四大核心要素。其中,高偶极矩基团可显著提升极化强度,而吸电子-给电子协同、适度空间位阻与可控偶极耦合作用是打破高极化与低损耗固有矛盾的关键。分子链结构是偶极工程的核心载体。主链刚柔性、拓扑结构与立构规整性共同决定了偶极运动自由度、热稳定性与电荷输运特性,其中,芳香-非芳香共聚、非芳香刚性主链、非线性拓扑与全同立构有序化,是实现高极化、低损耗、耐高温协同提升的主流设计路径;侧基功能化能够在保持主链性能稳定的前提下精准引入高密度偶极与电荷陷阱,磺酰基、氰基、酯基等极性侧基的合理排布与密度调控,可有效构筑低损耗偶极玻璃体系;聚集态结构则从分子组装层面进一步优化偶极环境,其中,化学交联提升击穿强度与高温稳定性,氢键物理交联与晶区调控协同强化力学-介电性能,界面相互作用可实现偶极的高度定向排列,外场诱导则为后加工阶段的偶极有序化提供了高效手段。近年来,通过“强偶极、弱耦合、宽带隙、适自由体积、高规整”的多尺度结构协同设计,本征介电聚合物已在高介电常数、低介电损耗、高击穿场强与优异温频稳定性的平衡上取得显著突破,为高温、

高场、高功率储能器件提供了可靠的材料基础与理论支撑。

尽管基于偶极工程的本征介电聚合物研究已取得长足进步,但面向下一代电气化交通、航空航天、油气勘探等极端工况应用,仍面临诸多关键科学问题与技术挑战。未来研究应重点聚焦以下方向:第一,发展更精准的偶极定向排布策略,利用立构规整、超分子自组装与界面诱导实现偶极长程有序,进一步提升有效极化强度并抑制偶极耦合损耗;第二,构建兼具宽带隙、高热导率与低自由体积的分子体系,从根源上抑制高温传导损耗与热击穿,突破高极化-低热导率的固有瓶颈;第三,开发多场耦合下的构效关系理论与表征方法,建立高温、高场、高频条件下偶极弛豫、载流子输运与击穿行为的动态演化模型;第四,探索可规模化制备的本征高分子设计与加工路线,兼顾材料优异介电性能、力学性能与工业化成膜性,推动实验室成果向实际电容器器件转化。随着分子工程、聚集态调控与多场耦合理论的持续发展,基于偶极极化工程的本征介电聚合物有望在高温、高场、高频等极端工况下,协同实现高介电常数、高击穿强度、低介电损耗与高热稳定性的统一,为突破热-电耦合应力下储能性能衰减的核心瓶颈提供可行路径。

参考文献

- 1 Li, Q.; Chen, L.; Gadinski, M. R.; Zhang, S. H.; Zhang, G. Z.; Li, H. U.; Iagodka, E.; Haque, A.; Chen, L. Q.; Jackson, T. N.; Wang, Q. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites. *Nature*, **2015**, 523(7562), 576–579.
- 2 Chu, B. J.; Zhou, X.; Ren, K. L.; Neese, B.; Lin, M. R.; Wang, Q.; Bauer, F.; Zhang, Q. M. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. *Science*, **2006**, 313(5785), 334–336.
- 3 Zhou, Y.; Yuan, C.; Wang, S. J.; Zhu, Y. J.; Cheng, S.; Yang, X.; Yang, Y.; Hu, J.; He, J. L.; Li, Q. Interface-modulated nanocomposites based on polypropylene for high-temperature energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 28, 255–263.
- 4 Yin, C.; Liu, X. Z.; Luo, S. Y.; Zhang, T. D.; Hao, G. W.; Guo, J. Z.; Zhang, X.; Zhang, C. H.; Zhang, Y.; Chi, Q. G. Giant high-temperature capacitive energy storage in Mica films via AlN interface function layer design. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 521, 166821.

- 5 Wu, M. Y.; Yu, S. H.; Wang, X. H.; Li, L. X. Ultra-high energy storage density and ultra-wide operating temperature range in $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ thin film as a novel lead-free capacitor. *J. Power Sources*, **2021**, 497, 229879.
