http://pmse.scu.edu.cn

拉伸配比对聚偏氟乙烯纤维晶型结构与性能的影响

魏永成, 闫静静, 李欣雨, 何 想, 肖长发
(上海工程技术大学 纺织服装学院, 上海 201620)

摘要: 为明晰实际生产过程中聚偏氟乙烯(PVDF)纤维在喷丝头拉伸阶段拉伸到什么程度再进行后拉伸(总拉伸比中喷丝头拉伸比和后拉伸比的分配,即拉伸配比),文中探讨了不同拉伸配比对 PVDF 纤维晶型结构的影响。采用熔融纺丝法制备了具有不同喷丝头拉伸比的 PVDF 纤维,进一步通过后拉伸处理制备了具有不同后拉伸比的 PVDF 纤维。采用傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热分析等表征技术,分析了纤维的晶型结构和性能。结果表明,提高喷丝头拉伸比可以显著改善 PVDF 纤维的结晶结构,使纤维的结晶度从 41.3% 提升至 57.4%;相比之下,后拉伸工艺的影响主要体现在晶型转变方面,提高后拉伸比能更有效地诱导 α 晶型向 β 晶型转变,纤维的 β 晶型含量从 40.2% 提升至 75.3%,力学性能提升也较显著,从 85 MPa 增长到 350 MPa;喷丝头拉伸和后拉伸在 PVDF 纤维制备过程中具有协同效应,前者主要调控结晶度,后者主导晶型优化,二者的合理搭配可实现对 PVDF 纤维结构和性能的精准调控。

关键词: 聚偏氟乙烯纤维;结晶结构;拉伸配比;力学性能
中图分类号: TQ342^{+}.712 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)05-0052-12

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种多晶型半结晶聚合物,是最重要的含氟聚合物之一[1, 2],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,广泛应用于电子电气、生物医学、石油化工等诸多领域[3~5]。PVDF 聚合物主要有 3 种晶型结构,即 α,β 和 γ 相,α 晶型大分子晶格构象为 TGTG′,在聚合物熔体结晶过程中形成,不显极性;β 晶型是 PVDF 重要的结晶形式,一般存在于拉伸取向的 PVDF 中,β 晶型大分子在晶格中的构象为 TTTT,分子链排列规整,极化程度高;γ 晶型是非取向的,γ 晶型大分子在晶格中的构象为 TTTGTTTG[6~8]。

PVDF 的 β 晶型在材料的压电和铁电性能中起着至关重要的作用[9]。为了提高 PVDF 纤维中 β 晶型的含量,通常会通过多种手段制备纤维,其中拉伸处理是最有效的方法之一[10, 11]。在纤维制备过程中存在 2 个拉伸形变过程,其中,通过后处理工艺对固态纤维进行拉伸的过程为后拉伸过程(产生的纤维形变程度用后拉伸比计量),将聚合物树脂以熔融状态从纺丝组件的喷丝头处挤出并卷绕发生形变的过程为喷丝头拉伸过程(此时产生的形变程度用喷丝头拉伸比计量,所形成的纤维称为初生纤维)。Li 等[12]研究了拉伸条件对 PVDF 从 α 相到 β 相转变的影响,在光学显微镜中观察了拉伸应力下 PVDF 结晶结构的变化,使用 3D 数字显微镜和红外显微镜研究了拉伸后的样品,结果表明,拉伸温度和拉伸比对于 PVDF 从 α 晶型转变为 β 晶型至关重要。Yan 等[13]通过熔融纺丝法制备了具有不同石墨烯(GE)含量的 PVDF 初生复合纤维,然后在热处理条件下对初生纤维进行后拉伸,获得了后拉伸复合纤维,研究了 GE 含量和后拉伸比对纤维晶体结构和性能的影响,发现 GE 的添加在一定程度上可改善 β 晶型的含量和取向,后拉伸比对晶相从 α 到 β 的转变和晶体的取向有显著影响。Matsushige 等[14]通过纤维

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0087
收稿日期: 2025-05-22
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3810501); 国家自然科学基金面上项目(52173038)
通讯联系人: 闫静静, 主要从事纤维新材料研究, E-mail: yjjing2016@163.com

拉伸实验研究了 α 晶型 PVDF 的转变过程,发现 α 晶型向 β 晶型的转变始于 PVDF 发生细颈现象的阶段,这一研究表明,拉伸过程中的细颈现象是晶型转变的关键因素,β 晶型主要存在于拉伸取向的 PVDF 中。虽然以上研究者均对 PVDF 纤维的晶型转变做了一定研究,但仅仅局限于单一的喷丝头拉伸过程或后拉伸过程对 PVDF 纤维晶型转变的影响[15,16]。在实际生产过程中,喷丝头拉伸过程和后拉伸过程是同时存在的,因此,PVDF 纤维在喷丝头拉伸过程中拉伸到什么程度再进行后拉伸也是需要被关注的。笔者团队前期对采用熔融纺丝制备的 PVDF 纤维进行了研究[17],进一步明晰了拉伸过程中聚偏氟乙烯纤维晶体结构的变化,但也仅限于单一的喷丝头拉伸比和后拉伸比各自对纤维结晶结构的影响,没有进一步研究纤维的总拉伸比(喷丝头拉伸比和后拉伸比)到底如何分配(即拉伸配比)更合适。

因此,本文首先采用熔融纺丝法制备了具有不同喷丝头拉伸比的 PVDF 初生纤维,研究了喷丝头拉伸比对 PVDF 初生纤维结构与性能的影响,然后采用不同喷丝头拉伸和后拉伸配比得到 PVDF 纤维,分析讨论了不同拉伸配比对 PVDF 纤维晶型结构与性能的影响。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚偏氟乙烯:SOLEF 6010,熔融流动指数(MFI)为 2 g/10 min(230 ℃,2.16 kg),密度为 1.78 g/cm^3,法国苏威公司。

电子拉力试验机:JBGW-400 型,扬州市精博试验机械有限公司;综合热分析仪:HCT-1 型,北京恒久实验设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:WQF-530 型,北京北分瑞利分析仪器有限公司;智能多功能 X 射线衍射仪:SmartLab SE 型,日本理学(Rigaku)公司;扫描电子显微镜:MIRA LMS 型,捷克泰思肯贸易(上海)有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　PVDF 初生纤维的制备:将 PVDF 粉末置于 80 ℃烘箱中干燥 4 h,确保其无水分。将干燥后的 PVDF 粉末加入柱塞纺丝机中,采用梯度升温法逐步加热原料至充分熔融。在升温过程中,通过向下挤压排除原料中的空气,防止气泡对纺丝产生影响。首先在 120 ℃保温 10 min,随后升温至 150 ℃并保温 20 min,最后升温至 230 ℃并保温 20 min,确保 PVDF 聚合物完全熔融。接着,在保持挤出速度不变的情况下,通过调整卷绕速度,制备具有不同喷丝头拉伸比的 PVDF 初生纤维,喷丝头拉伸比分别为 17,34,51,102 和 170,依次命名为 F1,F2,F3,F4 和 F5。

