

# 聚偏二氟乙烯(PVDF)多晶型特征的研究进展

陈雨晴<sup>1</sup>, 周峻<sup>1</sup>, 吴锴<sup>1</sup>, 李永飞<sup>1</sup>, 贾贝贝<sup>1</sup>, 王洋<sup>2</sup>, 朱庆东<sup>3</sup>

(1. 西安交通大学 电气工程学院 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

2. 西安工程大学 电子信息学院, 陕西 西安 710048;

3. 国网山东省电力公司电力科学研究院, 山东 济南 250003)

**摘要:**聚偏二氟乙烯(PVDF)因具有出色的介电、压电和铁电特性而被广泛应用于储能、传感器和能量收集等领域。PVDF具有多种结晶相,不同晶型对应于不同的分子构象和物理特性。目前,关于在特定条件下何种PVDF晶相占主导、各结晶相对应的形态特征以及对PVDF物理性能的影响等关键问题尚有争议。本文评述了PVDF的3种主要晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ )结构特征和目前主流的表征方法,分析了准确建立PVDF多晶型“构-效”关系的难点和潜在途径,并对影响PVDF多晶型形成的因素及转化规律进行了综述。

**关键词:** PVDF; 晶型结构; 晶型表征; 晶型转换

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2022)04-0001-12

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.04.001

## Research Progress in Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Polycrystalline Characteristics

CHEN Yuqing<sup>1</sup>, ZHOU Jun<sup>1</sup>, WU Kai<sup>1</sup>, LI Yongfei<sup>1</sup>, JIA Beibei<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>2</sup>, ZHU Qingdong<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Electronics and Information,

Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 3. Electric Power Research Institute of

State Grid Shandong Electric Power Company, Jinan 25003, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) is widely used in the fields of energy storage, sensors, and energy collection due to its excellent dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties. PVDF has a variety of crystalline phases, which correspond to different molecular conformations and physical properties. At present, there are still controversies about which PVDF crystal phases dominate under certain conditions, the corresponding morphological characteristics of each crystal phase, and the influence on the physical properties of PVDF. This article reviewed the structural characteristics of the three main crystal forms ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ ) of PVDF and the current mainstream characterization methods, and analyzed the difficulties and potential ways to accurately establish the "structure-activity" relationship of PVDF polymorphs. The factors affecting the formation of PVDF polymorphs and the transformation rules were also reviewed.

**Key words:** PVDF; crystal structure; crystal form characterization; crystal form conversion

## 0 引言

半结晶聚合物聚偏二氟乙烯(PVDF)具有独特的压电、铁电和热电性能,因其低廉的价格、较高的

柔韧性、良好的生物相容性、出色的抗老化性和化学稳定性等,被广泛应用于电子电气、生物医学、石油化工等诸多领域<sup>[1-3]</sup>。PVDF的优异性能与其结晶度、晶型结构和取向密切相关,在很大程度上取决于加工条件<sup>[4-9]</sup>。PVDF表现出复杂的多晶型特征,现已报道的晶型结构共有5种,分别为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 和 $\epsilon$ <sup>[10]</sup>,其中主要的晶型结构为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。不同晶型的PVDF表现出不同的性能,研究不同晶型结构及其

收稿日期:2021-05-26 修回日期:2021-07-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0903803)

作者简介:陈雨晴(1998-),女(汉族),四川绵竹人,硕士生,主要从事复合电介质界面特性的研究;通信作者:周峻(1985-),男(汉族),甘肃陇南人,副教授,主要从事绝缘材料微纳尺度性能的研究。

转化对PVDF性能的影响机制尤为重要。

与非极性 $\alpha$ 相相比,PVDF仅在极性 $\beta$ 相和 $\gamma$ 相中表现出压电特性,且 $\beta$ 相通常表现出更好的压电、铁电和热电性能<sup>[11]</sup>。然而,PVDF晶体最常见的形态是非极性 $\alpha$ 相,因为 $\alpha$ 相在热力学性能上比其他相更稳定。因此,在实际制备过程中相对容易获得以 $\alpha$ 相为主的PVDF膜<sup>[12]</sup>。如何调控PVDF的 $\beta$ 相及其结晶取向是开发高性能压电、铁电PVDF材料的关键。虽然研究人员针对PVDF的制备工艺与结晶相生成之间的关系进行了大量研究,但仍有诸多关键性问题存在争议。例如,不同研究人员实验表征得到的PVDF形貌与晶型的对应关系<sup>[13-14]</sup>、溶液结晶时特定温度下何种PVDF晶相占主导<sup>[15-16]</sup>等问题相互矛盾,理清这些问题对于了解PVDF结构、进一步改善PVDF性能至关重要。

## 1 PVDF的多晶型结构

PVDF常见的晶型结构主要有3种: $\alpha$ 晶型(晶型II)、 $\beta$ 晶型(晶型I)和 $\gamma$ 晶型(晶型III)<sup>[17]</sup>,如图1所示。从图1可以看出,不同晶型的PVDF晶格类型、晶胞参数和分子链构型均不同,导致其物理化学性能和应用也不同<sup>[18]</sup>。根据文献[19-24]报道的研究结果,总结出PVDF不同晶型的结构与性能参数如表1所示。

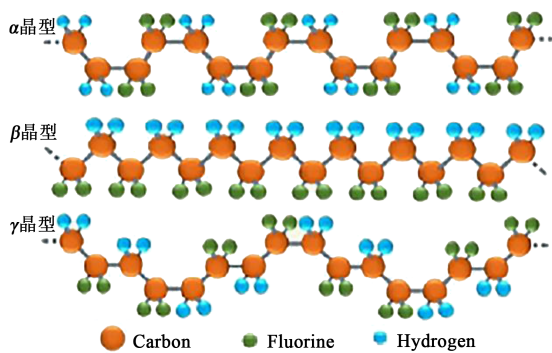


图1 PVDF结晶相分子链构型图

Fig.1 Molecular chain configuration diagram of PVDF crystal phase

### 1.1 $\alpha$ 晶型

$\alpha$ 相分子链构型为TGTG'(T为trans,反式,G为gauche,旁式)螺旋结构。如图1所示,分子链上两分子的偶极矩取向方向相反,晶胞的净偶极矩为零,是一种非极性晶型<sup>[25]</sup>。 $\alpha$ 相是一种在室温和常压下热力学稳定的晶型结构<sup>[26]</sup>。

表1 PVDF主要晶型的结构与性能参数

Tab.1 Structure and performance parameters of the main crystalline forms of PVDF

晶型	晶系	晶胞参数	分子链构型	极性
$\alpha$	单斜	$a=4.96\text{\AA}$ $b=9.64\text{\AA}$ $c=4.62\text{\AA}$ $\beta\text{-angle}=90^\circ$	TGTG'	非极性
$\beta$	正交	$a=8.58\text{\AA}$ $b=4.91\text{\AA}$ $c=2.56\text{\AA}$	TTTT	强极性
Unoriented- $\gamma$	单斜	$a=8.66\text{\AA}$ $b=4.93\text{\AA}$ $c=2.58\text{\AA}$ $\beta\text{-angle}=97^\circ$	TTTGTTTG'	弱极性
Oriented- $\gamma$	正交	$a=4.97\text{\AA}$ $b=9.66\text{\AA}$ $c=9.18\text{\AA}$ $\beta\text{-angle}=92.9^\circ$	TTTGTTTG'	弱极性

### 1.2 $\beta$ 晶型

$\beta$ 相分子链构型为TTTT平面锯齿形结构。如图1所示,晶胞是由两个平行排列的全反式链(T)构成,分子链上两分子的偶极矩取向方向相同,且H与F形成的偶极矩垂直于分子链<sup>[27]</sup>。 $\beta$ 相分子链的特殊结构和排列方式使其表现出良好的压电和铁电性能<sup>[28]</sup>。