- 6 Sun, N. N.; Li, Y.; Liu, X. J.; Hao, X. H. High energy-storage density under low electric field in lead-free relaxor ferroelectric film based on synergistic effect of multiple polar structures. *J. Power Sources*, **2020**, 448, 227457.
- 7 Zha, J. W.; Xiao, M. Y.; Wan, B. Q.; Wang, X. M.; Dang, Z. M.; Chen, G. Polymer dielectrics for high-temperature energy storage: constructing carrier traps. *Prog. Mater. Sci.*, **2023**, 140, 101208.
- 8 Liu, X. J.; Zheng, M. S.; Chen, G.; Dang, Z. M.; Zha, J. W. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: teory, design, preparation and properties. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(1), 56–81.
- 9 Feng, Q. K.; Zhong, S. L.; Pei, J. Y.; Zhao, Y.; Zhang, D. L.; Liu, D. F.; Zhang, Y. X.; Dang, Z. M. Recent progress and future prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(3), 3820–3878.
- 10 Xu, X. W.; Liu, W. L.; Li, Y.; Wang, Y. F.; Yuan, Q. B.; Chen, J.; Ma, R.; Xiang, F.; Wang, H. Flexible mica films for high-temperature energy storage. *J. Materiomics*, **2018**, 4(3), 173–178.
- 11 Wang, S.; Yang, C.; Li, X. M.; Jia, H. Y.; Liu, S. R.; Liu, X. Y.; Minari, T.; Sun, Q. Q. Polymer-based dielectrics with high permittivity and low dielectric loss for flexible electronics. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(16), 6196–6221.
- 12 He, Q. F.; Sun, K.; Shi, Z. C.; Liu, Y.; Fan, R. H. Polymer dielectrics for capacitive energy storage: from theories, materials to industrial capacitors. *Mater. Today*, **2023**, 68, 298–333.
- 13 Zhou, Y.; Chen, Y. H.; Cheng, L.; Liu, W. F. High-temperature all-organic polymer dielectrics for capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(29), e13978.
- 14 Li, H.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Li, L.; Liu, Y.; Wang, Q. Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(11), 6369–6400.
- 15 Li, Q.; Yao, F. Z.; Liu, Y.; Zhang, G. Z.; Wang, H.; Wang, Q. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2018**, 48, 219–243.
- 16 Gnonhoue, O. G.; Velazquez-Salazar, A.; David, É.; Preda, I. Review of technologies and materials used in high-voltage film capacitors. *Polymers*, **2021**, 13(5), 766.
- 17 Huang, S. K.; Liu, K.; Zhang, W.; Xie, B.; Dou, Z. M.; Yan, Z. L.; Tan, H.; Samart, C.; Kongparakul, S.; Takesue, N.; Zhang, H. B. All-organic polymer dielectric materials for advanced dielectric capacitors: theory, property, modified design and future prospects. *Polym. Rev.*, **2023**, 63(3), 515–573.
- 18 Xie, Z. L.; Fan, L.; Li, H.; Ran, Z. Y.; Lai, S. Q.; Liu, X. Y.; Deatherage, A.; Wang, Y. L.; Li, Q.; Yin, Y.; Liu, Y. Recent trends in all-organic polymer dielectrics for high-temperature electrostatic energy storage capacitors. *Prog. Polym. Sci.*, **2025**, 164, 101957.
- 19 Liu, B.; Yang, M. H.; Zhou, W. Y.; Cai, H. W.; Zhong, S. L.; Zheng, M. S.; Dang, Z. M. High energy density and discharge efficiency polypropylene nanocomposites for potential high-power capacitor. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 27, 443–452.
- 20 Streibl, M.; Werner, S.; Kaschta, J.; Schubert, D. W.; Moos, R. The influence of nanoparticles and their functionalization on the dielectric properties of biaxially oriented polypropylene for power capacitors. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2020**, 27(2), 468–475.
- 21 Cheng, L.; Liu, W. F.; Liu, X. W.; Liu, C. M.; Li, S. T.; Xing, Z. L. Online degradation of biaxial-orientated polypropylene film from HVDC filter capacitors. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2019**, 26(1), 26–33.
