

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.014

β 相 PVDF 纤维膜制备及其工艺参数优化

龚鑫,许燕,周建平,王波,靳正阳

(新疆大学机械工程学院,乌鲁木齐 830017)

摘要:为提高聚偏氟乙烯(PVDF)的 β 相含量以增强其压电性能,以PVDF为溶质、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮作为溶剂,通过优化静电纺工艺参数来达到目的。选择溶液浓度、纺丝电压、溶剂配比(DMF与丙酮的体积比)、纺丝速度以及纺丝距离作为影响因素,设计了正交试验,研究分析影响因素对PVDF纤维膜的 β 相含量以及纤维的微观形貌的影响。利用扫描电子显微镜观察纤维微观形貌,傅里叶变换红外光谱定量计算PVDF纤维膜的 β 相含量,并通过正交试验优化出最佳工艺参数为:纺丝电压为15 kV、纺丝浓度为15%、溶剂配比(DMF与丙酮体积比)为6:4、纺丝速度为0.5 mL/h、纺丝距离为15 cm,在该条件下,制备出的PVDF纤维膜质量较好、纤维粗细分布均匀,其 β 相含量为82.7%,直径变异系数(C_v 值)为0.236。

关键词:静电纺;聚偏氟乙烯; β 相含量;压电性能;正交试验

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0082-06

Preparation of β -phase PVDF Fiber Membrane and Optimization of Its Process Parameters

Gong Xin, Xu Yan, Zhou Jianping, Wang Bo, Jin Zhengyang

(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract : In order to increase the β -phase content of polyvinylidene fluoride (PVDF) to enhance its piezoelectric properties, PVDF was used as solute, *N,N*-dimethylformamide (DMF) and acetone as solvents, and electrospinning parameters were optimized to achieve the purpose. The solution concentration, spinning voltage, solvent ratio (volume ratio of DMF and acetone), spinning speed and spinning distance were selected as the influencing factors, and an orthogonal experiment was designed to analyze the influence factors on β -phase content of PVDF fiber membrane and fiber influence on the microscopic morphology. Scanning electron microscopy was used to observe the microscopic morphology of the fibers, and Fourier transform infrared spectroscopy was used to quantitatively calculate the β -phase content of PVDF fiber membranes. Through the orthogonal test, the optimal process parameters are optimized as : the spinning concentration is 15%, the solvent ratio (DMF to acetone volume ratio) is 6 : 4, the spinning speed is 0.5 mL/h, and the spinning distance is 15 cm. Under these conditions, the quality of the prepared PVDF fiber membrane is relatively high, fiber thickness is uniformly distributed, the content of β phase is 82.7%, and the diameter variation coefficient (C_v) is 0.236.

Keywords : electrospinning ; polyvinylidene fluoride ; β phase content ; piezoelectric property ; orthogonal test

聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种多晶型聚合物,具有独特的压电、热释电和铁电性质,是一种新型高分子多功能材料。PVDF聚合物有着 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 五种不同晶型,比较常见的三种是 α 、 β 、 γ ,其中 α 晶型最为稳定,具有最低的能量构象^[1],PVDF在自然状态下存在较多 α ,但 α 晶型是非极性的,

几乎没有压电性^[2], β 相由于其最大偶极矩而表现出最好压电性能^[3], γ 相PVDF结构和 β 相相近,为全反式结构,具有极性,但压电性能没有 β 相强。因此只有当PVDF的 β 相含量较高时,PVDF才可体现出较优良压电性能,从而提高PVDF应用范围,如压电传感器、超声波换能器、纳米压电发动机、能

基金项目: 国家自然科学基金项目(51965057)

通信作者: 许燕,教授,博士生导师,主要研究方向为生物复合材料3D打印

收稿日期: 2022-04-02

引用格式: 龚鑫,许燕,周建平,等. β 相PVDF纤维膜制备及其工艺参数优化[J].工程塑料应用,2022,50(2):82-87.

Gong Xin, Xu Yan, Zhou Jianping, et al. Preparation of β -phase PVDF fiber membrane and optimization of its process parameters[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):82-87.