### 1.3 $\gamma$ 晶型

G CORTILI等<sup>[29]</sup>以二甲基亚砜(DMSO)作为PVDF的溶剂,首次发现了 $\gamma$ 晶型。针对 $\gamma$ 相PVDF晶体结构存在争议,通过不同方法制备的 $\gamma$ 相晶胞参数略有不同。R HASEGAWA等<sup>[22]</sup>研究非取向的PVDF时,发现 $\gamma$ 相分子链构型为TTTGTTTG',其链构型与 $\beta$ 相几乎一致,如图1所示。虽然 $\gamma$ 相也显示出一定的极性,但其极性比 $\beta$ 相弱<sup>[20]</sup>。S WEINHOLD等<sup>[30]</sup>从溶液中制备得到取向为 $\gamma$ 相的PVDF,发现其晶胞参数 $a$ 、 $b$ 值与 $\alpha$ 相相近, $c$ 值约为 $\alpha$ 相的两倍。此处呈现的 $\gamma$ 相晶体结构也为热诱导 $\alpha$ 相到 $\gamma$ 相的转变提供了线索。将熔融结晶的 $\alpha$ 相球晶退火至接近其熔融温度会发生从 $\alpha$ 相到 $\gamma$ 相的固态转变,但不会发生从 $\beta$ 相到 $\gamma$ 相的固态转变<sup>[31]</sup>。如果将 $\gamma$ 相视为对 $\beta$ 相的微小变化<sup>[22]</sup>,则很难解释这种现象。S WEINHOLD等<sup>[30]</sup>所述的 $\gamma$ 相和 $\alpha$ 相的链堆积方式非常相似,因此 $\alpha$ 相到 $\gamma$ 相的固态转变似乎合

理。Jr R GREGORIO<sup>[32]</sup>通过实验研究了上述 $\gamma$ 相的两种类型,一种是高温结晶时在熔体中直接成核生成的 $\gamma$ 相,另一种是通过 $\alpha$ 相固转变得到的 $\gamma'$ 相(熔点比 $\gamma$ 相高10℃左右),结果表明 $\gamma$ 相形成的球晶形状与 $\alpha$ 相的相似,只是球晶尺寸较小、双折射现象较弱。

## 2 PVDF 晶型分析表征方法

### 2.1 差示扫描量热法(DSC)

PVDF 各晶型不同的熔点反映为升温熔融曲线上不同的熔融峰。DSC 测试结果表明, $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的熔点为169~173℃,较难区分; $\gamma$ 相的熔点为180~183℃,能够明显与前两者进行区分<sup>[33]</sup>。样品缺陷、晶体完善程度等都会对熔点造成影响,因此不能仅根据熔点来判断晶型。

### 2.2 光谱分析

#### 2.2.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

CAI X M 等<sup>[34]</sup>总结了PVDF不同晶型在波数为400~1 500  $\text{cm}^{-1}$ 内的FTIR 专属特征吸收峰,如表2所示。波数为837~841  $\text{cm}^{-1}$ 和508~512  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰,在 $\beta$ 和 $\gamma$ 两相中都有出现,表2中不再列举。可以通过检查 $\alpha$ 相614  $\text{cm}^{-1}$ 和763  $\text{cm}^{-1}$ 左右的波数, $\beta$ 相1 275  $\text{cm}^{-1}$ 和 $\gamma$ 相1 234  $\text{cm}^{-1}$ 左右的波数来区分这3种晶型。由于实验的不确定性,波数可能出现偏移(通常在2  $\text{cm}^{-1}$ 内)。

表2 PVDF不同晶型的FTIR 专属特征吸收峰

Tab.2 FTIR exclusive characteristic absorption peaks of different crystal forms of PVDF

晶相	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
波数/ $\text{cm}^{-1}$	410, 489		
	532, 614	445	431, 482
	763, 795	473	776 <sup>a</sup> , 811
	854, 975	1 275	833 <sup>a</sup> , 1 234
	1 149, 1 209	1 431	1 429
	1 383, 1 423		

注:a:776  $\text{cm}^{-1}$ 和833  $\text{cm}^{-1}$ 的波数只在高温结晶的 $\gamma$ 相中出现<sup>[32,35]</sup>,在其他样品中很少观察到。

#### 2.2.2 拉曼光谱(Raman)

相比于红外光谱,拉曼光谱能提供更多聚合物共轭结构和链骨架的信息<sup>[36]</sup>。有些峰在红外光谱中没有出现而在拉曼光谱中出现,如D SENGUPTA 等<sup>[37]</sup>在拉曼光谱中观察到了FTIR 中没有出现的对应于 $\alpha$ 相的796  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰。

### 2.3 广角X射线衍射(WAXD)

表3~5归纳了PVDF晶体的主要衍射峰,发现

表3 PVDF  $\alpha$ 晶型的衍射晶面和相应的 $2\theta$ 衍射峰

Tab.3 The diffraction crystal planes of  $\alpha$  crystal forms for PVDF and the corresponding  $2\theta$  diffraction peaks

晶面	$2\theta$ 计算值/ $^\circ$ <sup>a</sup>	$2\theta$ 实际值/ $^\circ$
(100)	17.88	17.4 <sup>[40]</sup>
		17.5 <sup>[42]</sup>
		17.66 <sup>[32-33]</sup>
		17.7 <sup>[45]</sup>
		17.8 <sup>[46]</sup>
		17.94 <sup>[39]</sup>
(020)	18.41	18.1 <sup>[44]</sup>
		18.2 <sup>[40-42]</sup>
		18.3 <sup>[32-33,43]</sup>
		18.4 <sup>[34,45-46]</sup>
		18.38 <sup>[38]</sup>
(110)	20.14	18.5 <sup>[41]</sup>
		18.8 <sup>[44]b</sup>
		19.7 <sup>[42]</sup>
		19.9 <sup>[32-33,43]</sup>
		20.0 <sup>[34,40]</sup>
(201)/(310)	—	20.04 <sup>[38]</sup>
		20.1 <sup>[46]</sup>
		26.2 <sup>[40]</sup>
		26.3 <sup>[42]</sup>
		19.9 <sup>[45]c</sup>
(021)	26.69	20.2 <sup>[39]d</sup>
		26.5 <sup>[43]</sup>
		26.56 <sup>[32-33]</sup>
		26.6 <sup>[34]</sup>
		26.78 <sup>[38]</sup>
(111)	27.97	27.8 <sup>[45]</sup>
		27.92 <sup>[39]</sup>
(130)	—	33.2 <sup>[34]</sup>
(200)	36.22	35.7 <sup>[45]</sup>
		35.9 <sup>[34]</sup>
		36.12 <sup>[39]</sup>
(002)	38.99	38.8 <sup>[34]</sup>
		39 <sup>[39,45]</sup>
(022)	43.51	57.4 <sup>[45]</sup>

注:a: $2\theta$ 计算值为从布拉格方程( $n\lambda=2d\sin\theta$ )计算的最大衍射广角,其中 $\lambda$ 为入射X光光束的波长,假设为0.15 418 nm,此处采用Oriented- $\gamma$ 相的晶胞参数<sup>[24]</sup>;b:(110)的 $2\theta$ 计算值为20.14°, (020)的计算值为18.41°, 18.8°值更接近(020);c:(021)的 $2\theta$ 计算值为26.69°, 19.9°明显差距太大;d:(021)的 $2\theta$ 计算值为26.69°, 20.2°明显差距太大。

表4 PVDF  $\beta$ 晶型的衍射晶面和相应的 $2\theta$ 衍射峰Tab.4 The diffraction crystal planes of  $\beta$  crystal forms for PVDF and the corresponding  $2\theta$  diffraction peaks

晶面	$2\theta$ 计算值/(°) <sup>a</sup>	$2\theta$ 实际值/(°)
(200)	20.70	20.7 <sup>[39,45]</sup> 20.8 <sup>[46]</sup>
(110)	20.85	20.8 <sup>[39,45]</sup> 20.0 <sup>[40]</sup>
(200)/(110)	20.70	20.26 <sup>[32-33]</sup>
	20.85	~ 20.3 <sup>[42]</sup>
		20.6 <sup>[34]</sup> 20.9 <sup>[46]</sup>
(001)	35.05	35.6 <sup>[44]</sup>
(310)/(020)	36.37	37 <sup>[44]</sup>
	36.53	
(020)/(101)	36.53	36.6 <sup>[39,45]</sup>
	36.68	
(221)	56.08	56.1 <sup>[45]</sup>
		56.9 <sup>[39]</sup>