1.2.2　PVDF 纤维的制备

(1)喷丝头拉伸比相同后拉伸比不同的 PVDF 纤维的制备:首先,采用上文所述初生纤维的制备方法,制备喷丝头拉伸比为 17 的 PVDF 初生纤维,然后利用电子拉力试验机对该 PVDF 初生纤维进行后拉伸处理。将初生纤维在 90 ℃保温 30 min 后,以 10 mm/min 的拉伸速度进行后拉伸处理,后拉伸结束后保温 30 min 以完成热定型。通过调整后拉伸比,分别制备后拉伸比为 1,2,3,4 和 5 的 PVDF 纤维,依次标记为 F1,F1-2,F1-3,F1-4 和 F1-5。

(2)喷丝头拉伸比不同后拉伸比相同的 PVDF 纤维的制备:为探究后拉伸比相同时,不同喷丝头拉伸比对 PVDF 纤维晶型和性能的影响,首先采用上文所述初生纤维的制备方法,制备喷丝头拉伸比分别为 17,34,51 和 102 的 PVDF 初生纤维,然后利用电子拉力试验机分别对其进行相同的后拉伸处理。将初生纤维分别在 90 ℃于电子拉力试验机中保温 30 min 后进行后拉伸比为 2 的拉伸处理,拉伸后于 90 ℃保温 30 min 后取出纤维,获得喷丝头拉伸比不同后拉伸比相同的 PVDF 纤维,分别记作 F1-2,F2-2,F3-2 和 F4-2。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对纤维试样进行红外扫描分析。测试过程中将纤维放到晶体上遮挡住红外光,压紧固定。分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次,衰减全反射(ATR)模式,在 400~4000 cm^{-1} 扫描。使用式(1)计算 PVDF 纤维中 β 晶型相对含量[18]

$$F(\beta)=\frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha+A_\beta}=\frac{A_\beta}{1.26A_\alpha+A_\beta} \quad (1)$$

式中:$F(\beta)$——β 相含量;A_α 和 A_β——分别是在 764 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的吸光度;K_α 和 K_β——分别是相应波数的吸收系数,其值分别是 6.1×10^4 cm^2/

mol 和 7.7×10^4 cm^2/mol。

1.3.2 扫描电子显微镜分析：取微量纤维样品直接黏到导电胶上，使用溅射镀膜仪对纤维表面进行喷金，喷金电流为 10 mA。随后使用扫描电子显微镜（SEM）拍摄样品形貌，加速电压为 3 kV。

1.3.3 热性能分析：样品质量 5～10 mg，在氮气氛围中，从 25～700 ℃以速度 10 ℃/min 升温。采用式（2）计算结晶度

$$X_c=\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{2}$$

式中：X_c——结晶度，%；ΔH_m——DSC 测得的纤维熔融焓，根据熔融吸热峰的面积计算得到；ΔH_m^0——纤维完全结晶时的熔融焓，104.7 J/g。

1.3.4 X 射线衍射分析：对纤维样品进行 XRD 分析。Cu-Kα 辐射源，波长 λ = 0.154 nm，扫描步长 0.05°，扫描范围 2θ= 10°～45°，测试时需保持纤维样品垂直于 X 射线平行紧密排列。

1.3.5 力学性能测试：室温，夹持距离为 100 mm，拉伸速度为 500 mm/min。每组试样测试 10 次，取平均值，得到拉伸强度和断裂伸长率。需截取大于 100 mm 长度的纤维用于测试，以满足所设定的夹持距离。

2 结果与讨论

2.1 喷丝头拉伸比对 PVDF 初生纤维结晶结构与性能的影响

2.1.1 红外分析：红外吸收光谱是由不停振动和转动的分子运动所产生，不同晶型分子振动不同，其红外吸收光谱有差异。PVDF 主要包含 α 晶型和 β 晶型 2 种晶型，它们在红外光谱中具有特定的特征吸收峰，α 晶型在红外光谱中吸收峰的波数为 615 cm^{-1}，764 cm^{-1}，795 cm^{-1}，855 cm^{-1}，975 cm^{-1}，1152 cm^{-1} 及 1383 cm^{-1}，β 晶型为 840 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1}[6]。Fig.1 为具有不同喷丝头拉伸比的 PVDF 初生纤维的光谱图及 β 晶相对含量。从图中可以观察到，在 1383 cm^{-1}，975 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 出现了较明显的 α 特征吸收峰，在 1280 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 出现了 β 特征吸收峰，表明初生纤维中既有 α 晶型也有 β 晶型。随喷丝头拉伸比的提高，PVDF 初生纤维 α 晶型特征吸收峰逐渐减弱，β 晶型特征吸收峰逐渐增强，说明随喷丝头拉伸比提高，PVDF 初生纤维内 α 晶型有向 β 晶型转变的趋势。这是因为拉伸应力对大分子链排列有影响，喷丝头拉伸比较低时，PVDF 分子链更倾向于形成稳定的 α 晶型，随着喷丝头拉伸比增加，纤维轴向受到更大的拉力作用，从而促进了分子链的运动，使其更容易形成 β 晶型。

利用 FT-IR 数据可计算出随着喷丝头拉伸比增大 β 晶型在纤维内的含量，结果如 Tab.1 和 Fig.1(b) 所示。由 Tab.1 可知，随喷丝头拉伸比提高，PVDF 初生纤维中 F（β）逐渐增大，由 40.2% 增长到 43.9%。表明使用低喷丝头拉伸比制备的 PVDF 初生纤维中主要含有 α 晶型，伴有少量的 β 晶型。随着喷丝头拉伸比提高，PVDF 初生纤维的结晶结构得到改善，说明喷丝头拉伸比的提高在一定程度上对 α 晶型向 β 晶型的转变是有益的，这对提高 PVDF 纤维的极性具有重要意义。