量采集系统、生物医学应用^[4-8]。 α 相和 γ 相可以根据实验的工艺条件不同而转化为 β 相,从而增强材料的压电性能^[9]。在提高 PVDF 的 β 相含量方面,静电纺丝是一种简单、高效、可靠的技术^[10],利用静电纺丝技术不需要再进行拉伸和极化就可以得到具有 β 含量较高 PVDF 纤维膜。但 PVDF 的 β 相含量又取决于静电纺丝工艺条件,不同工艺参数不仅对 PVDF 纤维形貌产生较大影响,对 PVDF 结晶过程也会产生一定影响。毛梦烨等^[11]通过静电纺直接制备主要含 β 相的 PVDF 纤维膜,通过 X 射线衍射图谱来确定纺丝参数对 PVDF 纤维膜的结晶度以及 β 相含量的影响。Ribeiro 等^[12]研究了电压、纺丝速度、针头直径以及滚筒转速对静电纺 PVDF 纤维膜的形貌、 β 相含量以及结晶度的影响,实验结果表明,提高转速和减小针头直径可显著提高 β 相含量,电压和流速对提高 β 相含量影响不大。Hu 等^[13]研究了静电纺电压、流速和针头直径大小对 PVDF 晶体结构以及 PVDF 纤维膜压电响应影响,通过变量控制和正交实验确定了影响压电响应的三个因素最佳水平。

笔者采用静电纺丝方法制备高含量的 β 相 PVDF 纤维膜,重点考察纺丝电压、溶液浓度、溶剂配比对制备的 PVDF 纤维膜的形貌和 β 相含量的影响,同时考虑到纺丝距离和纺丝速度也会对 PVDF 的 β 相含量有一定影响,因此采用混合水平正交实验法设计不同的实验方案,优化 β -PVDF 纤维膜的纺丝工艺,并探讨电纺工艺对制备形貌良好、分布均匀以及 β 相含量较高的 PVDF 纤维膜的影响,为拓展 PVDF 纤维膜的应用提供基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: HSV900, 法国阿科玛公司;

N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 纯度 99.5%, 上海罗恩化学试剂公司;

丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

静电纺丝设备: TL-BM300 型, 深圳市通力微纳科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): JSM-7610F 型, 日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet40 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

数显磁力搅拌器: ZNCL-G 型, 巩义予华仪器

有限公司。

1.3 PVDF 纤维膜的制备

称取适量的 PVDF 粉末, 溶于一定比例的丙酮和 DMF 混合溶剂中, 常温下磁力搅拌器 4 h, 使 PVDF 溶液完全溶解, 得到的 PVDF 溶液静置 30 min 去除气泡, 将 PVDF 溶液移至 10 mL 注射器中, 并将其固定在微量注射泵上, 针头与注射器连接并接上高压电源的正极, 滚筒收集装置连接负极, 进行静电纺制备 PVDF 纤维膜。

1.4 混合水平正交试验设计

影响静电纺 PVDF 的纤维形貌和 β 相含量的因素主要有: 纺丝电压 (A)、溶液浓度 (B)、溶剂体积配比 (DMF/ 丙酮) (C), 同时考虑到纺丝距离 (D) 和纺丝速度 (E) 对 PVDF 的 β 相含量也有一定的影响, 为减少实验数量, 设计成混合水平正交试验, 前三个参数设计成三因素三水平, 后两个参数设计成二因素二水平, 混合正交试验表见表 1。

表 1 混合正交试验因素水平关系表

水平	因素				
	A/kV	$B/\%$	$C/(V \cdot V^{-1})$	D/cm	$E/(mL \cdot h^{-1})$
1	12	12	8/2	12	0.5
2	15	15	7/3	15	1
3	18	18	6/4		

1.5 性能测试

采用 FESEM 对 PVDF 纤维膜的微观形貌进行观察, 扫描电压为 5 kV;

通过测量软件 (ImageJ Pro) 对纤维直径进行测量, 并计算纤维的直径变异系数 (C_v);

采用 FTIR 仪对 PVDF 膜进行定性分析, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次, 并通过红外光谱图定量计算 PVDF 纤维膜的 β 相含量。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