注:a: $2\theta$ 计算值为从布拉格方程( $n\lambda=2d\sin\theta$ )计算的最大衍射广角,其中 $\lambda$ 为入射X光光束的波长,假设为0.15 418 nm,此处采用Oriented- $\gamma$ 相的晶胞参数<sup>[24]</sup>。

部分文献中PVDF衍射晶面和相应的 $2\theta$ 衍射峰的对应关系存在较大差异。由于 $\alpha$ 晶型和 $\gamma$ 晶型的晶胞参数相似,根据布拉格方程在相同的晶面发生衍射时,如(020)和(110)晶面,相应的衍射峰很接近,区分很困难。因此,当PVDF中有多晶型存在时,很难通过X射线衍射峰来区分。不同晶体结构虽然有相似的衍射峰,但每一相都有可以被区分的独特衍射峰。

#### 2.4 偏光显微镜(POM)

通过POM可以观察到PVDF呈黑十字消光的二折射线球晶。图2为PVDF的POM图<sup>[47]</sup>,从图2(a)可以看到高双折射致密的大球晶 $\alpha$ 相和弱双折射的小球晶 $\gamma$ 相。从图2(b)可以看出,将样品在165°C下退火后并没有明显改变形态,但在 $\gamma$ 相球晶的边界(箭头)和 $\alpha$ 相球晶的内部(椭圆)显示出一些双折射的变化。 $\alpha$ 相球晶的弱双折射表明部分 $\alpha$ 相球晶已经转变为双折射更弱的 $\gamma$ 相。

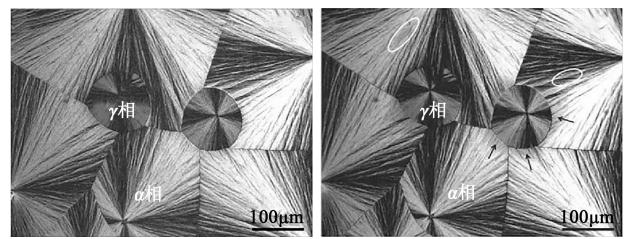
#### 2.5 扫描电子显微镜(SEM)

通过SEM观察到的PVDF形貌与PVDF晶型的对应关系出现了一定的争议。Jr R GREGORIO等<sup>[6]</sup>观察到100°C溶液结晶的PVDF薄膜在球晶之间出现放射状薄片,如图3所示。研究者认为这些

表5 PVDF  $\gamma$ 晶型的衍射晶面和相应的 $2\theta$ 衍射峰Tab.5 The diffraction crystal planes of  $\gamma$  crystal forms for PVDF and the corresponding  $2\theta$  diffraction peaks

晶面	$2\theta$ 计算值/(°) <sup>a</sup>	$2\theta$ 实际值/(°)
(020)	18.37	18.4 <sup>[46]</sup> 18.5 <sup>[33-34,39,45]</sup>
(002)	19.38	19.2 <sup>[33,45]</sup>
(110)	20.09	20.0 <sup>[46]</sup> 20.04 <sup>[32-33]</sup> 20.1 <sup>[39,45]</sup>
(110)/(201) <sup>b</sup>	20.09	20.2 <sup>[44]</sup>
	37.96	
(110)/(101)	20.09	20.3 <sup>[34]</sup>
	20.75	
(101)	20.75	20.3 <sup>[45]</sup>
(022)	26.77	26.8 <sup>[39,45]</sup>
(200)	36.22	36.0 <sup>[46]</sup>
		36.2 <sup>[45]</sup>
(201)/(041)/(132)	37.96	38.47
		39.17
		39.2 <sup>[46]</sup>
(132)	39.17	39.5 <sup>[46]</sup>
(211)	39.17	38.7 <sup>[39,45]</sup>
		39.0 <sup>[34]</sup>
(004)	39.34	39.3 <sup>[44]</sup>
(140)	41.62	41.7 <sup>[46]</sup>
(212)	43.29	43.2 <sup>[46]</sup>

注:a: $2\theta$ 计算值为从布拉格方程( $n\lambda=2d\sin\theta$ )计算的最大衍射广角,其中 $\lambda$ 为入射X光光束的波长,假设为0.15 418 nm,此处采用Oriented- $\gamma$ 相的晶胞参数<sup>[24]</sup>;b:(201)的 $2\theta$ 计算值为37.96°,与(110)的复合峰值20.2°相比太小,或许考虑为(110)/(101)复合峰。



(a)160°C结晶 15 h (b)将(a)样品于165°C退火 15 h

图2 PVDF的POM图

Fig.2 POM images of PVDF

薄片很可能与 $\alpha$ 相有关,因为FTIR结果显示 $\alpha$ 相从100°C开始形成。

M REMŠKAR等<sup>[14]</sup>在110°C下制备的PVDF-

MoS<sub>2</sub> 纳米复合材料的 SEM 图如图 4 所示,可以看出,MoS<sub>2</sub> 纳米管是形成树枝状  $\alpha$  相结晶的成核中心。

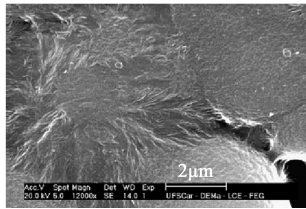


图3 100°C下溶液结晶的PVDF薄膜SEM图  
Fig.3 SEM image of PVDF film crystallized from solution at 100°C

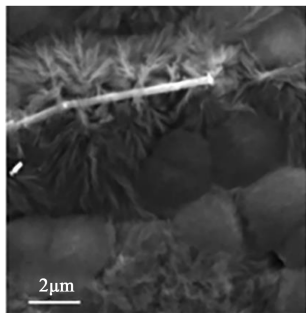
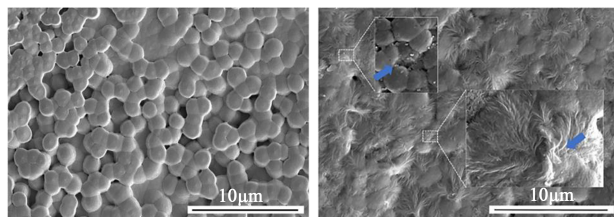


图4 在110°C下制备的PVDF-MoS<sub>2</sub>纳米复合材料的SEM图  
Fig.4 SEM image of the PVDF-MoS<sub>2</sub> nanocomposites prepared at 110°C

WANG A D等<sup>[13]</sup>对于树枝状结晶的对应关系得出了不同的结论。相对于由许多球晶颗粒组成的纯PVDF薄膜(如图5(a)所示),研究者通过辅助电位直接墨水书写工艺制备的PVDF/石墨烯复合薄膜中出现大量薄片状有取向的 $\beta$ 相晶体(如图5(b)所示)。当书写墨水加入质量分数为0.05%的石墨烯时,复合薄膜中 $\beta$ 相含量提高至67.30%,PVDF/石墨烯压电薄膜的灵敏度远高于纯PVDF压电薄膜。

### 2.6 原子力显微镜(AFM)

S BARRAU等<sup>[48]</sup>在添加质量分数为0.7%的碳



(a)纯PVDF薄膜 (b)PVDF/石墨烯薄膜  
图5 纯PVDF薄膜和PVDF/石墨烯薄膜的SEM图

Fig.5 SEM images of pure PVDF film and PVDF/graphene film

纳米管(CNT)的PVDF薄膜中清晰地观察到厚度约为10 nm的 $\alpha$ 相球晶薄片,如图6所示。同时,通过压电力显微镜(PFM)在非极性 $\alpha$ 相区没有测量到铁电信号,而在十字所示不规则区域获得了具有稳定极化状态的相位信号和典型蝴蝶振幅响应的铁电回路,证明该区域为极性 $\gamma$ 相。

