

· 研究论文 ·

高压外场下聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的结晶行为

王紫琪¹ 胡正松¹ 王重阳¹ 刘艳萍^{2*} 邵春光¹ 王震^{1*}

(¹郑州大学橡塑模具国家工程研究中心 材料成型与模具技术教育部重点实验室 郑州 450002)

(²郑州大学力学与安全工程学院 郑州 450001)

摘要 共聚单元含量是调控聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))共聚物结构与性能的关键因素. 本工作以不同六氟丙烯(HFP)含量的样品为实验对象, 通过施加不同温度与压力条件, 系统探究了P(VDF-HFP)熔体在高压外场下的结晶行为以及相结构与形态演变. 结果表明, 随着HFP含量增加, 高压下伸直链晶体(ECCs)的形成逐渐受到抑制. 这主要归因于HFP大的侧基体积, 在热力学和动力学上均阻碍了高压六方相(h相)的增厚生长, 导致ECCs含量及熔点均降低. 另一方面, HFP单元的引入显著促进了高压诱导的极性 β 相生成, 且随着HFP含量增加, β 相先后以ECCs和折叠链片晶(FCCs)的形式出现. 高压外场下, HFP对 β 相形成的促进作用可能源于其空间位阻效应, 不仅有利于全反式(TTTT)构象的产生, 同时有助于稳定高压诱导的TTTT构象, 防止无法增厚的h相在结晶过程中松弛为 α -FCCs. 在此过程中, β 相发生明显的晶格膨胀, 对应的(110)晶面间距甚至接近 α 相, 表明少量HFP单元以缺陷形式进入晶格, 降低了晶体有序度. 此外, 引入HFP还有效避免了材料的热降解, 这一加工特性为实际材料应用带来了优势.

关键词 聚偏氟乙烯-六氟丙烯; 高压结晶; 伸直链晶体; 折叠链片晶; β 相

引用: 王紫琪, 胡正松, 王重阳, 刘艳萍, 邵春光, 王震. 高压外场下聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的结晶行为. 高分子学报, 2026, 57(7), 1619-1632.

Citation: Wang, Z. Q.; Hu, Z. S.; Wang, C. Y.; Liu, Y. P.; Shao, C. G.; Wang, Z. Crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer under high-pressure external fields. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(7), 1619-1632.

聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物作为重要的铁电与压电材料, 在过去数十年中被广泛研究^[1-3]. 作为一种多晶型聚合物, PVDF常见晶型主要包括 α 、 β 及 γ 相, 其中 α 相为非极性相, β 和 γ 相为极性相, 而 β 相因其全反式(TTTT)链构象, 表现出最强的电活性^[4]. 然而, 在常规结晶条件下, α 相具有动力学形成优势, 导致获得 β 相需依赖特定的加工方法, 如热拉伸、高速淬冷、强电场极化以及高温高压等^[5-11]. 其中, 高温高压外场下, β 相能够以伸直链晶体(ECCs)的形式直接从熔体

中生成^[8]. 相比于常规的折叠链片晶(FCCs), ECCs具有更高的熔点、结构规整性与结晶度, 因此展现出更强的电活性及高温热稳定性, 如更高的居里温度, 从而使PVDF的电功能应用得以拓展至更高温度范围^[12,13]. 因此, 研究高压外场下PVDF及其共聚物的结晶行为, 对于设计和开发高性能聚合物基电活性材料具有重要意义.

对于纯PVDF, 高压诱导 β 相形成通常需要温度高于240 °C、压力超过300 MPa, 且 β 相主要以ECCs的形态存在^[8]. 研究表明, ECCs的生

2026-01-24收稿, 2026-04-21录用, 2026-06-17网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52273045)和河南省自然科学基金优秀青年基金(基金号 242300421066).

* 通信联系人, E-mail: ypliu@zzu.edu.cn; wangz@zzu.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26018; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7608

长是通过无序六方相(h相)的片层增厚机制完成的,并最终转变为稳定的 β -ECCs^[14].然而,这一高温高压加工环境会不可避免地引起PVDF材料严重热降解,从而限制其实际应用^[8].有研究发现通过在PVDF分子链中引入三氟乙烯(TrFE)共聚单元获得P(VDF-TrFE)共聚物, β -ECCs可在相对低的温度和压力条件下形成^[15].这主要归因于TrFE的引入降低了三相点,如当含TrFE 6 mol%时, β -ECCs的生成温度低于180 °C.由于熔体温度低,这一过程有效避免了材料的严重热降解.TrFE共聚单元的存在不仅在高压下增强 β -ECCs的形成,其产生的空间位阻效应在常压条件下也能促进TTTT构象生成^[16].特别是当含有TrFE 20 mol%~50 mol%时,即使在常规熔体或溶液结晶条件下,也能直接诱导生成 β -FCCs^[17].

在PVDF分子链上引入非晶共聚单元是调控其高压结晶行为的有效途径.然而,现有研究还主要集中于P(VDF-TrFE)共聚物,该材料属于特种功能聚合物,合成难度大,生产成本低.相比之下,聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))共聚物是大规模商业化的氟聚合物之一,其聚合工艺成熟,成本远低于P(VDF-TrFE)等功能型共聚物.凭借出色的柔韧性、渗透性及加工性能,P(VDF-HFP)已被广泛应用于电池、涂料和膜材料等领域.与P(VDF-TrFE)不同,常规条件下P(VDF-HFP)的结晶仍以非极性 α 相为主.为此,已有诸多研究探索了该体系中极性 β 相的加工调控方法,比如固态拉伸、淬冷及退火等^[18-21].然而,目前关于P(VDF-HFP)在高压外场下结晶行为的研究仍然匮乏,尤其是在涉及ECCs及 β 相形成方面.开展P(VDF-HFP)在高压条件下的结晶行为研究,不仅有助于完善PVDF基共聚物高压结晶的理论体系,也有望为开发新型聚合物电活性材料提供新的思路与潜在加工方案.

本工作以不同HFP含量的P(VDF-HFP)共聚物为研究对象,探究了其在不同温度与压力条件下的熔体结晶行为.结合示差扫描量热法(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)和广角X射线衍射法(WAXD)等多种检测技术,对高压结晶样品的热性能、结晶形态、晶相组成、晶格结构以及材料降解情况等进行了系统表征和分析.详细阐述了HFP共聚单元对ECCs及极性 β 相形成的影响规律,构建了二者之间的关联

性,并对其背后的物理机制进行了分析和讨论.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用的PVDF均聚物和P(VDF-HFP)共聚物均由法国阿科玛(Arkema)公司生产,重均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ g/mol.其中,PVDF均聚物牌号为Kynar 9000HD,不含HFP共聚单元.P(VDF-HFP)共聚物包含4种牌号,分别为Kynar 3120、2850、2801及2751,对应含HFP依次为3 mol%、5 mol%、10 mol%和15 mol%.为便于表述,依据VDF与HFP组成比例,将样品分别记为100/0、97/3、95/5、90/10及85/15.样品的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)和结晶度(X_c)通过示差扫描量热仪测定,结果如表1所示,其中 X_c 的计算忽略了不同晶型之间熔融焓的差异^[22].由于HFP单元的引入破坏了分子链规整性,材料结晶能力下降.因此,随着HFP含量增加, T_m 、 T_c 和 X_c 均呈现下降趋势.实验所用的化学品,包括五氧化二磷、三氧化二铬及浓硫酸等,均购自阿拉丁试剂公司.

Table 1 Properties and sources of the samples investigated.

Sample	Grade (Kynar)	HFP content (mol%)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
100/0	9000HD	0	170	136	50
97/3	3120	3	164	135	29
95/5	2850	5	161	129	30
90/10	2801	10	144	108	22
85/15	2751	15	134	88	20

1.2 高压结晶实验

将初始聚合物粉料或粒料置于圆形模具中,使用高温真空模压机制备出直径24 mm、厚度1 mm的圆片样品.模压条件为压力5 MPa、温度220 °C和加压时间10 min,随后自然冷却至室温.