实验结果以纤维的 C_v 和 β 相含量为指标, C_v 反映纤维直径大小离散程度, C_v 越小表示纤维越均匀, β 相含量的大小反映 PVDF 纤维膜的压电性能, 通常 β 相含量越高, 压电性能越好。正交试验结果见表 2。

2.2 纺丝参数对纤维形貌的影响

正交试验法有直观分析和方差分析, 采用直观分析法对实验结果进行分析, 见表 3, 以 C_v 为指标, C_v 越小, 表示纤维分布越均匀, K 值表示各水平的平均值, 而极差 R 则反映各因素在水平变化时实验指标的变化幅度, 极差 R 值越大则说明因

表 2 正交试验设计及结果

实验号	A/kV	B/%	C/ (V · V ⁻¹)	D/cm	E/(mL · h ⁻¹)	C _v	β 相含量
1 [#]	12	12	8 : 2	12	0.5	0.462	0.520
2 [#]	15	15	7 : 3	12	0.5	0.338	0.710
3 [#]	18	18	6 : 4	12	0.5	0.504	0.593
4 [#]	12	12	8 : 2	12	0.5	0.491	0.529
5 [#]	15	15	7 : 3	12	0.5	0.381	0.710
6 [#]	18	18	6 : 4	12	0.5	0.518	0.597
7 [#]	12	12	7 : 3	12	0.5	0.594	0.539
8 [#]	15	15	6 : 4	12	0.5	0.358	0.795
9 [#]	18	18	8 : 2	12	0.5	0.555	0.586
10 [#]	12	12	6 : 4	12	1	0.573	0.586
11 [#]	15	15	8 : 2	12	1	0.473	0.752
12 [#]	18	18	7 : 3	12	1	0.443	0.560
13 [#]	12	15	6 : 4	12	1	0.409	0.609
14 [#]	15	18	8 : 2	12	1	0.567	0.668
15 [#]	18	12	7 : 3	12	1	0.503	0.701
16 [#]	12	15	6 : 4	12	1	0.377	0.614
17 [#]	15	18	8 : 2	12	1	0.552	0.686
18 [#]	18	12	7 : 3	12	1	0.508	0.716
19 [#]	12	15	8 : 2	15	0.5	0.582	0.663
20 [#]	15	18	7 : 3	15	0.5	0.545	0.751
21 [#]	18	12	6 : 4	15	0.5	0.449	0.735
22 [#]	12	15	7 : 3	15	0.5	0.588	0.727
23 [#]	15	18	6 : 4	15	0.5	0.393	0.759
24 [#]	18	12	8 : 2	15	0.5	0.606	0.589
25 [#]	12	18	7 : 3	15	0.5	0.450	0.716
26 [#]	15	12	6 : 4	15	0.5	0.478	0.731
27 [#]	18	15%	8 : 2	15	0.5	0.418	0.727
28 [#]	12	18%	7 : 3	15	1	0.603	0.701
29 [#]	15	12	6 : 4	15	1	0.656	0.776
30 [#]	18	15	8 : 2	15	1	0.527	0.716
31 [#]	12	18%	6 : 4	15	1	0.569	0.793
32 [#]	15	12	8 : 2	15	1	0.366	0.623
33 [#]	18	15	7 : 3	15	1	0.527	0.724
34 [#]	12	18	8 : 2	15	1	0.753	0.720
35 [#]	15	12	7 : 3	15	1	0.387	0.666
36 [#]	18	15	6 : 4	15	1	0.423	0.756

表 3 C_v 的极差分析表

指标	A/kV	B/%	C/(V · V ⁻¹)	D/cm	E/(mL · h ⁻¹)
K ₁₁	0.538	0.506	0.538	0.478	0.484
K ₁₂	0.466	0.450	0.489	0.518	0.512
K ₁₃	0.498	0.546	0.475		
R	0.072	0.096	0.063	0.04	0.028
因素主次	B > A > C > D > E				
最优组合	A2B2C3D1E1				