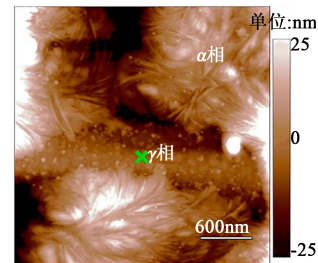
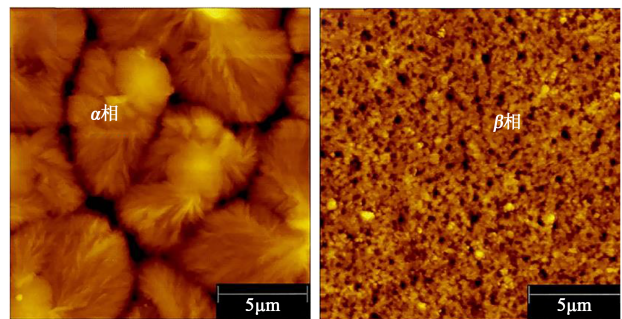


图6 PVDF/CNT薄膜的AFM形貌图

Fig.6 AFM topography image of PVDF/CNT film

T TANSEL<sup>[18]</sup>在旋涂PVDF薄膜的AFM形貌图中观察到120°C退火样品形成 $\alpha$ 球晶区(如图7(a)所示),湿极化样品显示了约为0.3  $\mu\text{m}$ 的随机取向的互连 $\beta$ 相晶粒(如图7(b)所示),并且湿极化样品获得了约为 $(33\pm 2)^\circ\text{C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 的高热电系数,符合形貌观察与FTIR结果。



(a)120°C退火(非极化) (b)120°C退火(湿极化)

图7 旋涂PVDF薄膜的AFM形貌图

Fig.7 AFM topography images of spin-coated PVDF films

从以上研究可以看出,由于PVDF多晶型结构的特点,现有的研究对PVDF不同相的归属存在较大的分歧和争议。一部分学者认为树枝状结晶为具有压电性能的极性 $\beta$ 相,另一部分学者认为树枝状结晶为不具有压电性能的非极性 $\alpha$ 相。

## 3 PVDF多晶型形成的影响因素

### 3.1 溶剂

#### 3.1.1 溶剂类别

PVDF在高极性溶剂中结晶时降低了形成 $\beta$ 相的能量屏障,而在低极性溶剂中总是倾向于结晶形

成交替的 *trans* 和 *gauche* 构象<sup>[49-50]</sup>。对于特定的极性溶剂, PVDF 中  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  相的存在取决于构象异构体的迁移率, 而构象异构体的迁移率主要受热能的影响<sup>[51]</sup>。根据制备温度, 相同的极性溶剂可以产生不同的相。以前的研究认为在任何制备温度下, 以 DMSO 为溶剂总是能得到  $\gamma$  相 PVDF 薄膜<sup>[52-53]</sup>。S SATAPATHY 等<sup>[54]</sup>在制备温度分别为 50°C 和 90°C 时使用 DMSO 溶剂结晶出  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的 PVDF, 这与早期的报道相矛盾。50°C 时 PVDF 溶液黏度高, 热能不足以旋转  $\text{CF}_2$  基团, PVDF 薄膜流延后产生  $\alpha$  相; 90°C 时溶液黏度降低, 热能足以旋转  $\text{CF}_2$  基团, 导致相邻  $\text{CF}_2$  基团通过大规模 *trans-gauche* 构象变化的协同运动产生  $\gamma$  相。

### 3.1.2 溶剂蒸发速率

溶剂蒸发速率对 PVDF 薄膜的粗糙度、结晶相和结晶度至关重要<sup>[55]</sup>。溶剂的蒸发过程中溶液发生相分离, 相分离过程中晶体成核和生长, 说明溶剂蒸发速率决定了高分子从溶液中结晶的速率<sup>[56]</sup>。在成膜过程中, 溶剂的蒸发速率与聚合物的结晶速率成正比。Jr R GREGORIO 等<sup>[16]</sup>分别使用二甲基甲酰胺(DMF)、甲基吡咯烷酮(NMP)和六甲基磷酰胺(HMPA)在 60、80、100、120、140°C 制备 PVDF 膜, 发现无论使用何种溶剂和温度, 低蒸发速率主要产生  $\beta$  相, 高蒸发速率主要产生  $\alpha$  相, 中间速率主要产生这两相的混合物。但 KANG S J<sup>[15]</sup>等研究得出相反的结论, 对 Au 基板上旋涂的 DMF/PVDF 薄膜进行快速热退火 2 h, 发现在 80~150°C 从膜中去除 DMF 蒸汽的速度越快,  $\beta$  相的形成越好。从热力学角度来看, 低成核速率下, 聚合物链以较低势能的分子构象聚集成核, 从而获得热力学稳定的  $\alpha$  相; 高成核速率下, 系统处于较高势能的亚稳态, 聚合物链可以较高势能的分子构象聚集成核, 形成  $\beta$  相或  $\gamma$  相<sup>[57]</sup>。另外, 相转换技术也证实了所形成的结晶相取决于溶剂蒸发速率<sup>[58-59]</sup>。

研究发现, 溶剂的蒸发速率不仅取决于固有特性(如沸点和黏度), 还与外部因素(如温度、压力、相对湿度和溶液浓度等)密切相关<sup>[60-61]</sup>。D L CHINAGLIA 等<sup>[60]</sup>研究发现, PVDF/DMF 溶液的初始蒸发速率受温度的影响比受溶液浓度的影响更大, 且高浓度的溶液蒸发速率更低。付超等<sup>[57]</sup>发现使用较高浓度的溶液(质量分数为 30%)在较低温度(如室温或者 40°C)下可以获得 100% 的极性相(主要为  $\gamma$  相)。

## 3.2 温度

### 3.2.1 溶液结晶法

温度不仅影响溶剂的蒸发速率, 还对溶剂的极性造成一定的影响。低温下溶剂分子极性较强, 与 PVDF 分子间的相互作用较强, 降低了形成  $\beta$  相的势能。因此温度越低, 越易获得极性相<sup>[57]</sup>。Jr R GREGORIO<sup>[32]</sup>以 DMF 作为溶剂, 发现在温度低于 70°C 时只产生  $\beta$  相, 随着温度的升高,  $\alpha$  相开始形成, 并在 110°C 以上占优势。而在  $\alpha$  相熔点附近的温度下结晶, 或在高温下对原始  $\alpha$  相样品进行退火处理, 才能获得  $\gamma$  相。惠迎雪等<sup>[62]</sup>发现  $\beta$  型 PVDF 薄膜可在低温下(60~120°C)经过基片的热诱导得到, 在室温下聚合物几乎不结晶, 而在较高结晶温度下, 主要形成以  $\gamma$  相为主的晶型结构。

### 3.2.2 熔融结晶法

熔融结晶时, 在低于 150~155°C 的温度下只能观察到  $\alpha$  相; 在高于 155°C 的温度下观察到  $\gamma$  相和  $\alpha$  相的混合物<sup>[63]</sup>。由于  $\gamma$  相的生长速度比  $\alpha$  相慢, 因此需要在高温下足够长的结晶时间才能得到主要的或完整的  $\gamma$  相<sup>[64]</sup>。

Jr R GREGORIO<sup>[32]</sup>发现  $\alpha$  相和  $\beta$  相的熔点约为 167°C, 从熔体中直接结晶的  $\gamma$  相熔点约为 179°C, 而由  $\alpha$  相固态相变形成的  $\gamma'$  相熔点约为 188°C。陈业煌等<sup>[65]</sup>发现熔融温度处于平衡熔点(197°C)以上时, 熔融温度对 PVDF 的等温结晶影响较小; 而当熔融温度处于平衡熔点以下时, 随熔融温度的降低, PVDF 球晶数量增多、尺寸变小。因此, 聚合物的结晶历史对结晶具有一定的影响, 在研究聚合物结晶行为时, 熔融温度应该选择在平衡熔点以上。