- 22 Bao, Z. W.; Du, X. Z.; Ding, S.; Chen, J. H.; Dai, Z. Z.; Liu, C. C.; Wang, Y. C.; Yin, Y. W.; Li, X. G. Improved working temperature and capacitive energy density of biaxially oriented polypropylene films with alumina coating layers. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(3), 3119–3128.
- 23 Tan, D.; Zhang, L. L.; Chen, Q.; Irwin, P. High-temperature capacitor polymer films. *J. Electron. Mater.*, **2014**, 43(12), 4569–4575.
- 24 Luo, H.; Yan, C. F.; Liu, X.; Luo, H.; Chen, S. Constructing novel high-performance dipolar glass polymer dielectrics by polar rigid/flexible side chains. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(20), 24470–24482.
- 25 Diahm, S.; Benfridja, I.; Kennedy, T. Polyimide-based nanocomposites with ultra-high dielectric breakdown strength: a review and new record. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2025**, 7(21), 9729–9742.
- 26 Li, H.; Ai, D.; Ren, L. L.; Yao, B.; Han, Z. B.; Shen, Z. H.; Wang, J. J.; Chen, L. Q.; Wang, Q. Scalable polymer nanocomposites with record high-temperature capacitive performance enabled by rationally designed nanostructured inorganic fillers. *Adv. Mater.*, **2019**,

- 31(23), 1900875.
- 27 Song, J. H.; Qin, H. M.; Qin, S. Y.; Liu, M.; Zhang, S. X.; Chen, J. Y.; Zhang, Y.; Wang, S.; Li, Q.; Dong, L. J.; Xiong, C. X. Alicyclic polyimides with large band gaps exhibit superior high-temperature capacitive energy storage. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(6), 2139–2148.
- 28 Zhang, Z. B.; Wang, D. H.; Litt, W.; Tan, L. S.; Zhu, L. High-temperature and high-energy-density dipolar glass polymers based on sulfonated poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2018**, 57(6), 1528–1531.
- 29 Dang, Z. M.; Yuan, J. K.; Zha, J. W.; Zhou, T.; Li, S. T.; Hu, G. H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. *Prog. Mater. Sci.*, **2012**, 57(4), 660–723.
- 30 Liu, Y.; Xu, L.; Liu, B. J.; Zhang, M. Y. Shell structure control of monodisperse polystyrene-silver composite microspheres and synthesis of epoxy resin-based anisotropic conductive adhesives. *Polym. Adv. Technol.*, **2023**, 34(4), 1405–1419.
- 31 Liu, T. T.; Liu, A. L.; Liu, B. J.; Zhang, M. Y. Mussel-inspired surface chemistry constructed monodispersed core-shell poly(dopamine)-modified PS/Ni metal composite microspheres for the low cost and high reliability. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(15), e56735.
- 32 Ai, D.; Chang, Y.; Liu, H. L.; Wu, C. L.; Zhou, Y.; Han, Y. T.; Yu, H.; Xiao, B.; Cheng, Y. H.; Wu, G. L.; Jia, Z. R. Dielectric nanocomposites with superb high-temperature capacitive performance based on high intrinsic dielectric constant polymer. *Nano Res.*, **2024**, 17(9), 8504–8512.
- 33 Cao, L.; Xi, R.; Zhou, C.; He, G. H.; Yang, F.; Xu, L. N.; Li, H. Polymer capacitor films with nanoscale coatings for dielectric energy storage: a review. *Coatings*, **2024**, 14(9), 1193.
- 34 Zhang, K.; Yin, R. H.; Yang, H. C.; Zhao, J. H.; Liu, J.; Zhou, W. Y. Decoupling control of dielectric permittivity and breakdown strength in GNS/PVDF nanocomposites via introducing insulating MgO interlayer. *Appl. Mater. Today*, **2025**, 46, 102868.
- 35 Wang, Y. Y.; Zhang, B.; Mao, M. M.; Cao, L.; Mohamad, A. A.; Alshoaibi, A. A.; Abdurakhmanov, G.; Lou, X. J.; Wang, D. W.; Song, K. X. Optimization strategies of filler morphology and spatial design in polymer nanocomposites for next-generation energy storage. *J. Adv. Dielect.*, **2025**, 15(3), 2530001.