素对实验指标影响越大。根据表 3 极差分析可知,溶液浓度对 PVDF 的 C_v 值影响最大,纺速对 PVDF 纤维的 C_v 值影响最小,这可能是因为溶液浓度大小决定着溶液的黏度和表面张力大小,当溶液浓度较低时,聚合物链在到达收集器之前就断裂了,会形成珠状或串珠状纳米纤维,也会出现溶液滴落现象。增加聚合物溶液的浓度会导致黏度的增加,会形成

无珠状纳米纤维,但当溶液浓度超过一定值的时候意味着溶液的黏度较高,表面张力较大阻碍溶液的流动,电纺时也会获得有缺陷或串珠纳米纤维,甚至可能会发生电场力的强度不足以拉伸溶液形成纤维。不合适的浓度会产生串珠,不仅影响纤维的分布均匀性,还会影响 PVDF 膜的压电性能^[14]。影响 PVDF 纤维 C_v 值因素顺序为: B > A > C > D > E, 根据正交实验结果分析,最优组合为 A2B2C3D1E1, 即电压为 15 kV、浓度为 15%、配比为 6 : 4、纺丝距离为 12 cm、纺速为 0.5 mL/h。

图 1 为正交试验 36 组样品的扫描电镜图像。从图 1 中可以看出,不同工艺参数制备出的 PVDF 纤维形貌差别较大,有的纤维形貌杂乱无规排列,纤维会互相缠绕,在纤维中还会产生很多颗粒状的液珠和不同形状的串珠并且纤维直径大小分布差异较大,说明静电纺的工艺参数对 PVDF 纤维形貌影响较大,通过优化工艺参数后可以制备出形貌较好的纤维。图 1 中第 8 组,也就是工艺参数为电压 15 kV、浓度为 15%、配比 6 : 4、纺距为 12 cm、纺速为 0.5 mL/h,与优化出来的工艺参数一致。从图 1 可以看出在该工艺参数下制备出的 PVDF 纤维直径大小较分布均匀,微观形貌良好。

2.2 纺丝参数对 PVDF 纤维 β 相含量影响

静电纺参数不仅对 PVDF 纤维的形态、直径有影响,还对 PVDF 的晶型结构有较大影响^[15],因此优化工艺参数可提高 β 晶型含量。利用 FTIR 谱图,不同晶型会表现出不同的特征峰,可以定量算出 β 相含量,计算 β 相含量的公式如下^[16-17]:

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

其中, F(β) 表示 β 相含量, A_α, A_β 分别代表 763 cm⁻¹ 和 840 cm⁻¹ 处吸收谱带强度, K_α 和 K_β 分别表示 763 cm⁻¹ 和 840 cm⁻¹ 处的吸收系数,且有 K_α=6.1 × 10⁴ cm²/mol, K_β=7.7 × 10⁴ cm²/mol。表 4 是关于 PVDF 的 β 相含量的极差分析。

表 4 β 相含量极差分析表

指标	A/kV	B/%	C/(V · V ⁻¹)	D/cm	E/(mL · h ⁻¹)
K ₁₁	0.636	0.649	0.650	0.644	0.656
K ₁₂	0.713	0.704	0.668	0.701	0.689
K ₁₃	0.668	0.665	0.700		
R	0.077	0.055	0.05	0.057	0.033
因素主次	A > D > B > C > E				
最优组合	A2B2C3D2E2				