### 3.2.3 浸没沉淀相转化法

相转换技术中 PVDF 薄膜的多晶型性能强烈依赖于用于沉淀的非溶剂温度。低温时, 溶剂和非溶剂的扩散传质速度较慢, 结晶速度也较慢,  $\beta$  相的形成居多; 温度升高, 加速了溶剂的去除速率, 因此也加快了结晶速度,  $\alpha$  相的形成居多<sup>[16]</sup>。M G BUONOMENNA 等<sup>[58]</sup>观察到, 当质量分数为 12% 的 PVDF/DMF 溶液铺在基材上并浸入凝固浴(水)中时,  $\beta$  相在 25°C 时占优势,  $\alpha$  相在 60°C 时占优势。M HAPONSKA 等<sup>[59]</sup>同样观察到, 在以 NMP 为溶剂, 蒸馏水为非溶剂制备的 PVDF 薄膜中,  $\beta$  相主要存在于 20°C,  $\alpha$  相含量随凝固浴温度的升高而增加。

## 3.3 衬底/基底材料

聚合物的晶体结构、形貌等常常可以通过采用

不同的衬底来改变。V GELFANDBEIN等<sup>[66]</sup>通过溶液浇铸法分别在钢、铝、聚四氟乙烯(PTFE)、铜、金和硅基底上制备PVDF薄膜,发现钢、铝和PTFE基底主要为 $\alpha$ 型结晶,硅基底倾向于 $\beta$ 型结晶,而铜和金基底强烈刺激产生 $\beta$ 型,并有可能以 $\alpha$ 型结晶。胡成龙等<sup>[67]</sup>分别以载玻片、铜片、PTFE为衬底利用滴涂法制备PVDF薄膜,实验表明PVDF在非极性基体PTEF上分子链运动在界面不受限制,更容易结晶;另外,基体作用虽然不会改变PVDF晶体结构,但会不同程度地影响 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的含量。

### 3.4 退火工艺

退火条件决定了PVDF中相的存在以及不同相的转化。S SATAPATHY等<sup>[54]</sup>发现原始 $\gamma$ 相PVDF薄膜在90℃退火5h时出现最大百分比的 $\beta$ 相,在160℃退火5h完全转变为 $\alpha$ 相。M SHARMA等<sup>[5]</sup>将原始PVDF薄膜( $\alpha$ 相和 $\gamma$ 相混合物)在100℃退火3h,在高温退火时加快链迁移率,PVDF偶极子从TGTG'重新定向为TTTT构象,退火样品中出现 $\beta$ 相。退火也能使 $\alpha$ 相转变为 $\gamma'$ 相。WANG H J等<sup>[47]</sup>将160℃等温结晶的PVDF薄膜在165℃维持15h实现 $\alpha$ 相向 $\gamma'$ 相的转变。

退火还可以促进再结晶,提高PVDF的结晶度<sup>[68-69]</sup>。MEN S L等<sup>[70]</sup>发现退火后PVDF薄膜结晶度更高,退火使晶体区域中的薄片增厚、缺陷减少,

为随后的拉伸过程提供更好的晶体结构。延长退火时间,PVDF分子链能够充分进行重排以形成规整的结构,同时提高退火温度也有利于PVDF薄膜的结晶<sup>[67]</sup>。

### 3.5 拉伸和压缩

#### 3.5.1 拉伸

目前最常用于制备PVDF压电薄膜的方法是单向拉伸,它可以将PVDF的 $\alpha$ 相转变为 $\beta$ 相。最广泛的报道是由4~6的拉伸比(初始和最终长度的比率)、70~100℃的温度引起 $\alpha$ 相转变为 $\beta$ 相,在超过120℃的温度下,只有拉伸比 $R \geq 6$ 才会发生 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相的转变<sup>[71]</sup>。

LI L等<sup>[72]</sup>利用光学拉伸应力显微测试仪(OTSMT)研究了拉伸过程中晶界球晶的原位变化,发现机械拉伸破坏了PVDF原始球晶的结构,使分子链在应力场下沿着拉伸方向定向取向,晶格中的分子链从原来的TGTG'构象向TTTT构象转变,从而导致PVDF中 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相变,转变过程如图8所示。拉伸应力使得PVDF晶面间距、晶粒尺寸减小,不仅导致PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变,还会造成部分非晶相向结晶相的转变<sup>[73]</sup>。但当施加外力超过材料屈服点后,拉伸会引入新的缺陷并产生内应力,导致薄膜内部结构的完整性受损<sup>[74]</sup>。

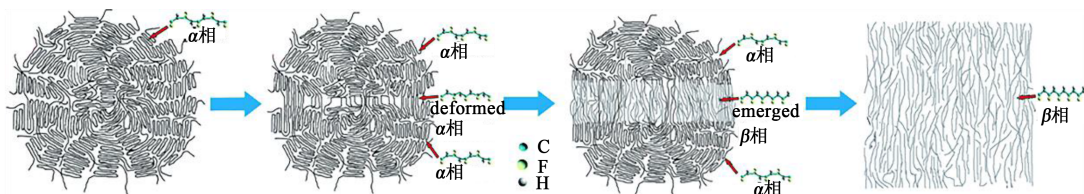


图8 机械拉伸PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of the  $\alpha$ - $\beta$  transition process of mechanically stretched PVDF

学者们已经充分地研究了拉伸参数<sup>[72,74-75]</sup>(如拉伸比、拉伸温度、拉伸速度等)对PVDF薄膜晶相的影响,但是关于拉伸方向的影响研究很少。LU H C等<sup>[76]</sup>将双轴拉伸技术应用于PVDF熔融挤出薄膜,增加了 $\beta$ 相的相对含量、薄膜的结晶度以及介电响应。周波等<sup>[77]</sup>采用相互垂直的横/纵双向拉伸以拉伸比为3.5制备得到同时具有高结晶度、良好压电性能的PVDF薄膜。

另外,PVDF中单轴拉伸也会引起 $\gamma$ 相向 $\beta$ 相转变。R IMAMURA等<sup>[71]</sup>将原始 $\alpha$ 相和 $\gamma$ 相(为主)混合的PVDF薄膜在130℃下以拉伸比为4单轴拉伸,

显示固态的 $\gamma$ 相向 $\beta$ 相转变,而观察到 $\alpha$ 相的取向没有任何改变。

#### 3.5.2 压缩

以往研究表明,结合高温(120℃)与高压(>500 MPa)有利于 $\beta$ 型PVDF的结晶<sup>[46]</sup>。KANG S J等<sup>[78]</sup>发现在一定温度范围内(167~180℃)控制施加在PVDF薄膜上的压力(200~800 kPa),可以将顺电 $\alpha$ 相转变为铁电 $\gamma$ 相。M KANIK等<sup>[79]</sup>使用ab initio计算模拟发现,当沿 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的轴向施加压缩应变时,在0 K和470 K时都清楚地观察到从 $\alpha$ 相到具有较长非极性部分的不完美 $\gamma$ 相的转变,以及从 $\beta$

相到理想 $\gamma$ 相的转变,且引起 $\alpha$ 相向 $\gamma$ 相转变的压缩应变小于 $\beta$ 相向 $\gamma$ 相转变的压缩应变。

### 3.6 极化

V RANJAN 等<sup>[80]</sup>发现 PVDF 直接从 $\alpha$ 相到 $\beta$ 相的转换虽然在热力学上可行,但需要相当大的电场(大约为 800 MV/m)。受早期实验启发<sup>[81]</sup>,假设 PVDF 的 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相是通过旋转变换而相互关联的,V RANJAN 等<sup>[20]</sup>又探索了非极性到极性的相变过程:① $\alpha$ 相的一条链绕其轴线旋转 $180^\circ$ 转化为 $\gamma$ 相;②所有二面角从 $\pm 57^\circ$ 变为 $180^\circ$ ,转变为 $\beta$ 相。因此,PVDF 可以通过从其大量相互关联的结构中选择一个适当的功能结构,表现出对电场的适应性反应。