2.1.2 表面形貌分析：Fig.2 为 PVDF 初生纤维的

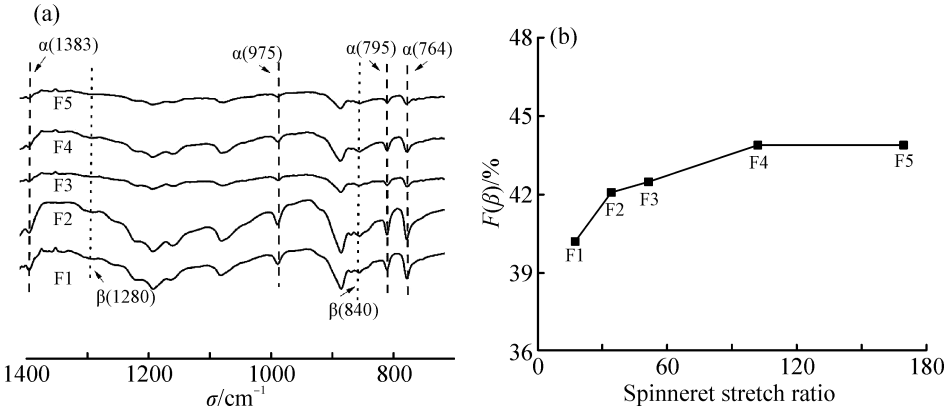


Fig. 1 (a) FT-IR spectra of PVDF primary fibers; (b) content of β crystalline phase in the crystalline phase

Tab. 1　$F(\beta)$ of PVDF primary fibers

Samples	A_β	A_α	$F(\beta)$/%
F1	0.117	0.099	40.2
F2	0.107	0.099	42.1
F3	0.055	0.051	42.5
F4	0.084	0.083	43.9
F5	0.057	0.056	43.9

note: A_β: absorbance of PVDF β crystalline phase at 840 cm^{-1}; A_α: absorbance of PVDF α crystalline phase at 764 cm^{-1}; $F(\beta)$: content of β crystalline phase in the crystalline phase

SEM 图。观察可知,不同喷丝头拉伸比对 PVDF 初生纤维表面形貌产生了显著影响。当喷丝头拉伸比较低时,纤维表面较为粗糙,且存在明显的凹凸沟槽纹理,这可能是由于此阶段纤维内部分子链取向较低、晶体结构松散所致。随着喷丝头拉伸比提高,纤维表面逐渐平滑,表明分子链在喷丝头拉伸作用下重新排列,表面缺陷减少。纤维表面趋于高度平整的现象,进一步证明高喷丝头拉伸比可促使分子链取向增强,而使纤维表面变得光滑。结合红外光谱分析,喷丝头拉伸比的提高不仅改善了纤维表面形态,还促进了内部结晶结构的变化。

2.1.3　热性能分析:DSC 是研究聚合物热性能的重要方法,通过分析熔融吸热峰,可以推断材料的晶型组成及其结晶度变化。观察 Fig.3 发现,所制备的初生纤维在 160 ℃到 200 ℃之间出现熔融吸热峰,且随着喷丝头拉伸比的增大出现双熔融峰。对 PVDF 不同晶型 DSC 曲线的研究表明,α 晶型熔点比 β 晶型略高,因此,可通过 DSC 曲线熔融峰的位置区分 2 种晶型[19]。由 Fig.3 可知,随着喷丝头拉伸比增大,初生纤维的熔融峰出现略微向低温方向移动的趋势,说明提高喷丝头拉伸比可以降低初生纤维的熔融温度,表示初生纤维中 β 晶型含量增多,提高喷丝头拉伸比对提高初生纤维内 β 晶型含量有利,且 β 晶型含量随着喷丝头拉伸比的增大而增多,但熔融温度的变化并不明显,说明提高喷丝头拉伸比对提高 β 晶型含量作用有限。此外,当喷丝头拉伸比提高到一定程度后(如 F4 和 F5),熔融峰向高温方向移动,且出现了双熔融峰现象,这主要是由于初生纤维内部大分子链的取向排列趋于规整导致的。

由 Tab.2 可知,PVDF 初生纤维的结晶度随着喷丝头拉伸比的增大而增加,由最初的 41.3% 提高到 57.4%,这是因为原料在高温作用下呈熔融形态,其内部晶区主要为无定形非晶区,大分子链呈不规则排列,纺丝过程中,聚合物熔体经喷丝头挤出拉伸成为纤维,在冷却固化过程中受卷绕张力的影响,大分