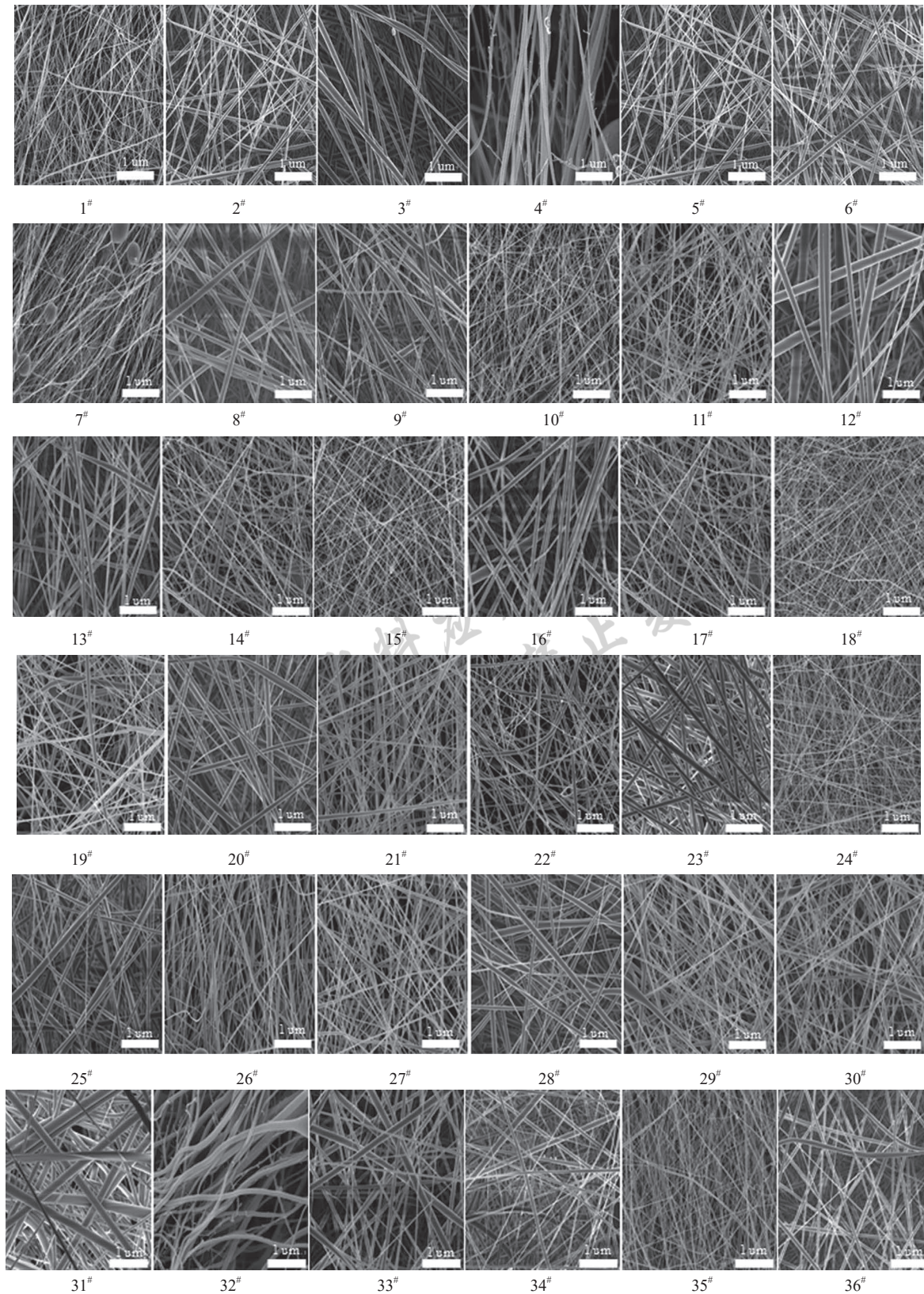


图1 PVDF 纤维 SEM 照片

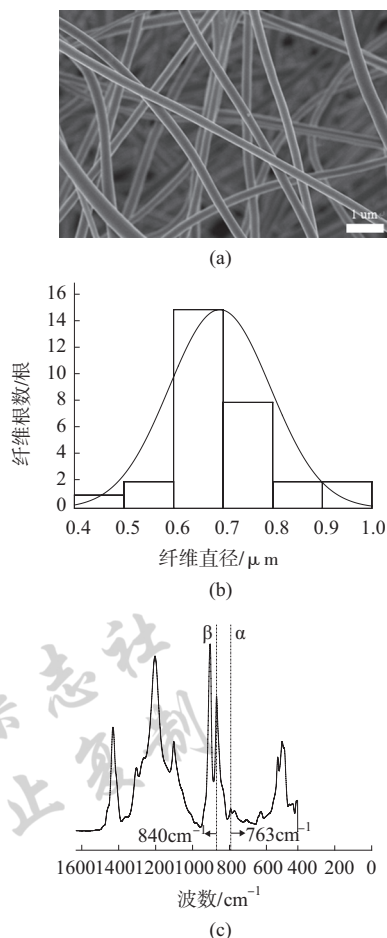
根据表4可知,电压对PVDF纤维的 β 相含量影响最大,纺距次之,纺速对PVDF纤维的 β 相含量影响最小,在纺丝过程中,纺丝电压对PVDF