高压结晶实验在自制的温控高压装置中进行,如图1(a)所示.将圆片样品放入特制铝盒内,并将其固定于上下2个柱塞之间,随后通过液压油泵在柱塞间施加压力.样品温度由环绕样品的电加热套控制,并通过热电偶实时监测样品的实际温度,温度控制精度为 ± 1 °C.实验过程中,对施加于样品的温度和压力进行精准时序控制(图1(b)).具体流程如下:首先,在0.01 GPa下,

将样品以 10 °C/min 速率加热至 220 °C 熔融并保温 5 min, 消除热历史; 随后, 将熔融态的样品以 10 °C/min 速率升温或降温至预设温度 T_p (170~270 °C), 之后立即以 0.2 GPa/s 速率快速加压至目标压力 P (0.1~0.8 GPa); 之后, 在恒定 T_p 和 P 条件下, 等温保持 10 min; 最后, 在保持 P 条件下, 让样品自然冷却至室温(RT), 之后卸压取样。

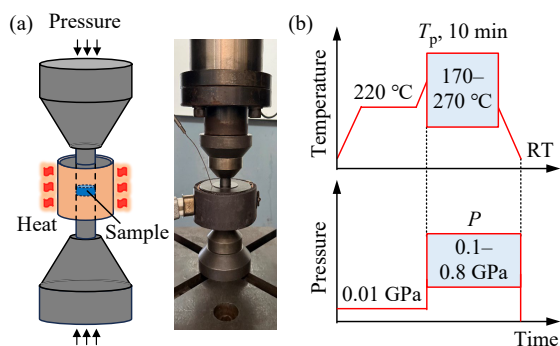


Fig. 1 (a) Schematic representation and photograph of the temperature-controlled high-pressure device; (b) Thermal and pressure protocols.

1.3 测试与表征

1.3.1 示差扫描量热法(DSC)

采用 DSC (Q250, 美国 TA 仪器公司) 测试样品的热性能. 称取 3~5 mg 样品置于铝坩锅中, 通入高纯氮气作为保护气氛. 为研究晶体的熔融行为, 将样品以 10 °C/min 速率从 40 °C 加热至 220 °C; 为分析熔体结晶过程, 样品在 220 °C 消除热历史后, 以 10 °C/min 速率冷却至 40 °C. 在此过程中, 记录吸放热的热流曲线。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)

利用 SEM (MIRA LMS, 捷克泰思肯公司) 观察样品的微观形貌. 在此之前, 先对样品表面进行化学刻蚀, 采用 Vaughan 建立的刻蚀方法^[23]. 具体过程如下: 将 10 g 五氧化二磷加入 20 mL 浓硫酸中, 溶解 30 min; 随后, 在搅拌条件下加入 120 mg 三氧化二铬, 获得均一溶液; 将样品浸没于所得溶液中, 在 90 °C 下持续搅拌蚀刻 24 h; 最后, 取出样品, 使用去离子水彻底清洗并干燥. 经刻蚀处理的样品表面溅射 5.5 nm 厚的金纳米层, 随后在 15 kV 工作电压下进行 SEM 观察。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱法(FTIR)

采用 FTIR (Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔科技公司) 分析样品的晶相结构, 使用衰减全反射(ATR)模式. 光谱采集的波数范围为 400~

4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} , 累计 32 次扫描. 利用光谱仪自带的基线校正程序执行自动基线校正. 不同晶型在 FTIR 光谱的特征吸收带^[24]: α 相对应于 763、976 及 1208 cm^{-1} ; β 相对应于 840 与 1276 cm^{-1} ; γ 相对应于 832 和 1233 cm^{-1} . 因 840 与 832 cm^{-1} 峰位接近, 进行定量光谱计算时, 将二者视作整体. 基于 Beer-Lambert 定律, 样品中 α 、 β 和 γ 相的相对含量 (F_α 、 F_β 和 F_γ) 通过以下公式计算^[25,26]:

$$F_\alpha = \frac{A_{763}}{A_{763} + 0.79A_{840/832}} \times 100\% \quad (1)$$

$$F_\beta = (100\% - F_\alpha) \times \frac{A_{1276}}{(A_{1276} + A_{1233})} \quad (2)$$

$$F_\gamma = 100\% - F_\alpha - F_\beta \quad (3)$$

其中, A_{763} 、 $A_{840/832}$ 、 A_{1276} 和 A_{1233} 分别代表 763、840/832、1276 和 1233 cm^{-1} 处吸收峰的峰面积。

1.3.4 广角 X 射线衍射法(WAXD)

通过 WAXD (D8 Discovery, 英国布鲁克公司) 对样品的晶体结构进行分析. 入射 X 射线波长为 0.154 nm, 样品到探测器距离为 85 mm, 单个样品曝光时间为 100 s. 采用 VANTEC-500 探测器 (2048 像素 \times 2048 像素) 采集二维 WAXD 图, 所有图在分析前均扣除空气背底散射。

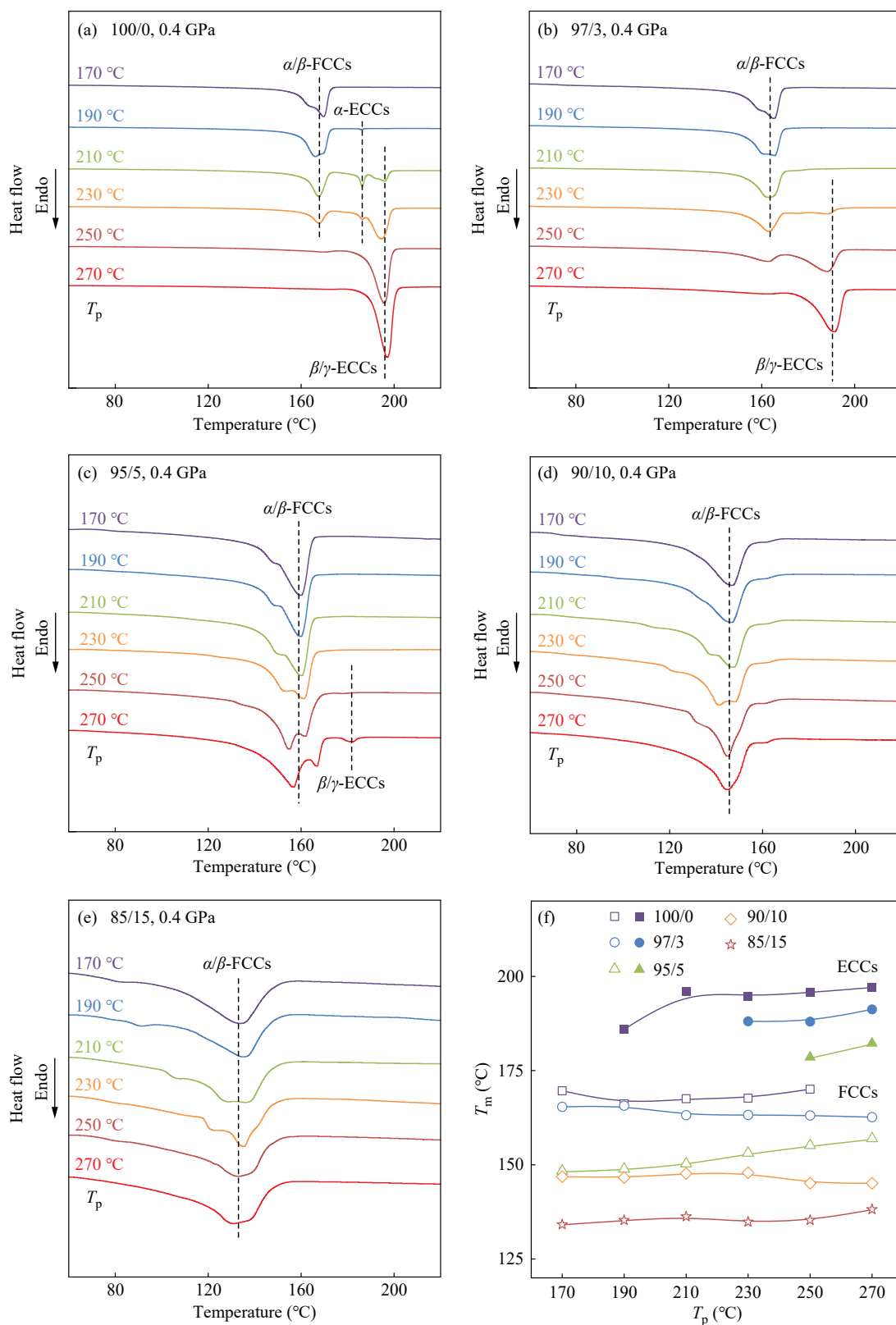
2 结果与讨论

2.1 伸直链晶体的形成

高温高压外场下 PVDF 熔体发生结晶, 能生成伸直链晶体(ECCs), 其具有比常规折叠链片晶(FCCs)更高的熔点^[8]. 为探究 HFP 含量对 ECCs 形成的影响, 图 2 给出了 0.4 GPa 下, 不同 T_p 制备样品的 DSC 熔融曲线. 对于纯 PVDF (图 2(a)), 当 T_p 为 170~190 °C 时, 仅观察到重叠的低温 FCCs 熔融峰, 结合 FTIR 表征, 其归属于 α 和 β 相, 即 α/β -FCCs. 当 T_p 升高至 210 °C 时, 在更高温度区间出现 2 个额外的弱熔融峰, 表明形成了热稳定性更高或更厚的晶体, 即 ECCs. 基于已有文献报道^[13,27], 186 °C 处熔融峰对应 α -ECCs, 而 196 °C 处熔融峰则对应 β/γ -ECCs. 随着 T_p 进一步升高至 230 °C, α/β -FCCs 峰明显减弱, α -ECCs 峰近乎消失, 而 β/γ -ECCs 峰显著增强. 在 250 和 270 °C 的高 T_p 条件下, 几乎仅能观察到 β/γ -ECCs 熔融峰, 表明此时 β/γ -ECCs 在结构上占主导. 在下文分析中, 如无特殊说明, “ECCs” 指代 β/γ -ECCs, “FCCs” 指代 α/β -FCCs.