- 36 Chen, K. J.; Liu, Z. C.; Zheng, W. W.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Zhang, Y. Research progress of intrinsic polymer dielectrics with high permittivity. *IET Nanodielectr.*, **2023**, 6(4), 182–211.
- 37 Zhou, W. Y.; Yao, T.; Yuan, M. X.; Yang, Y. T.; Zheng, J.; Liu, J. Research progress of intrinsic polymer dielectrics with high thermal conductivity. *IET Nanodielectr.*, **2023**, 6(4), 165–181.
- 38 Wei, J. J.; Zhu, L. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 106, 101254.
- 39 Zhang, M. R.; Wang, J. Y.; Cheng, Y. P.; Ren, B. C.; Wu, Q. H.; Ma, D.; Gong, H. H.; Gao, D. F.; Zhang, Z. C. Synergistic modulation of free volume and band structure assist the high energy storage performance of polymer dielectrics. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(42), 2506101.
- 40 Chen, Q.; Shen, Y.; Zhang, S. H.; Zhang, Q. M. Polymer-based dielectrics with high energy storage density. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2015**, 45, 433–458.
- 41 Dou, L. Y.; Lin, Y. H.; Nan, C. W. An overview of linear dielectric polymers and their nanocomposites for energy storage. *Molecules*, **2021**, 26(20), 6148.
- 42 Xiong, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Xie, Y. C.; Lu, J. Y.; Zhang, Z. C. How the biaxially stretching mode influence dielectric and energy storage properties of polypropylene films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(11), 50029.
- 43 Li, L.; Cheng, J. S.; Cheng, Y. Y.; Han, T.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Han, Z. B.; Zhao, G. H.; Zhao, Y.; Xiong, C. X.; Dong, L. J.; Wang, Q. Significantly enhancing the dielectric constant and breakdown strength of linear dielectric polymers by utilizing ultralow loadings of nanofillers. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(40), 23028–23036.
- 44 Wu, S.; Li, W. P.; Lin, M. R.; Burlingame, Q.; Chen, Q.; Payzant, A.; Xiao, K.; Zhang, Q. M. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(12), 1734–1738.
- 45 Bonardd, S.; Moreno-Serna, V.; Kortaberria, G.; Diaz, D. D.; Leiva, A.; Saldias, C. Dipolar glass polymers containing polarizable groups as dielectric materials for energy storage applications. a minireview. *Polymers*, **2019**, 11(2), 317.
- 46 Hu, Y. C.; Lee, S. M.; Kim, K. H.; Ahn, H. S.; Kim, J. H.; Jung, J. H. Frequency, temperature, and strain effects on dielectric tunability and energy storage performance of P(VDF-TrFE-CFE) terpolymer. *Sci. Rep.*, **2025**, 15, 35710.
- 47 Ye, F.; Aya, S.; Huang, M. J. Recent progress and trends in developing polymer ferroelectrics. *Prog. Polym. Sci.*, **2025**, 170, 102028.
- 48 Laudari, A.; Barron, J.; Pickett, A.; Guha, S. Tuning charge transport in PVDF-based organic ferroelectric transistors: status and outlook. *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces*, **2020**, 12(24), 26757–26775.
- 49 Zhu, Y. F.; Zhang, Z. B.; Litt, M. H.; Zhu, L. High dielectric constant sulfonyl-containing dipolar glass polymers with enhanced orientational polarization. *Macromolecules*, **2018**, 51(16), 6257–6266.
- 50 Wang, D. H.; Riley, J. K.; Fillery, S. P.; Durstock, M. F.; Vaia, R. A.; Tan, L. S. Synthesis and characterization of unsymmetrical benzonitrile-containing polyimides: viscosity-lowering effect and dielectric properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51(23), 4998–5011.
- 51 Wojnarowska, Z.; Paluch, M. Dielectric and mechanical signature of anti-parallel ordering in simple van der Waals glass-formers. *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126(40), 17353–17358.