极化方向在 PVDF 相变中也起着重要的作用。K C SATYANARAYANA 等<sup>[82]</sup>发现高电场下(至少为 $10^4$  MV/m)只有 $x$ 和 $y$ 方向上的极化会生成极性 PVDF 分子链,且 $x$ 方向的极化会生成与 $\beta$ 相更相似的结构。HUANG Y 等<sup>[83]</sup>通过场强为 650 MV/m 的电场对经双轴拉伸制造的原始 PVDF 膜(70%的 $\alpha$ 相和 30%的 $\beta$ 相)进行至少 40 次重复单向极化,成功地将所有 $\alpha$ 相转化为 $\beta$ 相,获得了纯 $\beta$ 相晶体。常用的使用高压电场的方法是静电纺丝法,该方法对于制备亚微米级到纳米级 PVDF 纤维是合适且有效的<sup>[84]</sup>。机械拉伸和电极化同时发生在静电纺丝过程中。LEI T P 等<sup>[85]</sup>通过对比电纺和力纺的方法,发现电纺过程中射流的机械拉伸比电极化在 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变过程中的作用更大。相比之下,弱电场就能实现熔融结晶 PVDF 膜的晶型转换。LU F J 等<sup>[86]</sup>在 PVDF 熔体自然冷却时加一个很弱的电场(0.07 MV/cm)实现了 PVDF 由 $\alpha$ 相转变为 $\beta$ 或 $\gamma$ 相。

### 3.7 共混

由于聚合物链与填料表面之间存在有利的相互作用,共混成为调控 PVDF 晶型的重要手段。研究发现向 PVDF 中掺入金属氧化物(如 ZnO<sup>[87]</sup>)、金属颗粒(如 Ag<sup>[88]</sup>)、压电陶瓷颗粒(如 BaTiO<sub>3</sub><sup>[89]</sup>)、碳基材料(如 CNT<sup>[90]</sup>、石墨烯<sup>[91]</sup>)、聚合物(如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[92]</sup>)、粘土<sup>[93]</sup>等作为 $\beta$ 相结晶核或成核剂,可以促进 $\beta$ 相形成或由 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变。另外也有研究发现 TiO<sub>2</sub><sup>[94]</sup>、CNT<sup>[48]</sup>、RGO<sup>[95]</sup>、粘土<sup>[96]</sup>等的掺入有利于诱导 $\alpha$ 相转变为 $\gamma$ 相。研究发现,某些填料的引入主要诱导极性较弱 $\gamma$ 相的形成,使得 PVDF 的应用范围受到了一定的限制。如邢剑等<sup>[96]</sup>研究发现 Bz-MM 的添加可诱导 $\beta$ 相和 $\gamma$ 相的结晶,尤其强烈诱导 $\gamma$ 相。

另外,离子液体/PVDF 共混技术可诱导 $\beta$ 相形成,有效地提高 PVDF 薄膜性能。离子液体与 PVDF 分子链间较强的电荷库仑力作用促进 $\beta$ 相的形成<sup>[97]</sup>。YI Z 等<sup>[98]</sup>发现离子液体如 [BMIM]BF<sub>4</sub>、[BMIM]PF<sub>6</sub> 和 [MIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 等常用助溶剂诱导产生 $\beta$ 相 PVDF 非常明显。V V KOCHERVINSKII 等<sup>[99]</sup>发现当 PVDF 在有机离子液体存在下结晶时,咪唑环的阳离子与非晶相中聚合物链的氟原子的离子-偶极相互作用导致聚合物发生 $\gamma$ 相向 $\beta$ 相转变,同时观察到聚合物结晶时不对称性减弱,结晶度增加。

## 4 结束语

PVDF 晶型复杂,不同的制备工艺导致不同的晶形结构,不同的晶型结构对应不同的材料性能。PVDF 结晶相的识别至关重要,虽然目前通过多种互补的方法分析表征 PVDF,但精准区分各晶型仍有一定难度,并且现有关于 PVDF 形貌与晶型对应关系的研究大多相互矛盾。矛盾出现的原因可能是受现有测试技术的限制,容易造成 PVDF 晶型类别的混淆,从而导致晶型与形貌及性能对应关系出现矛盾。

由于 $\beta$ 相 PVDF 具有特殊的压电性和热电性,调控 $\beta$ 相的含量和取向一直是 PVDF 研究领域的热点。总结得出, $\beta$ 相可通过低于 $70^\circ\text{C}$ 的溶液结晶、机械拉伸、极化、共混等手段得到。但这些方法均存在一定的缺陷:溶液结晶获得 $\beta$ 相 PVDF 薄膜的效率低、粗糙度大;机械拉伸易破坏薄膜的完整性;极化诱导 $\beta$ 相通常需要相当大的电场;共混诱导极性晶体形成的机理尚不明确等。各制备方法自身缺陷导致高性能 PVDF 膜的制备仍然具有挑战性,工艺组合是提高 PVDF 材料性能的一个重要研究方向。未来需继续探索 PVDF 制备条件、结晶结构与性能间的关系,掌握影响 PVDF 晶型的形成因素及晶型之间的相互转化规律,并通过各种表征手段精准定位其晶型结构,进而优化材料性能、拓展材料应用领域。

## 参考文献:

- [1] WANG A, LIU Z, HU M, et al. Piezoelectric nanofibrous scaffolds as in vivo energy harvesters for modifying fibroblast alignment and proliferation in wound healing[J]. Nano Energy, 2018, 43:63-71.
- [2] CHORSI M T, CURRY E J, CHORSI H T, et al. Piezoelectric biomaterials for sensors and actuators[J]. Advanced Materials, 2019, 31(1):1802084.