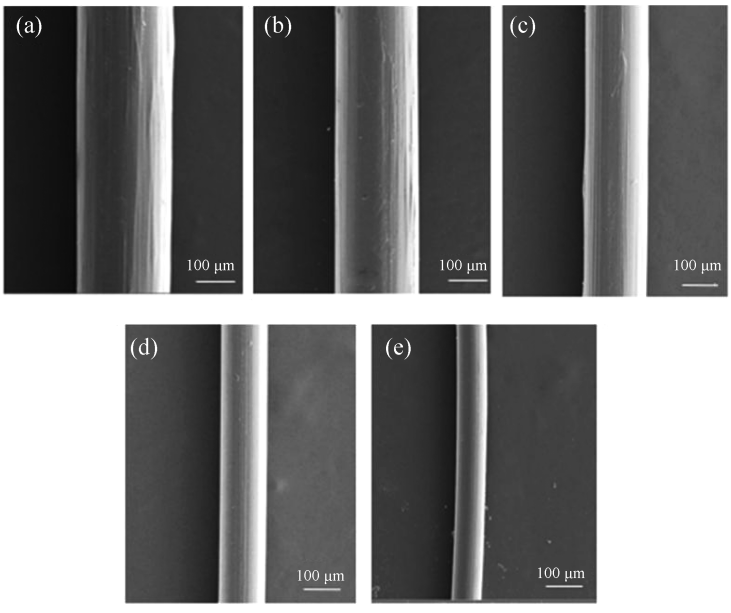


Fig. 2　SEM image of PVDF primary fiber: (a) F1; (b) F2; (c) F3; (d) F4; (e) F5

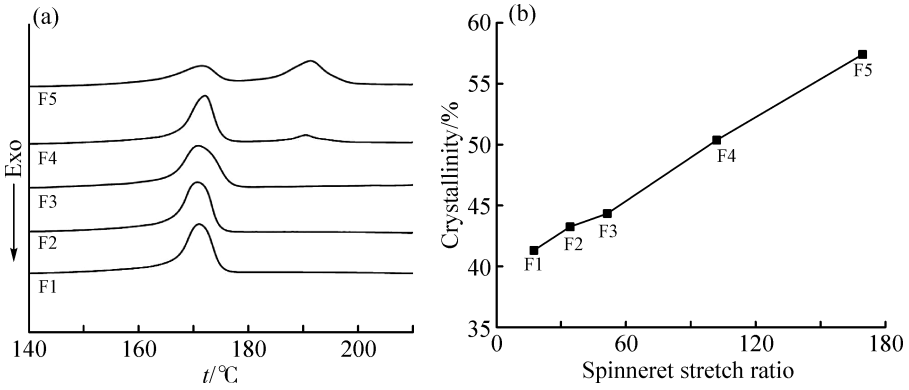


Fig. 3 (a) DSC curve and (b) crystallinity of PVDF primary fibers

子链通过滑移运动改变构象,向有序排列过渡,伴随着分子链的移动,纤维内的大分子链由卷曲形态逐渐被拉直,其内部非结晶区在外力作用下转变成结晶区,导致纤维内部的结晶度提高。并且喷丝头拉伸比越大,相同挤出条件下其卷绕速度越快,纤维经拉伸固化越快,从而使结晶度提高。根据 Fig.3(b)可知,初生纤维的结晶度和喷丝头拉伸比的大小呈近似线性关系,提高喷丝头拉伸比,能明显改善 PVDF 初生纤维的结晶度。

Tab. 2 Crystallinity of PVDF primary fibers

Samples	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
F1	43.2	41.3
F2	45.3	43.3
F3	46.4	44.3
F4	52.8	50.4
F5	60.1	57.4

2.1.4 X 射线衍射分析:为进一步探究不同喷丝头拉伸比对初生纤维晶型与结构的影响,对初生纤维进行了 XRD 测试。通常,PVDF 的 α 晶型特征衍射峰在 2θ = 17.8°, 18.5°, 19.9° 和 26.6°, 分别属于(100),(020),(110)和(021)晶面;β 晶型特征衍射峰在 2θ = 20.4° 和 36.2°,属于(110/200)和(001)晶面[20]。根据 Fig.4 PVDF 初生纤维的 XRD 图可知,制备的不同喷丝头拉伸比 PVDF 初生纤维中同时存在 α 晶型和 β 晶型,且随着喷丝头拉伸比增大,初生纤维的 α 晶型衍射峰强度和 β 晶型衍射峰强度均逐渐增强,表明增加喷丝头拉伸比,可显著改善 PVDF 初生纤维的结晶结构,有利于结晶度的提高。这是因为随着喷丝头拉伸比增大,初生纤维所受的卷绕张力增大,初生纤维内部的大分子链受拉伸作用由无序状态逐渐转变为更加规整的排列,导致初生纤维逐步从非晶态转变为结晶态。上文扫描电镜图和 DSC 曲线也表明,提高喷丝头拉伸比,初生纤维的取向度得到改善,结晶度显著提高。

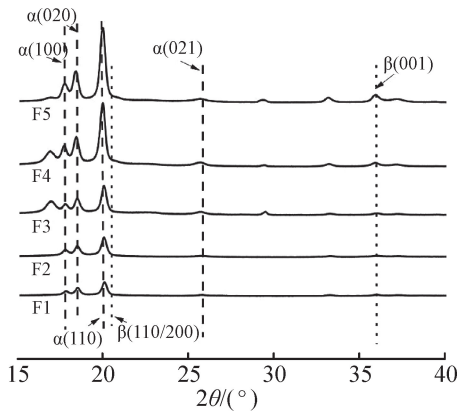


Fig. 4 XRD patterns of PVDF primary fibers

2.1.5 力学性能:纺丝工艺的变化会影响纤维的结构,而纤维结构的变化会影响纤维的性能。纤维的弹性模量是指应力-应变曲线起始部分的斜率,可反映纤维的刚性。由 Fig.5(a)可知,随着喷丝头拉伸比增大,PVDF 初生纤维的拉伸强度逐渐提高,断裂伸长率逐渐减小,表明提高喷丝头拉伸比有助于增强纤维的抗变形能力。由 Fig.5(b)可知,当喷丝头拉伸比从 17(F1)增加到 51(F3)时,纤维的拉伸强度变化较小,但当喷丝头拉伸比从 51(F3)增大到 102(F4)时,拉伸强度出现显著增加。纤维的拉伸强度

和其自身的结构紧密相关。这一变化主要是因为 PVDF 初生纤维结晶度的提高,结晶区的增多及大分子链的规整排列,使纤维在受力时表现出更高的拉伸强度。然而,当喷丝头拉伸比从 102(F4)增加到 170(F5)时,拉伸强度的提升速度减缓。这可能是由于喷丝头拉伸比增大到一定程度时,晶型转变的改变程度变小,此时进一步增大喷丝头拉伸比,虽然拉伸应力变大,但是由于相同挤出速度下,卷绕速度加快,纤维内可以发生单键内旋转的时间变短,导致晶型转变的程度变小,因此,喷丝头拉伸比增加到一定程度后,其对 PVDF 初生纤维拉伸强度的改善开始变得缓慢。