对于低HFP含量的97/3样品,其熔融峰变化趋势与纯PVDF相似(图2(b)),但ECCs的峰强度明显减弱.当含HFP 5 mol%时(图2(c)),仅在 T_p 为270 °C下观察到较弱的ECCs熔融峰.而当含

HFP超过10 mol%时(图2(d)和2(e)),ECCs峰完全消失,表明样品中FCCs占据主导.由此可知,在PVDF主链中引入HFP单元会抑制高压外场下ECCs的形成,且抑制效果随HFP含量增加而增



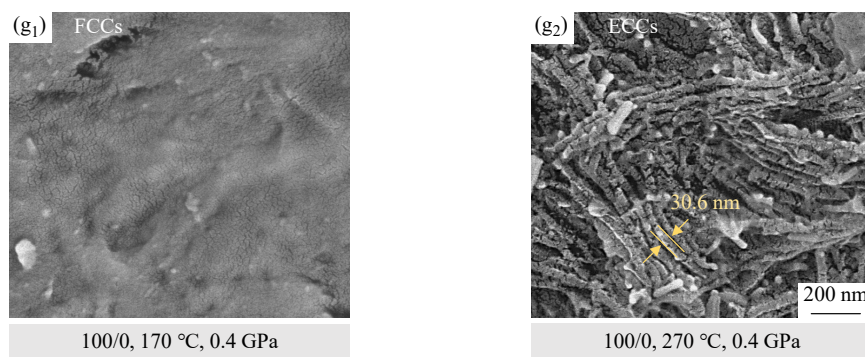


Fig. 2 (a–e) DSC heating curves for high-pressure crystallized samples (0.4 GPa) prepared at different T_p s: (a) 100/0, (b) 97/3, (c) 95/5, (d) 90/10, and (e) 85/15; (f) Melting temperatures for ECCs and FCCs; (g) SEM images of 100/0 samples prepared at T_p of 170 °C (g_1) and 270 °C (g_2) (0.4 GPa).

强. 此外, 图2(f)统计了不同样品熔融峰峰位(T_m)的变化. 随着 T_p 升高, T_m 略有上升, 这归因于高温结晶有利于形成更厚的晶体, 从而提升了热稳定性. 然而, 随着 HFP 含量增加, 无论是 ECCs 还是 FCCs, 其熔融温度均明显下降, 说明 HFP 的引入显著降低了晶体的热稳定性.

图2(g_1)和2(g_2)比较了0.4 GPa下不同 T_p 制备的纯 PVDF 样品经历化学刻蚀之后的样品形貌. 170 °C条件下制备的样品表面较为平坦, 刻蚀之后无特征结构残留; 而270 °C制备的样品则呈现明显的层状结构, 平均厚度约30.6 nm. 结合DSC测试结果, 这些层状结构应归属于ECCs, 这与我们前期的实验观察一致^[22]. 相较于FCCs和非晶链, ECCs具有更高的结构稳定性, 因此能耐化学刻蚀而得以保留. 对于P(VDF-HFP)样品, 可能由于HFP降低了晶体的结构稳定性, 经刻蚀后SEM图像中均未观察到明显的特征形貌.

根据 β/γ -ECCs的熔融焓与样品总熔融焓之比, 计算了高压结晶样品中ECCs的相对含量(ϕ_{ECC}). 图3对比了4种不同压力下 ϕ_{ECC} 随 T_p 的变化. 在最高压力0.8 GPa下(图3(a)), 低HFP含量的100/0、97/3和95/5样品中 ϕ_{ECC} 均随 T_p 升高而增加, 在 T_p 为270 °C时达到最大(接近或超过80%). 但随着HFP含量增加, 相同 T_p 下 ϕ_{ECC} 减小, 且ECCs形成的临界 T_p 向高温方向移动. 当HFP含量超过10 mol% (90/10和85/15)时, ECCs的形成被完全抑制, ϕ_{ECC} 为0. 将压力降至0.4 GPa(图3(b)), 100/0和97/3样品中仍观察到明显的 ϕ_{ECC} 随 T_p 增加的现象, 但95/5样品中ECCs形成受到显著抑制, 仅在270 °C下出现极少量ECCs ($\phi_{ECC}=3\%$). 当压力进一步降至0.2 GPa(图3(c)), 除纯PVDF

中有极少量ECCs形成外($\phi_{ECC}<5\%$), P(VDF-HFP)共聚物中均无ECCs产生. 在最低压力0.1 GPa下(图3(d)), 所有样品的ECCs含量均为0, 类似于常压结晶. 因此, 可以得出结论, ECCs形成依赖于高温高压外场, 而HFP共聚单元的引入对ECCs形成具有抑制作用.

2.2 高压结晶的晶型结构

采用FTIR研究了不同高压条件下制备样品的晶型结构, 分析HFP共聚单元对PVDF多晶型的调控作用. 以0.4 GPa为例, 图4(a)~4(c)分别给出了100/0、95/5和85/15 3种样品的FTIR谱图. 对于纯PVDF(图4(a)), 在较低 T_p 条件下, 样品主要在763、976和1208 cm^{-1} 处呈现强的吸收峰, 表明 α 相占主导. 结合DSC结果, 该 α 相以FCCs形式存在. 随着 T_p 升高, α 相吸收峰逐渐减弱并最终在270 °C消失, 与此同时, 840和1276 cm^{-1} 处的 β 相吸收峰及832和1233 cm^{-1} 处的 γ 相吸收峰均逐渐增强(前者更为显著), 说明极性 β/γ 相逐渐成为主导. 结合DSC测试, 升高 T_p 促进了ECCs的形成, 由此推断, ECCs主要由极性 β/γ 相贡献. 对于95/5和85/15样品, 也观察到了类似的晶型吸收峰变化, 如图4(b)和4(c)所示.

基于FTIR光谱, 利用公式(1)~(3), 分别估算了 α 、 β 和 γ 相的相对含量(F_α 、 F_β 和 F_γ). 为获得特征吸收峰的峰强度, 对特定光谱区域进行了高斯多峰拟合, 以区分不同吸收峰的贡献, 如图4(d)所示. 鉴于高压外场主要调控 β 相的形成^[8,22], 本研究重点分析 β 相含量的变化, 暂不讨论 α 和 γ 相. 图4(e)~4(h)展示了不同压力下样品中 F_β 随 T_p 的变化. 在0.8 GPa下(图4(e)), 随着 T_p 从170 °C升到270 °C, 所有样品的 F_β 总体呈上升趋势, 并

在 270 °C 达到最大, 接近或超过 80%. 值得注意的是, 在相对较低的 T_p 下, 高 HFP 含量样品对应的 F_β 更高. 例如, 在 170 °C 时, F_β 从 100/0 中的

17% 大幅提高至 85/15 中的 74%, 表明引入 HFP 有助于高压诱导 β 相形成. 在 0.4 GPa 下 (图 4(f)), 同样观察到了 F_β 随 T_p 总体上递增的趋势, 但不