的 β 相含量有较大影响,在电场力的作用下纺丝液被牵伸、分裂,当电压过低,电场力较小难以克服纺丝液自身的表面张力,阻碍了纺丝液的牵伸与分裂;

随着纺丝电压的逐渐升高,电场强度变大,聚合物溶液射流更容易拉伸, β 相含量增加,纺丝电压进一步升高时,电场强度过大,导致射流量加大,射流速度加快,不利于射流的拉伸与分裂,均匀性变差,会导致 β 相含量降低。因此纺丝电压可以影响 β 相含量,随着电压升高, β 相含量增加,但增加到一定时又导致 β 相含量减少^[18-19]。适当增加纺距,可以使射流充分拉伸,同样可以促进 β 相的转变。根据均值可知,对制备出 β 相含量较高的工艺参数为:电压 15 kV、浓度 15%、溶剂配比 6 : 4、纺距 15 cm、纺速 1 mL/h。

根据对 PVDF 纤维形貌和 PVDF 的 β 相含量正交试验结果分析可知,制备 β 相含量最大和纤维均匀度最好的 PVDF 纤维膜的最优工艺参数并不完全相同,其中纺丝电压、溶液浓度和溶剂配比参数相同,但纺丝距离和纺丝速度不同。鉴于提高 β 相含量是本研究主要目的,根据正交实验结果,纺距对 β 相含量的影响比对 C_v 影响更大,因此选择纺距为 15 cm。纺速对两者影响都较小,但纺速过大,射流在电场中得不到充分拉伸,导致纤维直径变大、数量少,并且在纤维上容易出现液滴现象,因此纺速选择 0.5 mL/h 更合适。综合考虑能提高 PVDF 的 β 相含量以及制备出较为均匀的 PVDF 纤维的工艺参数为:纺丝电压 15 kV、纺丝浓度 15%、溶剂配比 6 : 4、纺丝距离 15 cm、纺丝速度 0.5 mL/h。在该条件下制备出的 PVDF 纤维的 SEM 图、纤维直径分布图以及 FTIR 谱图如图 2 所示。

从图 2a 可以看出,制备的 PVDF 纳米纤维形貌良好、纤维粗细均匀、表面清晰,纤维单个分布并无交互黏连现象,并且制备的纤维中没有串珠,纤维直径大小基本分布在 700 nm 左右,经过计算纤维直径的 C_v 值为 0.236,所制备的 PVDF 纤维膜形态较好。图 2c 为采用该工艺制备 PVDF 纤维膜的 FTIR 谱图, α 相和 β 相对应于 FTIR 谱图中的特征峰不同,由图 2c 可知, PVDF 纤维膜在 763 cm^{-1} 出现了特征峰,是 α 相;在 840 cm^{-1} 处出现了特征峰,是 β 相^[20],根据前文计算 β 相公式(1),可定量算出在该工艺下制备出 PVDF 纤维膜的 β 相含量为 82.7%,实验结果说明了正交试验可以较好优化电纺 PVDF 压电膜的工艺参数,能得到形态良好、纤维粗细均匀、 β 相含量高的 PVDF 压电膜。



a—SEM 图; b—纤维直径分布图; c—FTIR 谱图

图2 PVDF 纤维的 SEM 图、纤维直径分布图和 FTIR 谱图

3 结论

采用静电纺丝技术制备了 β 相 PVDF 纤维膜,通过正交实验对制备 PVDF 纤维的工艺研究发现,得到 PVDF 纤维较小的 C_v 值和制备最大含量的 β 相的 PVDF 工艺参数并不相同,得到最小的 C_v 工艺条件为:电压 15 kV、浓度 15%、溶剂配比 6 : 4,纺距 12 cm,纺速 0.5 mL/h;得到最大 β 相含量工艺条件为:电压 15 kV、浓度 15%、溶剂配比 6 : 4,纺距 15 cm,纺速 1 mL/h。综合考虑,制备出形貌良好、分布均匀以及 β 相含量高的 PVDF 纤维膜的工艺参数为电压 15 kV、浓度 15%、溶剂配比 6 : 4、纺距 15 cm、纺速 0.5 mL/h。