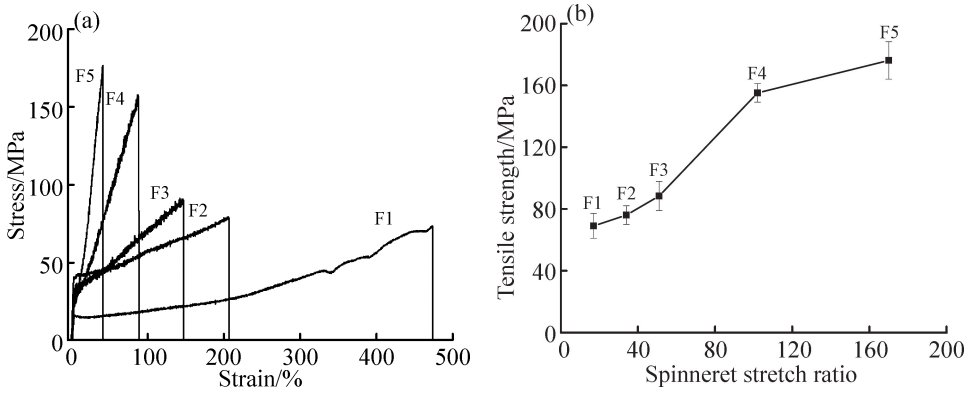


Fig. 5　(a) stress-strain curve and (b) bensile strength of PVDF primary fibers

2.2　拉伸配比对 PVDF 纤维结晶结构与性能的影响

为探究不同喷丝头拉伸和后拉伸配比对 PVDF 纤维结晶结构与性能的影响,制备了具有不同拉伸配比的 PVDF 纤维。

2.2.1　固定喷丝头拉伸比情况下改变后拉伸比

(1)红外分析:Fig.6 为喷丝头拉伸比相同后拉伸比不同的 PVDF 纤维的 FT-IR 图。根据 Fig.6 可知,随着后拉伸比增加,α 晶型的特征吸收峰逐渐减弱,β 晶型的特征吸收峰逐渐增强,这表明,后拉伸过程有助于 α 晶型向 β 晶型转变。PVDF 具有多晶型特性,其分子链可以呈现不同的构象。在后拉伸过程中,纤维受到外力作用,大分子链沿应力方向取向,产生伸长,导致大分子链的构象发生变化,从而促进晶型转变。与喷丝头拉伸不同,较小的后拉伸比即可导致较大的晶型结构转变,显著提高 β 晶型含量。这是因为后拉伸过程的温度较低,发生形变的是固态的纤维,产生的拉伸应力较大,更适于晶型的转变,此时纤维的变形主要来源于大分子链段的运动。根据文献报道,PVDF 在 90 ℃保持 30 min 时,其 β 相含量可达到结晶部分的最高值,这一条件被认为是一个相对优化的温度[21]。当纤维在 90 ℃保温 30 min 后,分子链的热动能增加,使得在后拉伸过程中大分子链更容易发生链段运动和内旋转,从而促进 β 晶型的形成,提升 β 晶型含量,并有利于纤维的结晶。

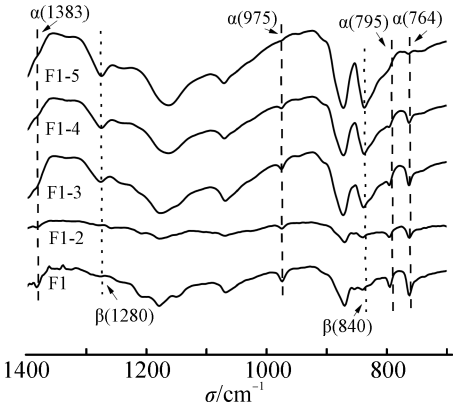


Fig. 6　FT-IR spectra of PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios

根据 Tab.3 可知,经过后拉伸处理,PVDF 纤维中的 β 晶型含量从 40.2% 增加到 75.3%。相比仅通过喷丝头拉伸制备的 PVDF 初生纤维,经适当后拉伸过程制备的 PVDF 纤维 β 晶型含量更高,变化更显著。这是因为喷丝头拉伸过程中,PVDF 树脂在纺

Tab. 3 $F(\beta)$ of PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios

Samples	A_α	A_β	$F(\beta)$/%
F1	0.117	0.099	40.2
F1-2	0.172	0.171	43.9
F1-3	0.090	0.160	58.4
F1-4	0.069	0.164	65.3
F1-5	0.061	0.238	75.3

丝机里呈熔融状态,PVDF 熔体从喷丝头挤出经拉伸,发生形变的主要是尚未固化的熔体部分,熔体内的大分子链受力发生滑移,从而形成初生纤维。大分子链的滑移对于结晶度的改善效果更显著,而对于晶型的转变作用相对较小。而将初生纤维进行适当后拉伸,在后拉伸过程中,纤维受外力作用,大分子链发生链段运动和内旋转,从而可显著促进 α 晶型向 β 晶型的转变。

(2)表面形貌分析:从 Fig.7 可以看出,当喷丝头拉伸比相同时,后拉伸比越大,纤维表面会发生更大的形变。这是因为在此过程中,后拉伸比越大,纤维会受到更强的拉伸应力,且在后拉伸过程中,纤维的分子链会沿着拉力的方向取向,较大的后拉伸比使得分子链的取向更加明显,纤维的结构更加有序。从 Fig.7 中可看出,当喷丝头拉伸比相同时,后拉伸比越大,纤维表面沟壑变得更加均匀,说明纤维内的分子链取向更加规整,纤维内非晶区向结晶区转变的更多。

(3)热分析:如 Fig.8(a)所示,当喷丝头拉伸比相同时,随着后拉伸比增大,纤维的熔融峰向低温方向移动,并且熔融峰左侧上升的拐点也向低温方向移动,说明随着后拉伸比增加,纤维内的 α 晶型逐渐转变为 β 晶型。这一现象表明,后拉伸过程促进了晶型转变,与红外光谱分析结果一致。

Fig.8(b)为喷丝头拉伸比相同后拉伸比不同的 PVDF 纤维结晶度随后拉伸比变化的折线图,Tab.4 为喷丝头拉伸比相同后拉伸比不同的 PVDF 纤维结晶度。根据 Fig.8(b)和 Tab.4 可知,经过后拉伸处理后,PVDF 纤维的结晶度从 41.3% 增加至 50.3%,这表明后拉伸过程提高了纤维的结晶度。原因在于后拉伸过程中纤维自身的温度相对较低,较低的温度有助于控制纤维内部的动能,使得大分子链在外力作用下链段能够较为适当地滑动和取向,从而促进结晶的形成。与喷丝头拉伸促进结晶不同的是,喷丝头拉伸过程中温度较高,纤维的动能较大,纤维在受到一定拉伸力时,更容易发生大分子链的滑移。

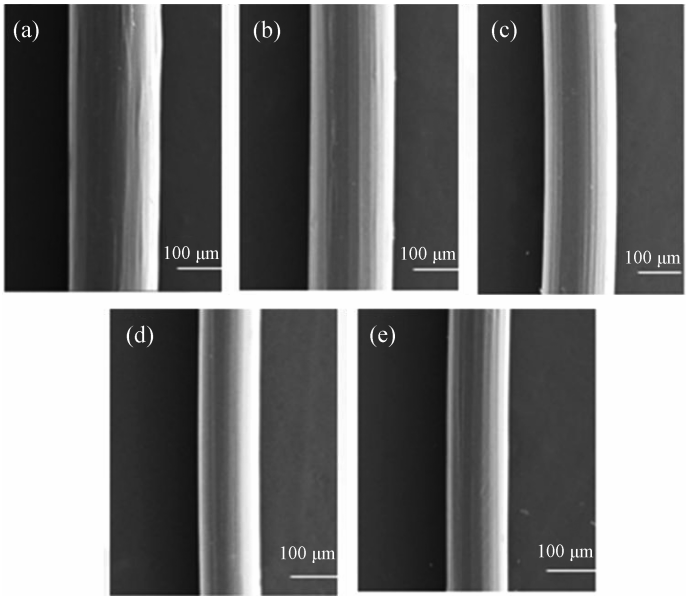


Fig. 7 SEM images of PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios: (a) F1; (b) F1-2; (c) F1-3; (d) F1-4; (e) F1-5