- [3] SARKAR L, SINGH S G, VANJARI S. Preparation and optimization of PVDF thin films for miniaturized sensor and actuator applications[J]. Smart Materials and Structures,2021,30(7):075013-075023.
- [4] COZZA E S, MONTICELLI O, MARSANO E, et al. On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties[J]. Polymer International,2013,62(1):41-48.
- [5] SHARMA M, MADRAS G, BOSE S. Process induced electroactive  $\beta$ -polymorph in PVDF: Effect on dielectric and ferroelectric properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2014,16(28):14792-14799.
- [6] TIWARI V, SRIVASTAVA G. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films[J]. Journal of Polymer Research,2014,21(11):1-8.
- [7] MAHATO P K, SEAL A, GARAIN S, et al. Effect of fabrication technique on the crystalline phase and electrical properties of PVDF films[J]. Materials Science-Poland,2015,33(1):157-162.
- [8] CHAPRON D, RAULT F, TALBOURDET A, et al. In-situ Raman monitoring of the poly(vinylidene fluoride) crystalline structure during a melt-spinning process[J]. Journal of Raman Spectroscopy,2021,52(5):1073-1079.
- [9] GUO R, LUO H, ZHOU X, et al. Ultrahigh energy density of poly(vinylidene fluoride) from synergistically improved dielectric constant and withstand voltage by tuning the crystallization behavior [J]. Journal of Materials Chemistry A,2021,9(48):27660-27671.
- [10] LOVINGER A J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase[J]. Macromolecules,1982,15(1):40-44.
- [11] DUTTA B, KAR E, BOSE N, et al. Significant enhancement of the electroactive  $\beta$ -phase of PVDF by incorporating hydrothermally synthesized copper oxide nanoparticles[J]. RSC Advances, 2015,5(127):105422-105434.
- [12] FAKHRI P, MAHMOOD H, JALEH B, et al. Improved electroactive phase content and dielectric properties of flexible PVDF nanocomposite films filled with Au-and Cu-doped graphene oxide hybrid nanofiller[J]. Synthetic Metals,2016,220:653-660.
- [13] WANG A D, CHEN C F, LIAO L C, et al. Enhanced  $\beta$ -phase in direct ink writing PVDF thin films by intercalation of graphene [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,2020,30(28):1497-1502.
- [14] REMŠKAR M, ISKRA I, JELENC J, et al. A novel structure of polyvinylidene fluoride (PVDF) stabilized by MoS<sub>2</sub> nanotubes [J]. Soft Matter,2013,9(36):8647-8653.
- [15] KANG S J, PARK Y J, SUNG J, et al. Spin cast ferroelectric beta poly(vinylidene fluoride) thin films via rapid thermal annealing[J]. Applied Physics Letters,2008,92(1):012921.
- [16] GREGORIO Jr R, BORGES D S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)[J]. Polymer,2008,49(18):4009-4016.
- [17] BENZ M, EULER W B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89(4):1093-1100.
- [18] TANSEL T. High beta-phase processing of polyvinylidene fluoride for pyroelectric applications[J]. Journal of Polymer Research,2020,27(4):1-5.
- [19] BACHMANN M A, LANDO J B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride)[J]. Macromolecules,1981,14(1):40-46.
- [20] RANJAN V, NARDELLI M B, BERNHOLC J. Electric field induced phase transitions in polymers: A novel mechanism for high speed energy storage[J]. Physical Review Letters,2012,108(8):087802.
- [21] LANDO J B, OLF H G, PETERLIN A. Nuclear magnetic resonance and X-ray determination of the structure of poly(vinylidene fluoride) [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry,1966,4(4):941-951.
- [22] HASEGAWA R, TAKAHASHI Y, CHATANI Y, et al. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride) [J]. Polymer Journal,1972,3(5):600-610.
- [23] WEINHOLD S, LITT M H, LANDO J B. The crystal structure of the  $\gamma$  phase of poly(vinylidene fluoride)[J]. Macromolecules, 1980,13(5):1178-1183.
- [24] JURCZUK K, GALESKI A, MACKEY M, et al. Orientation of PVDF  $\alpha$  and  $\gamma$  crystals in nanolayered films[J]. Colloid and Polymer Science,2015,293(4):1289-1297.
- [25] NAKANISHI H, HASEGAWA M, SASADA Y. Four - center type photopolymerization in the crystalline state. V. X-ray crystallographic study of the polymerization of 2,5-distyrylpyrazine [J]. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics,1972, 10(8):1537-1553.
- [26] ERDTMAN E, SATYANARAYANA K C, BOLTON K. Simulation of  $\alpha$ -and  $\beta$ -PVDF melting mechanisms[J]. Polymer,2012,53(14):2919-2926.
- [27] ZHU G D, ZENG Z G, ZHANG L, et al. Piezoelectricity in  $\beta$ -phase PVDF crystals: A molecular simulation study[J]. Computational Materials Science,2009,44(2):224-229.
- [28] DONG W T, XIAO L, HU W, et al. Wearable human - machine interface based on PVDF piezoelectric sensor[J]. Transactions of the Institute of Measurement and Control,2017,39(4):398-403.
- [29] CORTILI G, ZERBI G. Further infra-red data on polyvinylidene fluoride[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy, 1967,23(7):2216-2218.
- [30] WEINHOLD S, LITT M H, LANDO J B. Oriented phase III poly(vinylidene fluoride)[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition,1979,17(9):585-589.
- [31] PREST Jr W M, LUCA D J. The formation of the  $\gamma$  phase from the  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs of polyvinylidene fluoride[J]. Journal of Applied Physics,1978,49(10):5042-5047.
- [32] GREGORIO Jr R. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,100(4):

- 3272-3279.
- [33] MARTINS P, LOPES A C, LANCEROS-MENDEZ S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4):683-706.
- [34] CAI X M, LEI T P, SUN D H, et al. A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR[J]. RSC Advances, 2017, 7(25):15382-15389.
- [35] LI Y, TANG S D, PAN M W, et al. Polymorphic extended-chain and folded-chain crystals in poly(vinylidene fluoride) achieved by combination of high pressure and ion - dipole interaction[J]. Macromolecules, 2015, 48(23):8565-8573.
- [36] ZHANG S C, SHEN J, QIU X P, et al. ESR and vibrational spectroscopy study on poly(vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2):234-238.
- [37] SENGUPTA D, KOTTAPALLI A G P, CHEN D S H, et al. Characterization of single polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber for flow sensing applications[J]. AIP Advances, 2017, 7(10):105205.
- [38] PASCARIU P, COJOCARU C, SAMOILA P, et al. Novel electrospun membranes based on PVDF fibers embedding lanthanide doped ZnO for adsorption and photocatalytic degradation of dye organic pollutants[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 141:111376.
- [39] LOTFIAN S, GIRAUDMAILLET C, YOOSEFINEJAD A, et al. Electrospun piezoelectric polymer nanofiber layers for enabling in situ measurement in high-performance composite laminates[J]. ACS Omega, 2018, 3(8):8891-8902.
- [40] HE L H, SUN J, WANG X X, et al. Facile and effective promotion of  $\beta$  crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) via the incorporation of imidazolium ionic liquids[J]. Polymer International, 2013, 62(4):638-646.
- [41] LIU Y L, LI Y, XU J T, et al. Cooperative effect of electrospinning and nanoclay on formation of polar crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(6):1759-1768.
- [42] PATRO T U, MHALGI M V, KHAKHAR D V, et al. Studies on poly(vinylidene fluoride) - clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers[J]. Polymer, 2008, 49(16):3486-3499.
- [43] OKADA D, KANEKO H, KATO K, et al. Colloidal crystallization and ionic liquid induced partial  $\beta$ -phase transformation of poly(vinylidene fluoride) nanoparticles[J]. Macromolecules, 2015, 48(8):2570-2575.
- [44] ABBAS R R, RAMMO N N, AL-AJAJ E A. Structure and piezoelectricity in blends of PVDF films[J]. Journal of Kerbala University, 2008, 6(4):201-208.
- [45] ESTERLY D M, LOVE B J. Phase transformation to  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) by milling[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(1):91-97.
- [46] HATTORI T, KANAOKA M, OHIGASHI H. Improved piezoelectricity in thick lamellar  $\beta$ -form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(4):2016-2022.
- [47] WANG H J, YANG X, ZHAO Y Q, et al. Preparation of gamma-PVDF with controlled orientation and insight into phase transformation[J]. Polymer, 2017, 123:282-289.
- [48] BARRAU S, FERRI A, COSTA A D, et al. Nanoscale investigations of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -crystal phases in PVDF-based nanocomposites [J]. ACS applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15):13092-13099.
- [49] SALIMI A, YOUSEFI A A. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution - cast films[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(18):3487-3495.
- [50] CHEN S T, YAO K, TAY F E H, et al. Ferroelectric poly(vinylidene fluoride) thin films on Si substrate with the  $\beta$  phase promoted by hydrated magnesium nitrate[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(10):104108.
- [51] GREGORIO Jr R, CESTARI M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride) [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1994, 32(5):859-870.
- [52] OKUDA K, YOSHIDA T, SUGITA M, et al. Solution - grown crystals of poly(vinylidene fluoride)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1967, 5(6):465-468.
- [53] PARK Y J, KANG Y S, PARK C. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(5):1002-1012.
- [54] SATAPATHY S, PAWAR S, GUPTA P K, et al. Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent[J]. Bulletin of Materials Science, 2011, 34(4):727-733.
- [55] PRAMOD K, GANGINENI R B. Influence of solvent evaporation rate on crystallization of poly(vinylidene fluoride) thin films [J]. Bulletin of Materials Science, 2015, 38(4):1093-1098.
- [56] GU M H, ZHANG J, WANG X L, et al. Crystallization behavior of PVDF in PVDF - DMP system via thermally induced phase separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4):3714-3719.
- [57] 付超, 王雪梅, 石祥, 等. 聚偏氟乙烯各结晶构象形成的热力学因素[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7):194-196, 201.
- [58] BUONOMENNA M G, MACCHI P, DAVOLI M, et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: The role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4):1557-1572.
- [59] HAPONSKA M, TROJANOWSKA A, NOGALSKA A, et al. PVDF membrane morphology-influence of polymer molecular weight and preparation temperature[J]. Polymers, 2017, 9(12):718.
- [60] CHINAGLIA D L, GREGORIO Jr R, STEFANELLO J C, et al. Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution-cast poly(vinylidene fluoride) films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2):785-791.