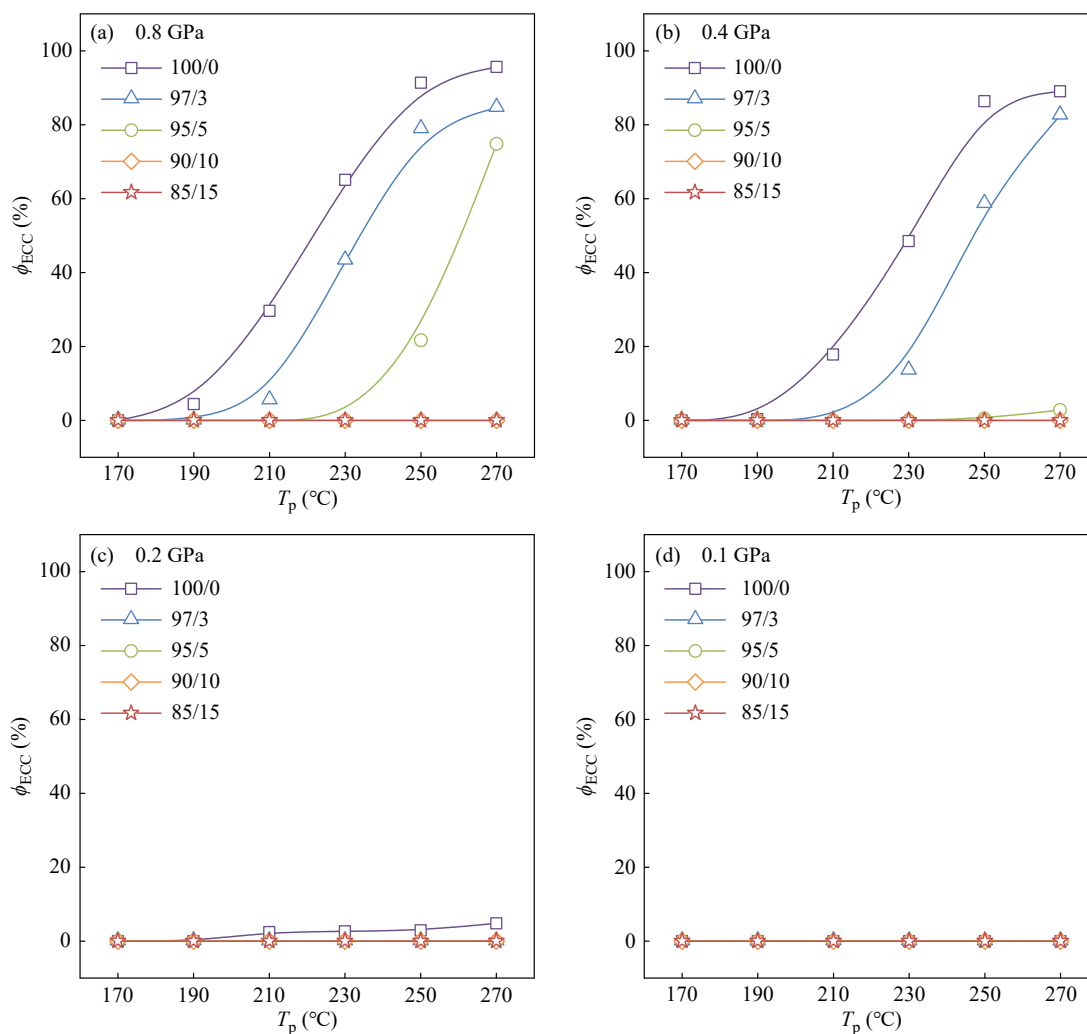
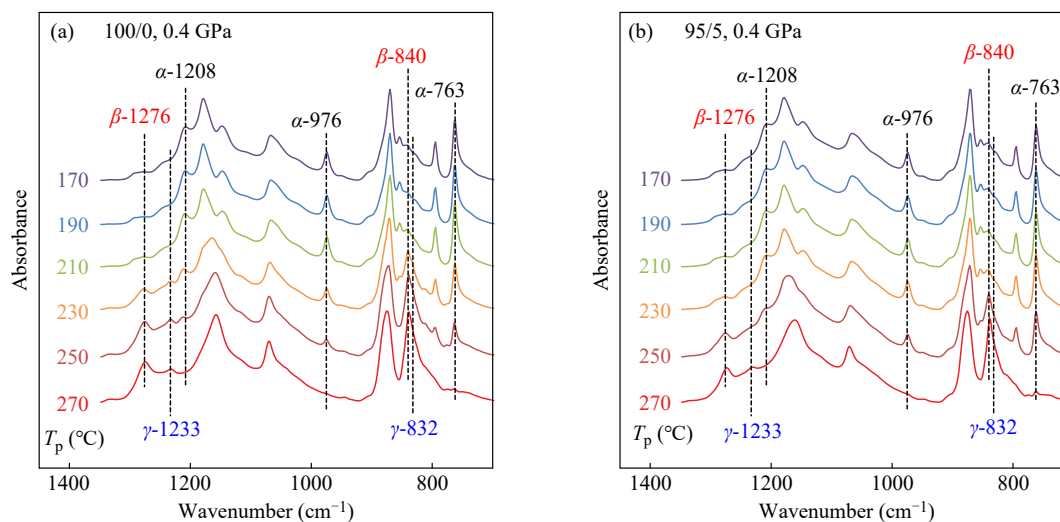


Fig. 3 Relative content of ECCs in high-pressure crystallized samples prepared under various pressures: (a) 0.8 GPa, (b) 0.4 GPa, (c) 0.2 GPa, and (d) 0.1 GPa.



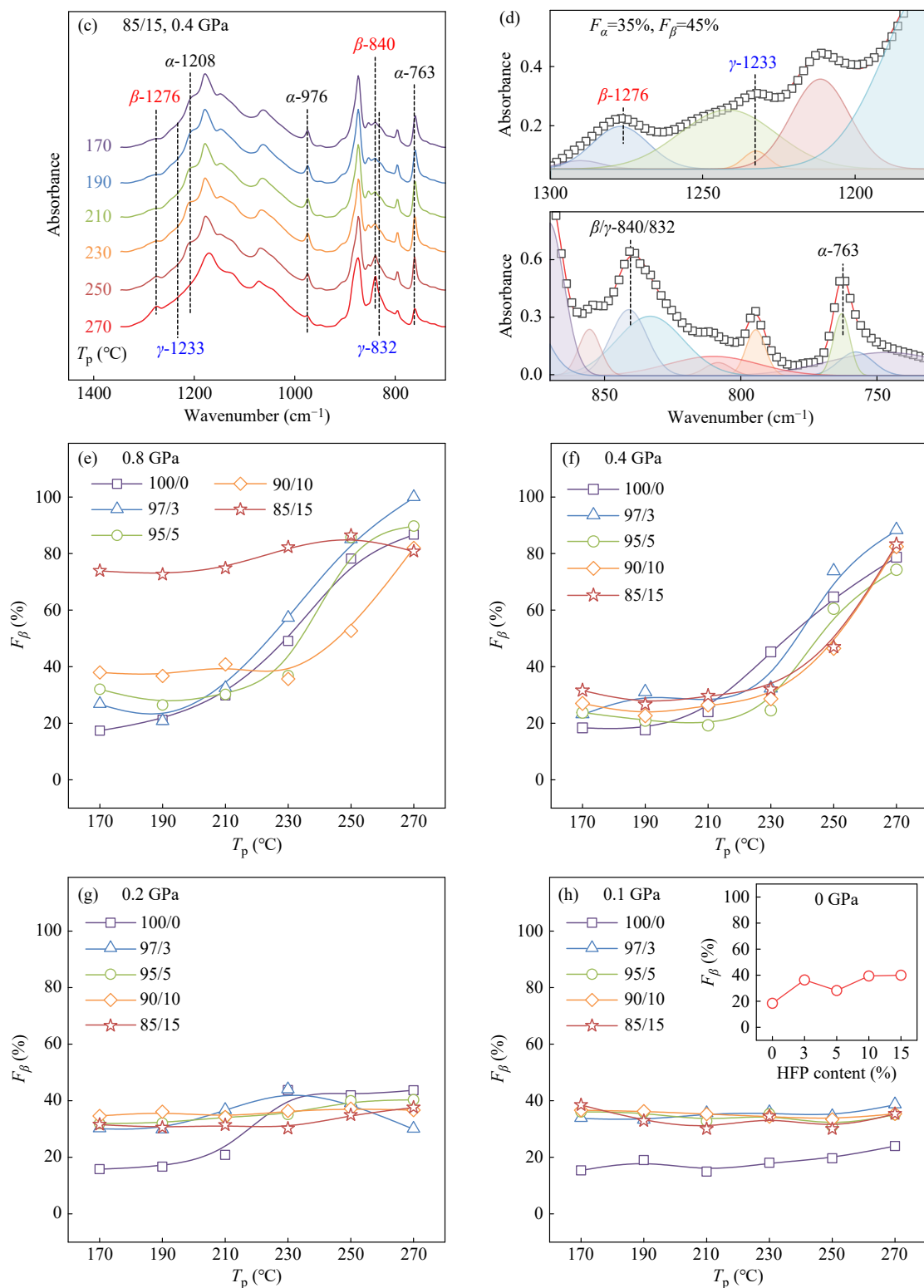


Fig. 4 (a-c) FTIR spectra for (a) 100/0, (b) 95/5, and (c) 85/15 samples prepared at different T_p (0.4 GPa); (d) Example of FTIR spectral decomposition through multi-peak fitting using Gaussian peak functions; (e-h) Calculated β -phase fractions for high-pressure crystallized samples prepared under various pressures of (e) 0.8 GPa, (f) 0.4 GPa, (g) 0.2 GPa, and (h) 0.1 GPa.