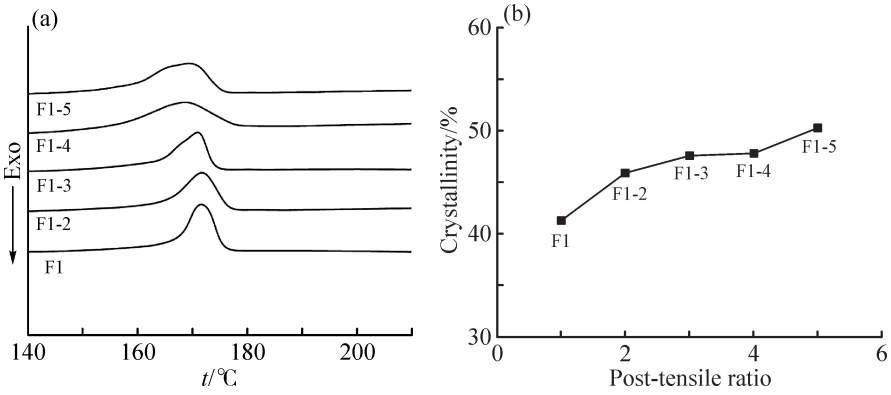


Fig. 8　PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios: (a) DSC curve; (b) crystallinity

Tab. 4　Crystallinity of PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios

Samples	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
F1	43.2	41.3
F1-2	47.9	45.8
F1-3	49.8	47.6
F1-4	50.1	47.8
F1-5	52.6	50.3

(4)力学性能:Fig.9 为喷丝头拉伸比相同时,具有不同后拉伸比的 PVDF 纤维的应力-应变曲线。可以看出,随着后拉伸比增大,纤维的弹性模量逐渐增大。弹性模量的大小取决于高聚物的化学结构及分子间的相互作用力。弹性模量越大,说明纤维的分子链排列越规整,取向度越高。从图中可以看到,纤维的拉伸强度也相应提高,从 86 MPa 增加到 356 MPa,说明后拉伸处理可显著提高纤维的拉伸强度。

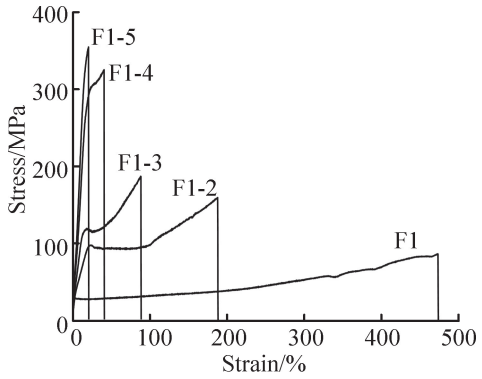


Fig. 9　Stress-strain curves of PVDF fibers with the same spin-stretching ratio and different post-stretching ratios

与具有不同喷丝头拉伸比的 PVDF 初生纤维相比,经后拉伸处理得到的 PVDF 纤维拉伸强度更高。这是因为虽然经喷丝头拉伸后,纤维中的大分子链沿拉伸方向排列趋于规整,减少了分子链的纠缠,提高了单个分子链的承载能力,但在随后的后拉伸过程中,分子链的链段取向得到改善,使分子链排列更加有序,有利于应力的传递,从而进一步提高了纤维的弹性模量和拉伸强度。

2.2.2　固定后拉伸比情况下改变喷丝头拉伸比

(1)红外分析:Fig.10 为采用不同喷丝头拉伸比相同后拉伸比制备的 PVDF 纤维的 FT-IR 图。如 Fig.10(a)可知,当后拉伸比相同时,提高喷丝头拉伸比,PVDF 纤维 β 晶型特征吸收峰增强,α 晶型特征吸收峰变弱,表明 β 晶型含量得到提高,α 晶型含量减少。根据 Tab.5 喷丝头拉伸比不同后拉伸比相同的 PVDF 纤维 β 晶型含量可知,其晶型含量变化趋势大于 PVDF 初生纤维随喷丝头拉伸比增加的变化趋势,如 Fig.10(b)所示。由上文分析可知,提高喷丝头拉伸比和后拉伸比,均有助于 PVDF 纤维晶型的转变,但后拉伸比对晶型转变的影响更大,略微增加后拉伸比即可大大提高 β 晶型含量。因此,当采用仅为 2 的后拉伸比时,提高喷丝头拉伸比可大大改善 PVDF 纤维的 β 晶型含量,尤其是喷丝头拉伸比较大时(F4),效果更显著。这是因为纤维经过较高喷丝头拉伸,其内部非晶区大量减少,大分子排列趋于规整,结晶区较多,后拉伸过程中可向 β 晶型转变的 α 晶型增多。

(2)热分析:Fig.11(a)为喷丝头拉伸比不同后拉伸比相同的 PVDF 纤维的 DSC 图。由图可知,后拉

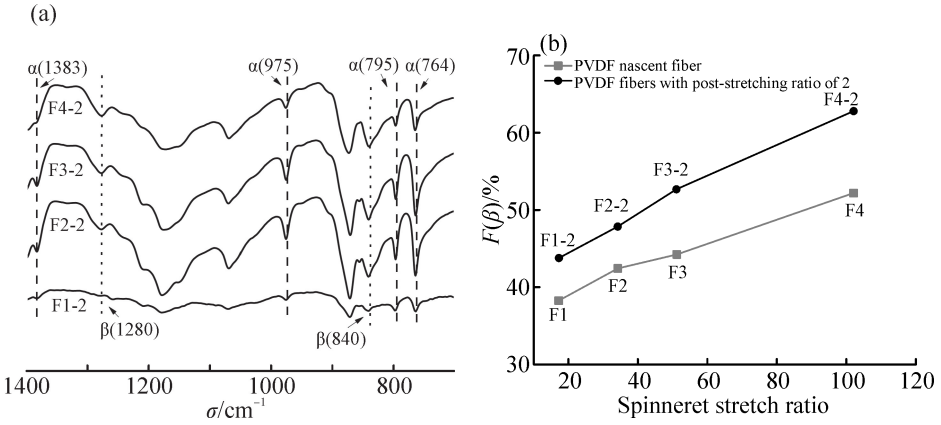


Fig. 10 PVDF fibers with the same post-stretching ratio and different spin-stretching ratios: (a) FT-IR spectra; (b) $F(\beta)$

Tab. 5 $F(\beta)$ of PVDF fibers with the same post-stretching ratio and different spin-stretching ratios

Samples	A_α	A_β	$F(\beta)$/%
F1-2	0.173	0.171	43.9
F2-2	0.184	0.187	44.6
F3-2	0.179	0.191	45.8
F4-2	0.112	0.154	52.1