- [61] LI M Y, KATSOURAS I, PILIEGO C, et al. Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(46):7695-7702.
- [62] 惠迎雪,樊慧庆,刘卫国,等. PVDF铁电聚合物薄膜的溶液法制备[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(3):331-334.
- [63] INCE-GUNDUZ B S, ALPERN R, AMARE D, et al. Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 1. Melt-crystallization at high supercooling[J]. Polymer, 2010, 51(6):1485-1493.
- [64] LOVINGER A J. Crystalline transformations in spherulites of poly(vinylidene fluoride)[J]. Polymer, 1980, 21(11):1317-1322.
- [65] 陈业煌,林雪婷,包好,等. 熔融温度对聚偏氟乙烯等温结晶行为的影响[J]. 中国塑料, 2017, 31(1):43-48.
- [66] GELFANDBEIN V, PERLMAN M M. Substrate effects on crystallization of polyvinylidene fluoride from solution[J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(11):3183-3189.
- [67] 胡成龙,黄成龙,鲁少林,等. 聚偏氟乙烯在不同衬底上的结晶行为研究[J]. 光散射学报, 2014, 26(1):37-42.
- [68] LEI C H, HU B, XU R J, et al. Influence of room-temperature-stretching technology on the crystalline morphology and microstructure of PVDF hard elastic film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7):40077.
- [69] LI X F, LU X L. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(5):2944-2952.
- [70] MEN S L, GAO Z H, WEN R Y, et al. Effects of annealing time on physical and mechanical properties of PVDF microporous membranes by a melt extrusion-stretching process[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(6):2397-2408.
- [71] IMAMURA R, SILVA A B, GREGORIO Jr R.  $\gamma \rightarrow \beta$  phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(5):3242-3246.
- [72] LI L, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Studies on the transformation process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phase by stretching[J]. RSC Advances, 2014, 4(8):3938-3943.
- [73] 王继甜,陈卓,汪宇琪,等. 单轴拉伸对聚偏二氟乙烯薄膜压电响应性能的影响[J]. 高分子学报, 2020, 51(12):81-87.
- [74] SENCADAS V, GREGORIO Jr R, LANCEROS-MÉNDEZ S.  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2009, 48(3):514-525.
- [75] 杨丽,姜利祥,叶会见,等. 单轴拉伸对PVDF薄膜结构和介电性能的影响[J]. 航天器环境工程, 2016, 33(3):321-326.
- [76] LU H C, LI L. Crystalline structure, dielectric, and mechanical properties of simultaneously biaxially stretched polyvinylidene fluoride film[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(12):3056-3064.
- [77] 周波,郑慧娟,王霞君. 双向拉伸对PVDF压电薄膜结晶行为的影响[J]. 化工生产与技术, 2021, 27(1):4-8, 49.
- [78] KANG S J, PARK Y J, HWANG J Y, et al. Localized pressure-induced ferroelectric pattern arrays of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) by microimprinting[J]. Advanced Materials, 2007, 19(4):581-586.
- [79] KANIK M, AKTAS O, SEN H S, et al. Spontaneous high piezoelectricity in poly(vinylidene fluoride) nanoribbons produced by iterative thermal size reduction technique[J]. ACS Nano, 2014, 8(9):9311-9323.
- [80] RANJAN V, YU L, NARDELLI M B, et al. Phase equilibria in high energy density PVDF-based polymers[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(4):047801.
- [81] DAVIS G T, MCKINNEY J E, BROADHURST M G, et al. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride) [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(10):4998-5002.
- [82] SATYANARAYANA K C, BOLTON K. Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ -to  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling[J]. Polymer, 2012, 53(14):2927-2934.
- [83] HUANG Y, RUI G, LI Q, et al. Enhanced piezoelectricity from highly polarizable oriented amorphous fractions in biaxially oriented poly(vinylidene fluoride) with pure  $\beta$  crystals[J]. Nature Communications, 2021, 12(1):1-8.
- [84] RIBEIRO C, SENCADAS V, RIBELLES J L G, et al. Influence of processing conditions on polymorphism and nanofiber morphology of electroactive poly(vinylidene fluoride) electrospun membranes[J]. Soft Materials, 2010, 8(3):274-287.
- [85] LEI T P, CAI X M, WANG X, et al. Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers[J]. RSC Advances, 2013, 3(47):24952-24958.
- [86] LU F J, HSU S L. Study of the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) from melt under the effect of an electric field[J]. Macromolecules, 1986, 19(2):326-329.
- [87] FAKHRI P, AMINI B, BAGHERZADEH R, et al. Flexible hybrid structure piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorod/PVDF nanofibers with improved output[J]. RSC Advances, 2019, 9(18):10117-10123.
- [88] MANDAL D, HENKEL K, SCHMEIBER D. Improved performance of a polymer nanogenerator based on silver nanoparticles doped electrospun P(VDF - HFP) nanofibers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(22):10403-10407.
- [89] HU P H, YAN L L, ZHAO C X, et al. Double-layer structured PVDF nanocomposite film designed for flexible nanogenerator exhibiting enhanced piezoelectric output and mechanical property[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168:327-335.
- [90] MISHRA S, KUMARAN K T, SIVAKUMARAN R, et al. Synthesis of PVDF/CNT and their functionalized composites for studying their electrical properties to analyze their applicability in actuation & sensing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 509:684-696.
- [91] ABOLHASANI M M, SHIRVANIMOGHADDAM K, NAEBE M. PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators

- [J]. Composites Science and Technology,2017,138:49-56.
- [92] AID S, EDDHAHAK A, KHELLADI S, et al. On the miscibility of PVDF/PMMA polymer blends: Thermodynamics, experimental and numerical investigations[J]. Polymer Testing, 2019, 73: 222-231.
- [93] ABOLHASANI M M, FASHANDI H, NAEBE M. Crystalline polymorph transition in poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/acrylic rubber (ACM)/clay partially miscible hybrid[J]. Polymer Bulletin,2016,73(1):65-73.
- [94] 刘婉婉,高强,王阳毅,等. 聚偏氟乙烯/导电 TiO<sub>2</sub>复合压电薄膜的制备[J]. 纺织学报,2017,38(6):6-10,22.
- [95] KARAN S K, MANDAL D, KHATUA B B. Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: An excellent material for a piezoelectric energy harvester[J]. Nanoscale, 2015, 7(24): 10655-10666.
- [96] 邢剑,尹伟. 聚偏氟乙烯/咪唑盐改性蒙脱土复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2020,48(12):56-61,172.
- [97] ZHANG L H, SHU Z J, YANG N, et al. Improvement in anti-fouling and separation performance of PVDF hybrid membrane by incorporation of room-temperature ionic liquids grafted halloysite nanotubes for oil - water separation[J]. Journal of Applied Polymer Science,2018,135(21):46278.
- [98] YI Z, ZHU L P, ZHANG H, et al. Ionic liquids as co-solvents for zwitterionic copolymers and the preparation of poly(vinylidene fluoride) blend membranes with dominated  $\beta$ -phase crystals [J]. Polymer,2014,55(11):2688-2696.
- [99] KOCHERVINSKII V V, KOZLOVA N V, OPONKRATOV D, et al. An effect of ionic liquids on polymorph transformations in polyvinylidene fluoride at its crystallization from solution[J]. Colloid and Polymer Science, 2019,297(10):1275-1286.

## 版 权 声 明

凡是在本刊上刊登、并由本刊支付稿酬的作品,均视为该作者同意将作品的全部权利转让给本刊,且允许本刊以任何形式(包括但不限于纸质出版、网络出版、光盘等)使用、编辑、修改;本刊有权对作品再次使用,并可授权给第三方而无需另行支付稿酬。未经本刊书面许可,任何单位和个人都不得以任何形式(包括但不限于通过纸媒质、网络、光盘等介质转载、张贴、结集、出版)使用该作品。

《绝缘材料》编辑部