同样品间 F_{β} 差异较小, 均从初始的 20%~40% 增加至最终的 70%~90%.

在较低的压力 0.2 和 0.1 GPa 下(图 4(g) 和 4(h)),

所有样品中 F_{β} 始终维持在 40% 以下的较低水平, 且随 T_p 变化不明显. 然而仍可看出 HFP 共聚单元对 β 相形成具有一定促进作用, 但效果相对较

弱. 以0.1 GPa为例, 引入HFP会使 F_{β} 从纯PVDF中的10%~20%提高到30%~40%. 这种HFP对 β 相生成有限的增强作用也体现在常压结晶条件, 如图4(h)中插图所示. 通过对比低压/常压和高压实验结果, 可以得出结论, 高压外场能够诱导P(VDF-HFP)共聚物生成大量的极性 β 相. 同时, HFP的存在对 β 相形成具有促进作用, 特别是在高压、低温条件下(如0.8 GPa、170~230 °C), 促进效果尤为显著, 这与HFP共聚单元显著抑制ECCs生成形成鲜明对比. 此外, 在高压条件下, 存在部分P(VDF-HFP)样品中 F_{β} 略低于纯PVDF的情况, 可能与原材料差异(不同牌号商业料组合)及实验误差等因素有关. 从整体趋势上看, 这并不影响HFP引入促进高压诱导 β 相生成的结论.

2.3 高压外场下 β 相的形态演变

根据文献, 高压外场下ECCs(高熔点)的形成由极性 β 和 γ 相贡献, 其中 β 相占主导^[13,27]. 本研究中, γ 相在所有样品中含量占比均较低, 支持了ECCs主要由 β 相贡献. 然而, 结合FTIR和DSC测试, 即便部分样品中没有ECCs, 高压也能诱导 β 晶形成, 表明 β 晶也能以FCCs存在. 为探究HFP共聚单元对高压外场诱导 β 相形态的影响, 图5(a)汇总了多种实验条件下的结晶结构与形态数据, 绘制了ECCs含量与 β 相含量的对应关系图. 对于PVDF材料, 压力超过0.3 GPa被视为典型的高压结晶条件^[8], 因此图中主要包含了0.8和0.4 GPa下的样品数据. 在图5(a)中, 当 β 相主要存在于ECCs中时, ϕ_{ECC} 与 F_{β} 二者在数值上接近, 即数据点分布于斜率为1的虚线附近. 反之, 若 β 相主要以FCCs形式存在, 则数据点将远离该虚线.

对于100/0和97/3样品, 数据点始终分布于靠近虚线的两侧, 表明 ϕ_{ECC} 和 F_{β} 具有强相关性. 由此可知, 对于纯PVDF和较低HFP含量的P(VDF-HFP)样品, 高压结晶产生的 β 相主要以ECCs的形式存在. 对于95/5样品, 部分数据点明显高于虚线, 且这些点集中于 ϕ_{ECC} 较低的区域, 说明 β 相主要以FCCs形式存在. 而在 ϕ_{ECC} 较高(对应高 T_p 条件)时, 数据点仍落到虚线附近, 表明此时样品中 β 相仍以ECCs为主. 对于高HFP含量的90/10和85/15样品, 无ECCs形成, ϕ_{ECC} 与 F_{β} 无相关性, 高压诱导的 β 相完全以FCCs形态出现.

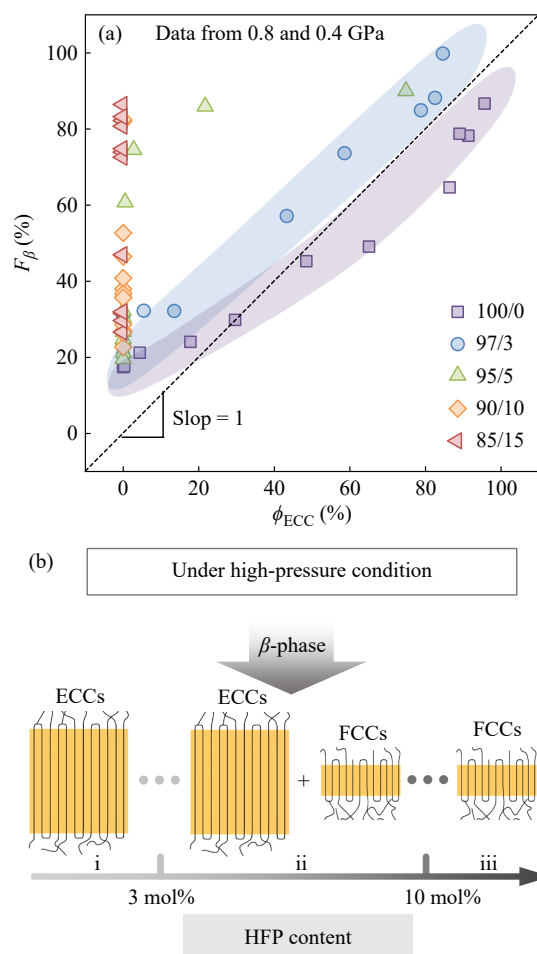


Fig. 5 (a) Correlation between the ECCs content and the β -phase fraction for high-pressure crystallized samples (0.8 and 0.4 GPa); (b) Schematic illustration of the morphological evolution of the β -phase induced by high pressure in P(VDF-HFP) copolymers..

基于以上结果, 图5(b)给出了P(VDF-HFP)共聚物中高压诱导 β 相的形态演变示意图. 在高压外场下, HFP共聚单元对 β 相结晶形态的影响规律可总结为: (1) 当含HFP低于3 mol%时, β 相主要以ECCs形态出现; (2) 在含HFP 3 mol%~10 mol% (如5 mol%)时, β 相既能存在于ECCs, 也能存在于FCCs, 具体取决于温度和压力条件; (3) 当含HFP超过10 mol%时, β 相仅以FCCs形式形成.

2.4 晶格膨胀

为分析晶格结构的变化, 对样品进行了WAXD测试. 图6(a)以0.8 GPa、270 °C的高压实验为例, 给出了不同样品的一维(1D) WAXD曲线, 主要对应的是 β 相. 可以发现, β 相的(110/200) $_{\beta}$ 衍射峰随HFP含量增加, 持续向左偏移,