伸比相同时,随着喷丝头拉伸比增大,PVDF 纤维的熔融峰出现向低温偏移后又向高温方向移动的现象。这主要是由于当喷丝头拉伸比小于 51(F3)时,晶型含量的不同对纤维熔融温度的影响更大,而当喷丝头拉伸比增大到 102(F4)时,大分子链排列规整度和结晶度对纤维熔融温度的影响更大。表明随着喷丝头拉伸比增加,纤维内部的 α 晶型发生了向 β 晶型的转变(与上文红外分析的结果一致),且大分子链排列规整度得到提高。从 Fig.11(b)和 Tab.6 可以看出,采用相同后拉伸比情况下制备的 PVDF 纤维结晶度随着喷丝头拉伸比的提高得到改善,当喷丝头拉伸比小于 51(F3)时,结晶度随喷丝头拉伸比的增加改善效果不明显,但当喷丝头拉伸比增大到 102(F4)时,改善效果较显著。此外,可以发现,当喷丝头拉伸比越小,采用 2 倍后拉伸制备的 PVDF 纤维相比于采用相同喷丝头拉伸比制备的 PVDF 初生纤维,结晶度得到显著提高。这是因为提高喷丝头拉伸比,初生纤维中的大分子链受拉伸应力影响形成了有序的结构。采用较低喷丝头拉伸比制备的初生纤维中大分子链的有序度差,因此,仅通过 2 倍后拉伸即可使其规整结构得到大幅改善;而采用较高喷丝头拉伸比制备的初生纤维中大分子链的有序度较好,使后拉伸过程中大分子链的可调整空间变小、难度变大,因此,仅通过 2 倍后拉伸对其结构规整度改善效果不明显。

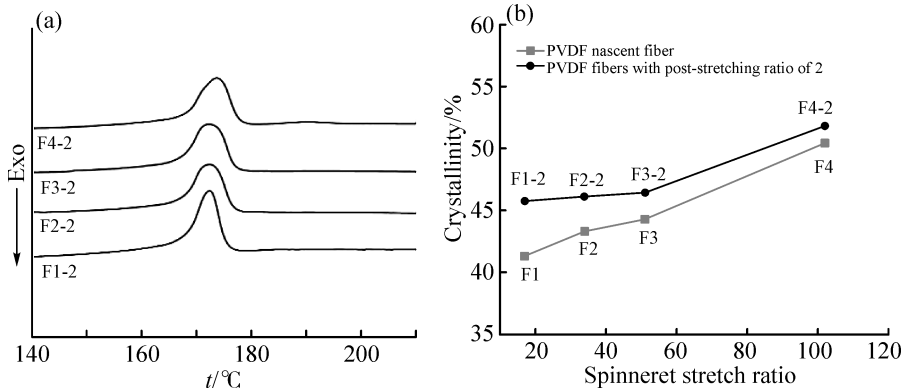


Fig. 11 PVDF fibers with the same post-stretching ratio and different spin-stretching ratios: (a) DSC curve; (b) crystallinity

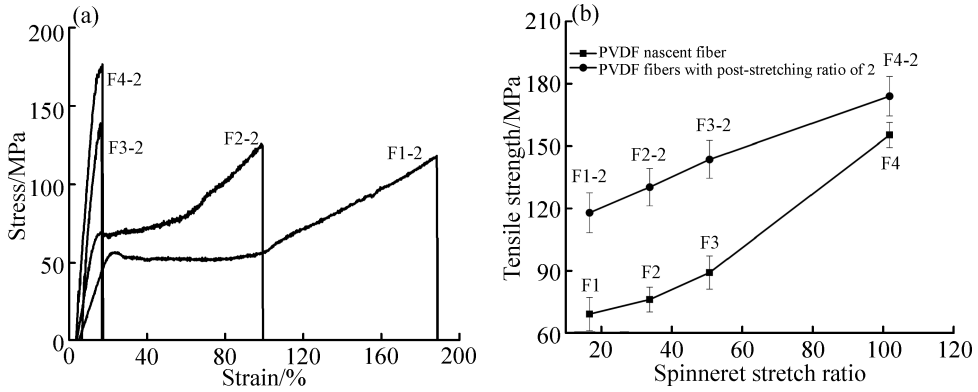


Fig. 12　PVDF fibers with the same post-stretching ratio and different spin-stretching ratios: (a) stress-strain curves; (b) tensile strength

Tab. 6　Crystallinity of PVDF fibers with the same post-stretching ratio and different spin-stretching ratios

Samples	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
F1-2	47.9	45.8
F2-2	48.3	46.1
F3-2	48.6	46.4
F4-2	54.2	51.8

(3)力学性能:Fig.12(a)为喷丝头拉伸比不同后拉伸比相同的 PVDF 纤维应力-应变曲线。结合 Fig.13(b)可知,随喷丝头拉伸比增大,F1-2 纤维到 F4-2 纤维的拉伸强度呈线性增加,不同于未经后拉伸的初生纤维拉伸强度指数增长趋势。这表明,使用低喷丝头拉伸比制备纤维时,经过后拉伸比为 2 的处理,纤维的拉伸强度即可得到明显改善,但使用高喷丝头拉伸比制备纤维时,经过后拉伸比为 2 的处理,纤维的拉伸强度改善不显著。表明后拉伸比为 2 的后处理,对喷丝头拉伸比较低的初生纤维影响较大,这是因为较低喷丝头拉伸比制备的初生纤维内部的大分子链规整度较低,后拉伸过程中大分子链更容易进行取向排列。同时也表明较低喷丝头拉伸比制备的初生纤维,可进行后拉伸的空间更大,而过高喷丝头拉伸比制备的初生纤维,后拉伸空间小,不利于对其结构的调控。所以合适的喷丝头拉伸比和后拉伸比配比至关重要。

3　结论

本文通过熔融纺丝法制备了具有不同喷丝头拉伸比和后拉伸比的 PVDF 纤维,研究了拉伸配比对 PVDF 纤维晶型结构和性能的影响。主要结论如下。

(1)提高喷丝头拉伸比可显著改善 PVDF 初生纤维大分子链取向,提高结晶度(从 41.3% 增加至 57.4%)。提高后拉伸比可有效促进 α 晶型向 β 晶型转变,β 晶型含量最高可达 75.3%,且后拉伸比越大,纤维的力学性能提升越显著,从 85 MPa 增长到 350 MPa。综合来看,喷丝头拉伸比主要影响纤维的结晶度,而后拉伸比则更有效地促进晶型转变和改善力学性能。

(2)通过选用合适的喷丝头拉伸比和后拉伸比配比,可有效调控 PVDF 纤维的结晶结构和性能。虽然提高喷丝头拉伸比有利于提高纤维的结晶度,可为晶型转变提供更多的可能,但若喷丝头拉伸比过大,则后拉伸空间将被大大压缩,使得后拉伸对 PVDF 纤维结晶度和力学性能的改善作用被限制,纤维内部的大分子链可调控程度较小。

参考文献:

[1] 李震, 卢青针, 尹原超, 等. 热老化对聚偏氟乙烯结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 40-44.
Li Z, Lu Q Z, Yin Y C, *et al*. Effect of heat aging on the structure and properties of polyvinylidene fluoride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 40-44.