- 52 Li, X. X.; Wongwirat, T.; Li, L.; Xi, Y.; Wei, J. J.; Zhu, L. Dipole glass polymer with high dielectric constant based on side chain functionalized poly(ether ether ketone). *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(5), 2965–2972.
- 53 Li, Q. Z.; Tan, S. B.; Gong, H. H.; Lu, J. Y.; Zhang, W. J.; Zhang, X.; Zhang, Z. C. Influence of dipole and intermolecular interaction on the tuning dielectric and energy storage properties of polystyrene-based polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(6), 3856–3865.
- 54 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed. Burlington, MA: Academic Press, **2011**.
- 55 Kubyskhin, V. Polarity effects in 4-fluoro- and 4-(trifluoromethyl) prolines. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1837–1852.
- 56 Pan, Z. Z.; Pan, Y. P.; Li, L.; Xu, X. W.; Dong, J. F.; Jin, F.; Sun, L.; Niu, Y. J.; Xu, C.; Wang, H. High energy density and superior charge/discharge efficiency polymer dielectrics enabled by rationally designed dipolar polarization. *J. Materiomics*, **2023**, 9(3), 601–608.
- 57 Li, Q. Z.; Liu, J. J.; Zhang, X.; Tan, S. B.; Lu, J. Y.; Zhang, Z. C. Tuning the dielectric and energy storage properties of polystyrene-based polymer dielectric by manipulating dipoles and their polarizing behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21(28), 15712–15724.
- 58 Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.*, **1991**, 91(2), 165–195.
- 59 Cheng, Y. P.; Gong, H. H.; Zhang, M. R.; Ji, Q. L.; Zhang, G. X.; Zhang, X.; Zhang, Z. C. Overcoming energy storage-loss trade-offs in polymer dielectrics through the synergistic tuning of electronic effects in π -conjugated polystyrenes. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(11), 2415738.
- 60 Mikaeeli, A.; Korte, D.; Rerek, T.; Chomicki, D.; Gündüz, B.; Derkowska-Zielinska, B.; Wieck, A. D.; Krupka, O.; Pawlak, M. Influence of the dipole moment on the increase in the thermal conductivity of thin films functionalized with azo dye. *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128(37), 15558–15565.
- 61 Miao, T. F.; Liu, M.; He, Z. X.; Zhang, G.; Xue, X. Q.; Zhang, W. Donor-acceptor engineering enables kinetic control of chirality transfer in side chain polymers. *Angew. Chem.*, **2026**, 138(12), e21913.
- 62 Debye, P.; Bueche, F. Electric moments of polar polymers in relation to their structure. *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19(5), 589–594.
- 63 Duan, Y. N.; Wongwirat, T.; Ju, T. X.; Zhang, S. H.; Wei, J. J.; Zhu, L. High-temperature resistant polyetherimides containing a twisted spirane structure for capacitive energy storage. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(37), 20021–20030.
- 64 Lin, D. Q.; Zhang, W. H.; Yin, H.; Hu, H. X.; Li, Y.; Zhang, H.; Wang, L.; Xie, X. M.; Hu, H. K.; Yan, Y. X.; Ling, H. F.; Liu, J. A.; Qian, Y.; Tang, L.; Wang, Y. X.; Dong, C. Y.; Xie, L. H.; Zhang, H.; Wang, S. S.; Wei, Y.; Guo, X. F.; Lu, D.; Huang, W. Cross-scale synthesis of organic high-k semiconductors based on spiro-gridized nanopolymers. *Research*, **2022**, 2022, 9820585.
- 65 Ran, Z. Y.; Wang, R.; Fu, J.; Yang, M. C.; Li, M. X.; Hu, J.; He, J. L.; Li, Q. Spiral-structured dielectric polymers exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at high temperatures. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(46), 2303849.
- 66 Yu, S. Q.; Zhou, J. L.; Xu, A.; Lao, J. J.; Luo, H.; Chen, S. The scalable and high performance polyimide dielectrics containing alicyclic structures for high-temperature capacitive energy storage. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 469, 143803.