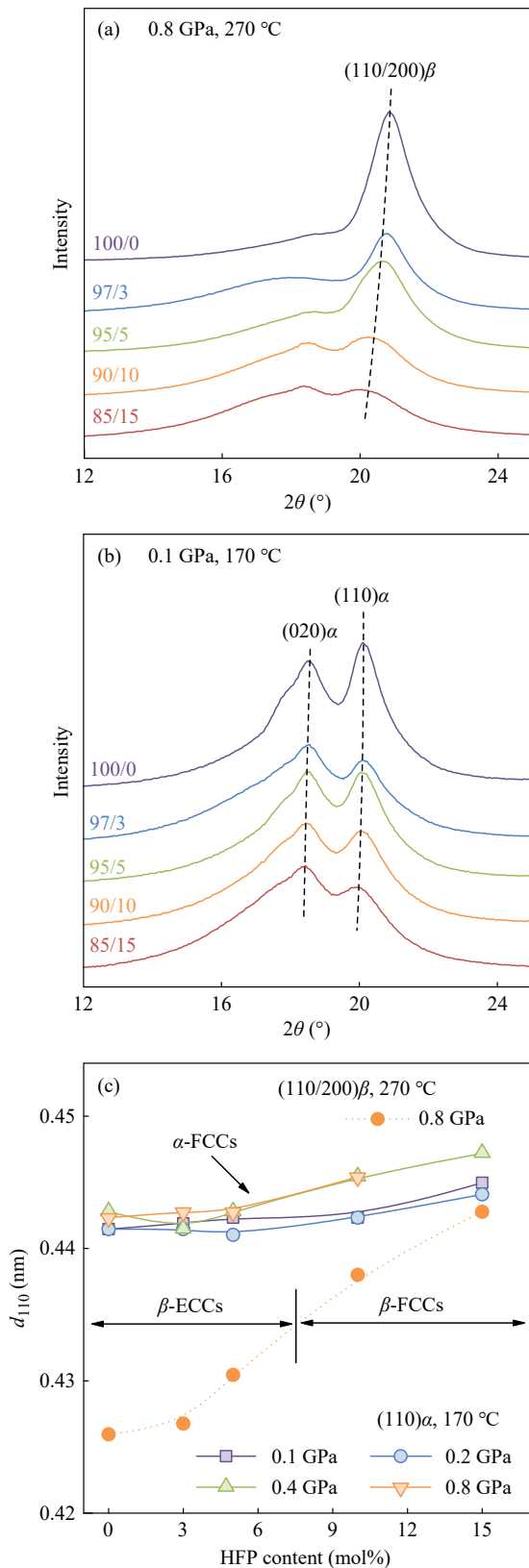


Fig. 6 (a) 1D WAXD curves of high-pressure crystallized samples prepared under 0.8 GPa at 270 °C; (b) 1D WAXD curves of high-pressure crystallized samples prepared under 0.1 GPa at 170 °C; (c) Calculated d -spacings of (110) lattice planes for α - and β -phases as a function of HFP content.

表明垂直于 c 轴方向的晶面间距增大,即发生了晶格膨胀^[28-30].图6(b)以0.1 GPa、170 °C的实验为例,给出了 α 相的1D WAXD曲线.类似地,随着样品中HFP含量增加, α 相的 $(020)\alpha$ 和 $(110)\alpha$ 衍射峰也均向左移动,但移动幅度小于 β 相,说明 α 相同样发生了一定程度的晶格膨胀.这种晶格膨胀与晶体内部的结构或构象缺陷有关^[31],缺陷越多,晶格膨胀越明显,晶体有序度越低.在当前研究的P(VDF-HFP)共聚体系中,晶格缺陷主要源于PVDF分子链中引入的HFP共聚单元,这与广泛研究的P(VDF-TrFE)共聚物情况相似^[32,33].

根据布拉格方程,计算了 β 和 α 相的(110)晶面间距大小,即 d_{110} .如图6(c)所示,引入HFP导致 β 相的 d_{110} 显著增大,从100/0的0.426 nm增至85/15的0.443 nm.其中,当含HFP低于5 mol%时, β 相主要存在于ECCs中,而高于10 mol%时,为FCCs.由此可见,在相同结晶条件下,ECCs的晶体有序度明显高于FCCs.相比之下,HFP对 α 相的 d_{110} 影响较为有限,但随着HFP含量增加, d_{110} 也持续增大.进一步比较不同压力的影响,压力越大, α 相的 d_{110} 也越大,说明晶体有序度越低,该现象在高HFP含量的样品中尤为明显.因此,晶格膨胀可视为高压外场与HFP单元共同作用的结果:结晶时压力越大、HFP含量越多,晶格膨胀越显著,晶体有序度也越低.值得注意的是,对于85/15样品,高压诱导 β 相的 d_{110} 甚至接近于 α 相的 d_{110} ,表明尽管高压能诱导大量 β 相生成,但其内部缺陷较多,有序度低.

2.5 样品降解

施加高温高压加工外场是制备PVDF直链晶体及电活性极性 β 相的有效方法,但该过程往往伴随材料降解^[8],给实际应用带来挑战.图7给出了本工作中高压结晶(0.4 GPa)样品的实物照片.可以发现,部分样品颜色偏离材料本体,呈现黄棕色,表明样品发生了热降解,而颜色深度直接反映了降解程度^[22].通过在80 °C下进行 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶解实验发现,本体颜色样品可溶,而深色样品难溶,表明热降解引发了分子链交联.对于纯PVDF,加工温度超过210 °C即可引发明显降解,而当超过250 °C时,样品呈深棕色,说明降解已较为严重.相比之下,P(VDF-HFP)样品的降解情况有显著改善.比如,97/3样品发生明显降解的温度提高到了250 °C,而

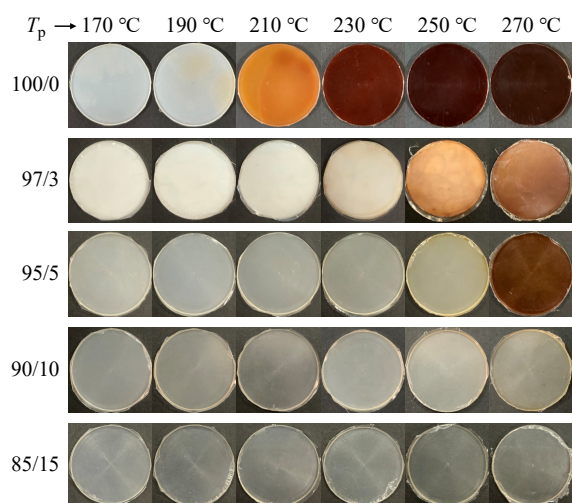


Fig. 7 Photographs of high-pressure crystallized samples (0.4 GPa).

95/5样品则对应270 °C. 当HFP含量超过10 mol%时, 在170~270 °C整个研究温度范围内, 样品均保持或接近材料本体颜色, 即未发生明显降解, 说明高HFP含量样品具有较强的抗高压热降解能力. 结合热重分析测试, 这一结果源于P(VDF-HFP)自身链结构具有更高的热稳定性(见电子支持信息图S1).

2.6 P(VDF-HFP)共聚物高压结晶机制

综合以上实验结果, 随着HFP共聚单元含量增加, P(VDF-HFP)在高压外场下的结晶行为呈现以下特点: (1) 伸直链晶体形成被抑制; (2) β 相形成一定程度上被促进, 其先后以ECCs和FCCs的形态出现. 为分析其背后潜在的结晶机制, 我们绘制了结构演变示意图, 如图8所示.

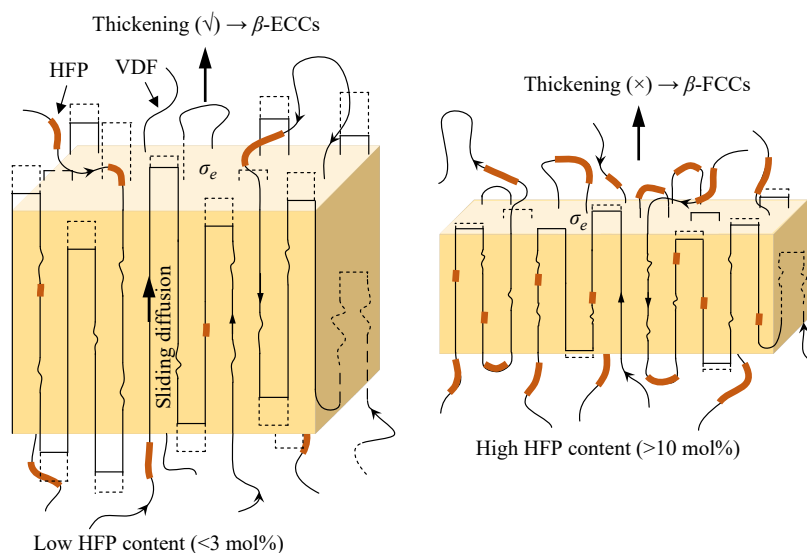


Fig. 8 Schematic illustration of lamellar thickening during the growth of the h-phase under high pressure for P(VDF-HFP) copolymers.