[2] Lin B, Chen G D, He F A, *et al*. Preparation of MWCNTs/PVDF composites with high-content β form crystalline of PVDF and enhanced dielectric constant by electrospinning-hot pressing method[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 131: 109556.

[3] 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.

[4] Chorsi M T, Curry E J, Chorsi H T, *et al*. Piezoelectric biomaterials for sensors and actuators[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1802084.

[5] Sarkar L, Singh S G, Vanjari S R K. Preparation and optimization of PVDF thin films for miniaturized sensor and actuator applications[J]. Smart Materials and Structures, 2021, 30: 075013.

[6] Mireja S, Khakhar D V. Methods to characterize the crystal polymorphs of polyvinylidene fluoride using Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63: 2857-2870.

[7] Huang Y, Rui G, Li Q, *et al*. Enhanced piezoelectricity from highly polarizable oriented amorphous fractions in biaxially oriented poly (vinylidene fluoride) with pure β crystals[J]. Nature Communications, 2021, 12: 675.

[8] Nishiyama T, Sumihara T, Sasaki Y, *et al*. Crystalline structure control of poly (vinylidene fluoride) films with the antisolvent addition method[J]. Polymer Journal, 2016, 48: 1035-1038.

[9] Brunengo E, Luciano G, Canu G, *et al*. Double-step moulding: an effective method to induce the formation of β-phase in PVDF[J]. Polymer, 2020, 193: 122345.

[10] Lin Y, Zhang Y, Zhang F, *et al*. Studies on the electrostatic effects of stretched PVDF films and nanofibers[J]. Nanoscale Research Letters, 2021, 16: 79.

[11] Zhang L, Li S, Zhu Z, *et al*. Recent progress on structure manipulation of poly (vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers for enhanced piezoelectricity and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2301302.

[12] Li L, Zhang M, Rong M, *et al*. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching[J]. RSC Advances, 2014, 4: 3938-3943.

[13] Yan J, Xiao C F, Huang Y, *et al*. Study of crystal structure and properties of poly (vinylidene fluoride)/graphene composite fibers[J]. Polymer International, 2022, 71: 26-37.

[14] Matsushige K, Nagata K, Imada S, *et al*. The Ⅱ-Ⅰ crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses[J]. Polymer, 1980, 21: 1391-1397.

[15] 汪洋, 吕晓龙, 武春瑞, 等. 高强度聚偏氟乙烯纤维的熔融纺丝法制备[J]. 纺织学报, 2015, 36(6): 1-6.
Wang Y, Lü X L, Wu C R, *et al*. Melt spinning of poly (vinylidene fluoride) fibers with high strength[J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(6): 1-6.

[16] 吴松, 吕晓龙, 武春瑞, 等. 拉伸残余应力对聚偏氟乙烯纤维力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2017, 38(7): 28-33.
Wu S, Lü X L, Wu C R, *et al*. Influence of tensile residual stress on mechanical properties of poly (vinylidene fluoride) fiber[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(7): 28-33.

[17] 闫静静, 肖长发, 王纯, 等. 拉伸过程中聚偏氟乙烯纤维晶体结构变化[J]. 高分子学报, 2019, 50(7): 752-760.
Yan J J, Xiao C F, Wang C, *et al*. Crystalline structure changes of poly (vinylidene fluoride) fibers during stretching process[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(7): 752-760.

[18] 邵君燕, 张慧颖, 柯福佑, 等. 高 β 相多壁碳纳米管/离子液体/聚偏氟乙烯介电材料制备及熔融沉积成型[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 116-123.
Shao J Y, Zhang H Y, Ke F Y, *et al*. Preparation and fuse deposition modeling of high-β phase multi-walled carbon nanotubes/ionic liquids/polyvinylidene fluoride dielectric materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 116-123.

[19] Purushothaman S M, Tronco M F, Poncot M, *et al*. Quantifying the crystalline polymorphism in PVDF: comparative criteria using DSC, WAXS, FT-IR, and Raman spectroscopy[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 8291-8305.

[20] 王薇, 董林. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混中空纤维膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 163-170.
Wang W, Dong L. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/polyvinylidene fluoride blended hollow fiber membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(8): 163-170.

[21] 邓基坎. PVDF 压电纤维及其织物的自感知性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Deng J K. Self-perceptual properties of PVDF piezoelectric fibers and their fabrics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

Effect of Tensile Ratio Combination on the Crystal Structure and Properties of Polyvinylidene Fluoride Fibers

Yongcheng Wei, Jingjing Yan, Xinyu Li, Xiang He, Changfa Xiao

(*School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: In order to clarify to what extent the PVDF fiber is stretched during the spinneret stretching stage in the actual production process and then post-stretched (the distribution of the spin-stretching ratio and the post-stretching ratio in the total stretching ratio, that is, the tensile ratio combination), the manuscript aims to explore the influence of different tensile ratio combination on the crystal structure of PVDF fibers. In the study, PVDF fibers with different spin-stretching ratios were prepared by melt spinning, and further PVDF fibers with different post-stretching ratios were fabricated through post-stretching treatment. The crystal structure and properties of the fibers were analyzed by characterization techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that increasing the spin-stretching ratio can significantly improve the crystalline structure of PVDF fibers, enhancing their crystallinity from 41.3% to 57.4%. In contrast, the effects of post-stretching process is mainly reflected in the aspect of crystal form transformation. Increasing the post-stretching ratio can more effectively induce the transition from α crystal form to β crystal form, with the β crystal content rising from 40.2% to 75.3%. Meanwhile, the mechanical properties have also improved significantly, increasing from 85 MPa to 350 MPa. The spin-stretching process and post-stretching process exhibit a synergistic effect during the preparation of PVDF fibers. The former primarily regulates the crystallinity, while the latter dominates the crystal form optimization. The reasonable combination of the two can achieve precise regulation of the structure and properties of PVDF fibers.

Keywords: polyvinylidene fluoride fiber; crystalline structure; tensile ratio combination; mechanical property