参考文献

- [1] Baniasadi M, Zhe Xu, Hong S, et al. Thermo-electromechanical behavior of piezoelectric nanofibers[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(4):2 540-2 551.
- [2] Shao Hao, Fang Jian, Wang Hongxia, et al. Robust mechanical-to-electrical energy conversion from short-distance electrospun poly(vinylidene fluoride) fiber webs[J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2015, 7(40):22 551–22 557.
- [3] Mishra S, Unnikrishnan L, Nayak S K, et al. Advances in piezoelectric polymer composites for energy harvesting applications: a systematic review[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 304(1):180 0463. DOI:10.1002/mame.201800463.
- [4] Costa R, Ribeiro C, Lopes A C, et al. Osteoblast, fibroblast and in vivo biological response to poly(vinylidene fluoride) based composite materials[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2013, 24(2):395–403.
- [5] Akin Yildirim Y, Toprak A, Tigli O. Piezoelectric membrane actuators for micropump applications using PVDF-TrFE[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2018, 27(1):86–94.
- [6] Rana S M, Rahman M T, Salaud M, et al. Electrospun PVDF-TrFE/MXene nanofiber mat-based triboelectric nanogenerator for smart home appliances[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(4):4 955–4 967.
- [7] Garain S, Jana S, Sinha T K, et al. Design of insitu poled Ce^{3+} doped electrospun PVDF/graphene composite nanofibers for fabrication of nano-pressure sensor and ultrasensitive acoustic nanogenerator[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(7):4532–4540.
- [8] Navaraj W, Dahiya R. Fingerprint enhanced capacitive-piezoelectric flexible sensing skin to discriminate static and dynamic tactile stimuli[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2019, 1(7). DOI:10.1002/aisy.201900051.
- [9] Jr R G. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 100(4):3 272–3 279.
- [10] Maity K, Garain S, Henkel K, et al. Natural sugar assisted chemically reinforced highly durable piezo-organic nanogenerator with superior power density for self-powered wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(50):44 018–44 032.
- [11] 毛梦焯, 黄涛, 吴维杰, 等. 纺丝参数对聚偏氟乙烯静电纺纤维膜 β 相含量的影响[J]. *合成纤维*, 2014(5):18–22.
- Mao Mengye, Huang Tao, Wu Weijie, et al. Effects of electrospinning processing conditions on β phase content of poly(vinylidene fluoride) fiber mats[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2014(5):18–22.
- [12] 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(1):274–287.
- [13] Hu Jiyong, Gu Yuanyuan, Zhang Hele, et al. Effect of electrospinning parameters on piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibrous mats under cyclic compression[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2017, 109(7):843–850.
- [14] Mokhtari F, Latifi M, Shamshirsaz M. Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): Piezoelectric nanofibers[J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2016, 107(8):1 037–1 055.
- [15] Gheibi A, Latifi M, Merati A A, et al. Piezoelectricelectrospun nanofibrous materials for self-powering wearable electronic textiles applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(7). DOI:10.1007/s10965-014-0469-5.
- [16] Li Li, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching[J]. *RSC Advances*, 2014(4):3 938–3 943.
- [17] Cai Xiaomei, Lei Tingping, Sun Dao, et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR[J]. *Rsc Advances*, 2017, 25(7):15 382–15 389.
- [18] Shao Hao, Fang Jian. Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical to electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats[J]. *RSC Advances*, 2015, 19(5):14 345–14 350.
- [19] Wang Y R, Zheng J M, Ren G Y, et al. A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics[J]. *Smart Material and Structures*, 2011, 20(4). DOI:10.1088/0964-1726/20/4/045009.