- 67 Zhou, J. L.; Xu, A.; Tan, H.; Zhong, H.; Deng, L. W.; Luo, H.; Chen, S. Significantly improve capacitive properties of alicyclic polyimide dielectrics at high temperatures via hard/soft segment engineering. *J. Energy Storage*, **2025**, 105, 114789.
- 68 Huang, W. J.; Wan, B. Q.; Yang, X.; Cheng, M.; Zhang, Y. Y.; Li, Y. C.; Wu, C.; Dang, Z. M.; Zha, J. W. Alicyclic polyimide with multiple breakdown self-healing based on gas-condensation phase validation for high temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(52), 2410927.
- 69 Zou, B. Y.; Zhao, S.; Zhao, Y.; He, B. X.; Zhang, M. F.; Ye, F.; Peng, W. F.; Zhou, L.; Wang, R.; Bao, F.; Shen, Y.; Huang, M. J.; Nan, C. W. Design of intrinsic polyimides via a restricted dihedral-rotation structural strategy for

- superior high-temperature capacitive applications. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(28), e20134.
- 70 Peng, H. Q.; Zhu, W. P.; Guo, W. J.; Li, Q. Y.; Ma, S. X.; Bucher, C.; Liu, B.; Ji, X. F.; Huang, F. H.; Sessler, J. L. Supramolecular polymers: recent advances based on the types of underlying interactions. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 137, 101635.
- 71 Tang, Y. D.; Xu, W. H.; Yao, H. Y.; Qin, H.; Jiang, Z. H.; Zhang, Y. H. Constructing novel high dielectric constant polyimides containing dipolar pendant groups with enhanced orientational polarization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(8), 2300699.
- 72 Cheng, Y. P.; Ji, Q. L.; Zhu, B. F.; Zhang, X.; Gong, H. H.; Zhang, Z. C. Manipulating fluorine induced bulky dipoles and their strong interaction to achieve high efficiency electric energy storage performance in polymer dielectrics. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 476, 146738.
- 73 Kamran, M.; Davidson, M. G.; Tsanakis, V.; van Berkel, S.; de Vos, S. Structure-property insights of semi-aromatic polyamides based on renewable furanic monomer and aliphatic diamines. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 178, 111496.
- 74 Li, Z. Z.; Treich, G. M.; Tefferi, M.; Wu, C.; Nasreen, S.; Scheirey, S. K.; Ramprasad, R.; Sotzing, G. A.; Cao, Y. High energy density and high efficiency all-organic polymers with enhanced dipolar polarization. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(25), 15026–15030.
- 75 Qin, H. M.; Liu, M.; Qin, S. Y.; Zhang, S. X.; Zhou, X. N.; Li, C. J.; Wei, Y. H.; Chen, D.; Fan, R.; Wang, S.; Yang, Q. L.; Xiong, C. X.; Wang, Q. Stereoisomerically enhanced polynorbornene-imide dielectric energy storage performance. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 483, 149244.
- 76 Deshmukh, A. A.; Wu, C.; Yassin, O.; Chen, L. H.; Shukla, S.; Zhou, J. R.; Khomane, A. R.; Gurnani, R.; Lei, T.; Liang, X. D.; Ramprasad, R.; Cao, Y.; Sotzing, G. Effect of fluorine in redesigning energy-storage properties of high-temperature dielectric polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(40), 46840–46848.
- 77 Ren, W. B.; Yang, M. Z.; Guo, M. F.; Zhou, L.; Pan, J. Y.; Xiao, Y.; Xu, E. X.; Nan, C. W.; Shen, Y. Metallized stacked polymer film capacitors for high-temperature capacitive energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 65, 103095.
- 78 Chen, J.; Zhou, Y.; Huang, X. Y.; Yu, C. Y.; Han, D. L.; Wang, A.; Zhu, Y. K.; Shi, K. M.; Kang, Q.; Li, P. L.; Jiang, P. K.; Qian, X. S.; Bao, H.; Li, S. T.; Wu, G. N.; Zhu, X. Y.; Wang, Q. Ladderphane copolymers for high-temperature capacitive energy storage. *Nature*, **2023**, 615(7950), 62–66.
- 79 Panyukov, S. Theory of flexible polymer networks: elasticity and heterogeneities. *Polymers*, **2020**, 12(4), 767.