对于高压外场下PVDF结晶, Hikosaka等^[14]已证实ECCs形成是通过无序六方相(h相)的增厚来实现. h相因其链构象无序、链间距大, 易沿链轴方向发生链滑动扩散, 从而实现增厚生长, 最终形成大尺寸厚片晶或ECCs. 根据我们前期的研究^[22], 这一过程受热力学与动力学两方面因素的影响, 这也是理解高压ECCs形成被促进或抑制的关键^[34]. P(VDF-HFP)共聚物包含VDF和HFP两种链结构单元, 其中VDF为 $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_x$, HFP为 $(-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-)_y$, 二者随机分布. 由于HFP携带体积较大的一 CF_3 侧基, 空间位阻显著, 因此难以有效排入晶格^[16,33]. 在高温高压条件下, h相增厚生长过程中需将HFP单元排出晶

格, 导致HFP链段倾向于富集在h相生长端面. 这会带来两方面影响: 一、h相增厚生长在遇到HFP单元时会被阻碍或终止, 使得晶体厚度减小(见电子支持信息图S2中小角X射线散射测试结果); 二、HFP单元作为异质结构富集在结晶与非晶界面, 会使h相端面自由能(σ_e)升高, 从而在热力学上抑制ECCs生长, 类似于我们之前在PVDF/离子液体高压结晶实验中观察到的现象^[22]. 此外, WAXD测试结果证实引入HFP单元会引起显著晶格膨胀, 因此可以推断, 少量HFP单元可能作为缺陷排入晶格空间^[33]. 在这种情况下, 当HFP单元存在于h相内部时, 其庞大的侧基很可能因空间位阻而增大链间摩擦, 从而阻碍

分子链的滑动扩散，在动力学上抑制h相或ECCs生长。简言之，无论HFP单元被排出至h相晶核表面，还是被包裹在h相晶核内部，原则上均不利于h相的增厚生长，并最终抑制ECCs的形成。相比之下，P(VDF-TrFE)共聚物高压结晶呈现相反效果^[15,35]，由于TrFE单元体积小且能排入PVDF晶格，其作为缺陷反而能促进链滑动扩散，因此对ECCs的形成起促进作用。

尽管HFP抑制ECCs形成，但对高压诱导 β 相起促进作用(见图4(e))。特别是在含HFP超过10 mol%时，即使无ECCs产生， β 相仍以FCCs形式生成，这与纯PVDF中 β 相主要存在于ECCs中的情况不同。在常压或低压条件下，也可观察到HFP对 β 相结晶的增强作用，说明HFP的引入能促进VDF链段采取全反式(TTTT)构象。类似现象也存在于P(VDF-TrFE)等其他共聚物中^[16,17,35]，这通常归因于共聚单元的位阻效应。但由于HFP大的侧基会破坏晶体长程有序，其促进 β 相形成的效果在常压或低压下相对有限。高压外场下，HFP单元显著增强 β 相形成的原因可能在于：一方面，高压作用下分子链段倾向于采取空间利用率更高的堆叠方式，而 β 相的TTTT构象是完全伸展的，空间利用率最高，因而更倾向于优先形成；另一方面，HFP自身的位阻作用不仅有利于TTTT构象的形成，还能帮助稳定高压诱导的TTTT构象。即使高压h相不发生增厚，HFP也能阻止其松弛，确保其最终发展成 β -FCCs。相比之下，在纯PVDF高压结晶中，若h相无法增厚，会最终形成 α -FCCs^[27,34]。再者，对熔体加压会抑制分子链运动能力，一定程度上产生类似“淬冷”的效果。已有研究表明，淬冷能够诱导P(VDF-HFP)熔体生成 β 相^[20]，因此这种“淬冷”效应也可能是促进 β 相形成的因素之一。

在高压外场下，HFP共聚单元的存在能有效促进可结晶的VDF链段转变为 β 相。但与此同

时，HFP的引入降低了分子链的立构规整度，导致部分HFP单元以缺陷形式排入 β 相晶格，引起明显的晶格膨胀，从而降低晶体有序性。需要强调的是， β 相是一种链段密排的结构，通常情况下其链间距明显小于 α 相。但当前研究证实，当HFP含量较高(如15 mol%)时，高压诱导的 β 相的 d_{110} 一度接近 α 相的数值。因此，低有序度是P(VDF-HFP)中高压诱导 β 相形成的一个重要特征。

3 结论

以不同HFP含量样品为实验对象，系统探究了高压外场下P(VDF-HFP)共聚物的结晶行为，重点阐明了HFP共聚单元对伸直链晶体及极性 β 相形成的影响。结果表明，HFP单元的引入会抑制高压下ECCs的生成，表现为ECCs含量及熔点均降低，但对高压诱导的 β 相生成则起到促进作用。通过结构与形态相关性分析发现，随着HFP含量增加， β 相先后以ECCs和FCCs为主要形态出现。WAXD表征进一步证实，高HFP含量下，高压诱导产生的 β 相发生明显的晶格膨胀，其对应的 d_{110} 一度接近 α 相，这反映了少量HFP单元以缺陷形式在高压结晶过程中排入晶格，从而降低了 β 相的有序度。HFP单元抑制ECCs形成可归因于其庞大的侧基尺寸，在热力学和动力学上均对高压h相增厚或ECCs生长产生阻碍作用。而HFP单元促进高压诱导 β 相形成，原因可能在于其空间位阻效应，其不仅有利于VDF链段采取全反式TTTT构象，同时也有助于稳定高压诱导的TTTT构象，防止无法增厚的h相在结晶过程中松弛为 α -FCCs。

此外，尽管HFP共聚单元的引入抑制了高压条件下极性 β -ECCs的生成，但却能促进大量极性 β -FCCs形成，而不同于纯PVDF体系，过程中并不伴随明显的材料热降解，这一加工特性为实际材料应用带来优势。

REFERENCES

- 1 Stadlober, B.; Zirkel, M.; Irimia-Vladu, M. Route towards sustainable smart sensors: ferroelectric polyvinylidene fluoride-based materials and their integration in flexible electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(6), 1787–1825.
- 2 Qin, B.; Wang, P.; Xing, W. L.; Tan, S. B.; Wei, X. Y.; Zhang, Z. C. Electroactive properties of PVDF-based ferroelectric polymers: a review. *Macromol. Rapid Commun.*, **2026**, 47(2), e00683.
- 3 Dong, Y. F.; Wu, J. H.; Hu, J.; Yan, S. K.; Müller, A. J.; Sun, X. L. Thermal-field-tuned heterogeneous amorphous states of poly(vinylidene fluoride) films with precise transition from nonpolar to polar phase. *Macromolecules*, **2022**, 55(21), 9671–9679.