- 80 Sun, H.; Kabb, C. P.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S. Architecture-transformable polymers: reshaping the future of stimuli-responsive polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 89, 61–75.
- 81 Wu, F.; Zhou, X. P.; Yu, X. H. Synthesis and characterization of novel star-branched polyimides derived from 2, 2-bis [4-(2, 4-diaminophenoxy)phenyl] hexafluoropropane. *RSC Adv.*, **2017**, 7(57), 35786–35794.
- 82 Zhang, P. T.; Guo, Y.; Jiang, Z. L.; Li, P. Z.; Song, X. W.; Yuan, S. L.; Zhuang, Q. X.; Zuo, P. Y. Correlating the dielectric properties with chain packing density of polar functionalities in hyperbranched polyimides. *Sci. China Mater.*, **2026**, 69(7), 4140–4150.
- 83 Chen, J.; Wu, C.; Deng, J. Y.; Zhou, Y.; Liu, F.; Shi, K. M.; Jiang, P. K.; Huang, X. Y. Linear dielectric polymers with ferroelectric-like crystals for high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(19), 2417072.
- 84 Pan, Z. Z.; Li, L.; Jin, F.; Dong, J. F.; Niu, Y. J.; Sun, L.; Tan, L.; Liu, Y. Q.; Wang, Q.; Wang, H. Dipole orientation engineering in crosslinking polymer blends for high-temperature energy storage applications. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(40), 2405730.
- 85 Liang, H. Y.; Wu, Z. Q.; Huang, B. Y.; Shi, Y. X.; Liu, Y. J.; Wang, Z. K.; Lei, X. F.; Chen, Y. H. Side-chain sulfonated polyimide films with intrinsic high dielectric constant and breakdown strength for efficient energy storage. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2026**, 65(7), 3895–3907.
- 86 Bonardd, S.; Alegría, Á.; Maiz, J.; Díaz, D. D. Combining linear and cyclic sulfones as a strategy for elaborating more efficient high-dielectric polymer materials: a second case of dipolar glass copolymers. *Mater. Today Chem.*, **2024**, 40, 102268.
- 87 Xu, H. R.; He, G. H.; Chen, S.; Chen, S. N.; Qiao, R.; Luo, H.; Zhang, D. All-organic polymer dielectrics containing sulfonyl dipolar groups and π - π stacking interaction in side-chain architectures. *Macromolecules*, **2021**, 54(17), 8195–8206.
- 88 Li, J. L.; Wang, S. J.; Zhu, Y. J.; Luo, Z.; Zhang, Y. R.; Shao, Q.; Quan, H.; Wang, M. T.; Hu, S. X.; Yang, M. C.; Fu, J.; Wang, R.; Hu, J.; Yuan, H.; He, J. L.; Li, Q. Biaxially oriented films of grafted-polypropylene with giant energy density and high efficiency at 125 °C. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(20), 10659–10668.
- 89 Wang, M.; Lu, H. W.; Meng, J. Y.; Fu, W. N.; Zhang, J. Q.; Liu, X. Y.; Su, W. T.; Tian, T.; Wang, Y. S.; Qin, J. Q. Research progress on crosslinked polymer-based

- dielectrics for thin film capacitors. *Polym. Bull.*, **2024**, 81(15), 13901–13940.
- 90 Liu, L. P.; Yun, H. C.; Xiong, J.; Wang, J. T.; Zhang, Z. C. Enhanced energy storage properties of all-polymer dielectrics by cross-linking. *React. Funct. Polym.*, **2023**, 192, 105699.
- 91 Fan, K.; Li, X.; Li, X.; Dai, Y.; Luo, L. B.; Zhang, D. J.; Zhong, S. L.; Dang, Z. M.; Liu, X. Y. Synthesis of crystalline polyamide for synergistically strengthening anticorrelated mechanical property and high-temperature capacitive energy storage. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 9999.
- 92 Yang, Y. H.; Xing, Z. X.; Xie, Z. Y.; Wang, X. P. Polymer adsorbed layer promotes dipole ordering in gate dielectrics for organic field-effect transistors. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(31), 17271–17279.