- 4 Cui, Z. L.; Hassankiadeh, N. T.; Zhuang, Y. B.; Drioli, E.; Lee, Y. M. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes. *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 51, 94–126.
- 5 Sencadas, V.; Gregorio, R. Jr, Lanceros-Méndez, S. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2009**, 48(3), 514–525.
- 6 Gradys, A.; Sajkiewicz, P.; Adamovsky, S.; Minakov, A.; Schick, C. Crystallization of poly(vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling. *Thermochim. Acta*, **2007**, 461(1–2), 153–157.
- 7 Davis, G. T.; McKinney, J. E.; Broadhurst, M. G.; Roth, S. C. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49(10), 4998–5002.
- 8 Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H. The crystallization behaviour and phase diagram of extended-chain crystals of poly(vinylidene fluoride) under high pressure. *Polymer*, **1996**, 37(1), 85–91.
- 9 Huang, Z. X.; Wang, M. M.; Feng, Y. H.; Qu, J. P. β -phase formation of polyvinylidene fluoride *via* hot pressing under cyclic pulsating pressure. *Macromolecules*, **2020**, 53(19), 8494–8501.
- 10 Chen, Y.; Yang, D. Effect of quenching temperature on the crystalline structure of poly(vinylidene fluoride). *Acta Polym. Sin.*, **1995**, 5, 519–522.
- 11 Feng, M. T.; Wan, R. R.; Hu, J.; Li, H. H.; Wang, S. J.; Yan, S. K.; Sun, X. L. The $\gamma \rightarrow \beta$ phase-transition behavior of polyvinylidene fluoride under uniaxial drawing. *CrystEngComm*, **2023**, 25(36), 5184–5192.
- 12 Yang, S. G.; Zhang, Z. Y.; Zhang, L. Q.; Cui, J. M.; Lei, J.; Liu, F.; Zeng, X. B.; Ungar, G. A critical temperature-pressure window for attaining a giant piezoelectric voltage coefficient in poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **2025**, 58(18), 9887–9896.
- 13 Hattori, T.; Kanaoka, M.; Ohigashi, H. Improved piezoelectricity in thick lamellar β -form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure. *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79(4), 2016–2022.
- 14 Hikosaka, M.; Sakurai, K.; Keller, H. O. Role of transient metastable hexagonal phase in the formation of extended chain single crystals of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33(1R), 214.
- 15 Hattori, H.; Watanabe, T.; Akama, S.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H. The high-pressure crystallization behaviours and piezoelectricity of extended chain lamellar crystals of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymers with high molar content of vinylidene fluoride. *Polymer*, **1997**, 38(14), 3505–3511.
- 16 Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(4), 683–706.
- 17 Fukada, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, **2000**, 47(6), 1277–1290.
- 18 Huan, Y.; Liu, Y. Y.; Yang, Y. F.; Wu, Y. N. Influence of extrusion, stretching and poling on the structural and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(2), 858–862.
- 19 Jayasuriya, A. C.; Schirokauer, A.; Scheinbeim, J. I. Crystal-structure dependence of electroactive properties in differently prepared poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymer films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2001**, 39(22), 2793–2799.
- 20 He, X. J.; Yao, K.; Gan, B. K. Phase transition and properties of a ferroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer. *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97(8), 084101.
- 21 付浩, 肖长发, 孙乐乐, 潘健, 权全. 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物纤维结构与性能表征. *高分子学报*, **2018**, (5), 624–631.
- 22 Huang, H. D.; Wang, Z. Q.; Zhang, Z.; Wang, C. Y.; Liu, Y. P.; Liu, C. T.; Shao, C. G.; Wang, Z. Dual role of ionic liquid in high-pressure formation of extended-chain poly(vinylidene fluoride) crystals: interplay between thermodynamics and kinetics. *Macromolecules*, **2025**, 58(9), 4555–4568.
- 23 Vaughan, A. S. Etching and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Mater. Sci.*, **1993**, 28(7), 1805–1813.
- 24 Cai, X. M.; Lei, T. P.; Sun, D. H.; Lin, L. W. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Adv.*, **2017**, 7(25), 15382–15389.
- 25 Ye, Q. Y.; Sun, J. H.; Huang, C. X.; Huang, H. D.; Zhang, L. J.; Zhang, Z.; Dong, B. B.; Liu, C. T.; Wang, Z. Chain orientation-dependent polymorphic crystallization of poly(vinylidene fluoride): a guide to achieving polar phases. *Macromolecules*, **2024**, 57(8), 3671–3686.
- 26 Gregorio, R. Cestari Jr, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1994**, 32(5), 859–870.

- 27 Li, Y.; Tang, S. D.; Pan, M. W.; Zhu, L.; Zhong, G. J.; Li, Z. M. Polymorphic extended-chain and folded-chain crystals in poly(vinylidene fluoride) achieved by combination of high pressure and ion-dipole interaction. *Macromolecules*, **2015**, 48(23), 8565–8573.
- 28 Arshad, A. N.; Wahid, M. H. M.; Rusop, M.; Majid, W. H. A.; Subban, R. H. Y.; Rozana, M. D. Dielectric and structural properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) filled with magnesium oxide nanofillers. *J. Nanomater.*, **2019**, 2019, 5961563.
- 29 Furukawa, T.; Takahashi, Y.; Nakajima, T. Recent advances in ferroelectric polymer thin films for memory applications. *Curr. Appl. Phys.*, **2010**, 10(1), e62–e67.
- 30 Bai, X.; Hou, C. Y.; Chu, X.; Sun, X. L.; Yan, S. K. Grain-size engineering unlocks curie transition dynamics in P(VDF-TrFE). *Macromolecules*, **2025**, 58(14), 7334–7342.
- 31 Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, **1987**, 28(4), 617–626.
- 32 Nakhmanson, S. M.; Nardelli, M. B.; Bernholc, J. Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene. *Phys. Rev. B*, **2005**, 72(11), 115210.
- 33 Neese, B.; Wang, Y.; Chu, B. J.; Ren, K. L.; Liu, S.; Zhang, Q. M.; Huang, C.; West, J. Piezoelectric responses in poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymers. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90(24), 242917.
- 34 Hikosaka, M. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals (FCCs) and extended-chain crystals (ECCs) of linear-chain polymers: 2. Origin of FCC and ECC. *Polymer*, **1990**, 31(3), 458–468.
- 35 Koga, K.; Nakano, N.; Hattori, T.; Ohigashi, H. Crystallization, field-induced phase transformation, thermally induced phase transition, and piezoelectric activity in p(vinylidene fluoride-TrFE) copolymers with high molar content of vinylidene fluoride. *J. Appl. Phys.*, **1990**, 67(2), 965–974.

Research Article

Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) Copolymer under High-pressure External Fields

Zi-qi Wang¹, Zheng-song Hu¹, Chong-yang Wang¹, Yan-ping Liu^{2*}, Chun-guang Shao¹, Zhen Wang^{1*}

⁽¹⁾National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Key Laboratory of Materials Processing and Mold (Zhengzhou University), Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

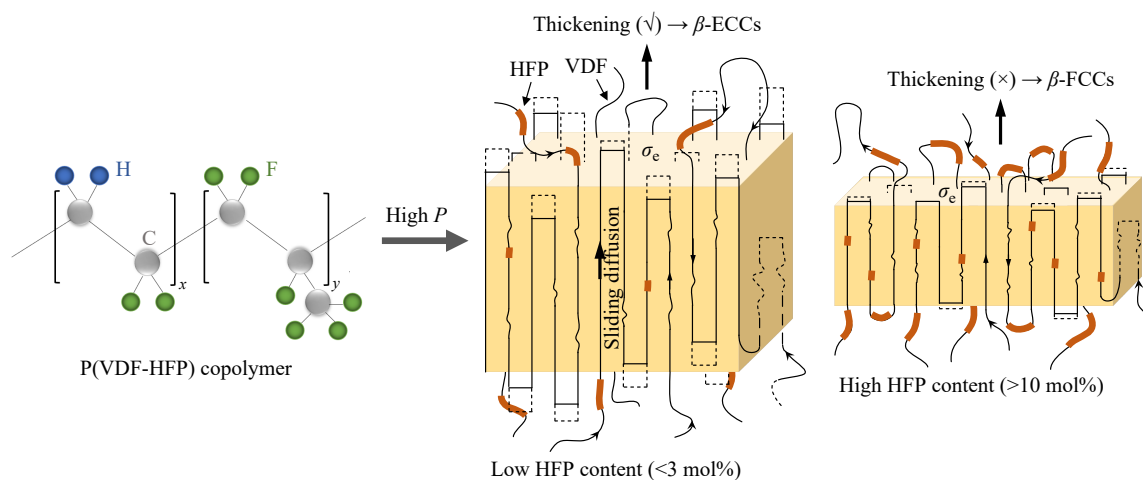
⁽²⁾School of Mechanics and Safety Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract The composition of copolymer units plays a crucial role in determining the structure and performance of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)) copolymers. This study employed samples with varying HFP contents to systematically investigate the crystallization behavior of P(VDF-HFP) melts under high-pressure external fields, as well as the evolution of their phase structures and morphologies under different temperature and pressure conditions. The results demonstrated that an increase in the HFP copolymer unit content progressively suppresses the formation of extended chain crystals (ECCs) under high pressure. This suppression can be primarily attributed to the large side group volume of HFP, which thermodynamically and kinetically hinders the growth of the high-pressure hexagonal (h) phase. Consequently, both the ECC content and melting point decreased. Conversely, the introduction of HFP significantly enhanced the generation of the polar β -phase induced by high pressure. As the HFP content increased, the β -phase emerged successively in the form of ECCs and folded chain crystals (FCCs). Under high-pressure external fields, the promoting effect of HFP on β -phase formation is likely due to its steric hindrance, which facilitates the generation of the all-*trans* (TTTT) conformation and stabilizes the TTTT conformation, induced by high pressure. This stabilization prevents the h-phase, which

* Corresponding authors: Yan-ping Liu, E-mail: ypliu@zzu.edu.cn

Zhen Wang, E-mail: wangz@zzu.edu.cn

cannot thicken, from relaxing into α -FCCs during crystallization. During this process, the β -phase exhibits significant lattice expansion, with the (110) interplanar distances approaching those of the α -phase. This suggests that a small number of HFP units were incorporated into the lattice as defects, which reduced the crystalline order. Furthermore, unlike pure PVDF, the incorporation of HFP effectively mitigates the thermal degradation of the material while significantly promoting the formation of the β -phase under high pressure. This characteristic provides substantial advantages for practical applications of the material.



Keywords Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene); High-pressure crystallization; Extended chain crystals; Folded chain crystals; β -Phase