

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.004

静电纺 PVDF / 铌酸钠复合纤维膜制备及压电性能

夏毓霜,李阳,胡国华,王珊,熊传溪

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要: 为获得环保、柔软和高压电性材料,拓展压电材料在能量收集、传感器、可穿戴电子器件等方面的应用,采用静电纺丝技术制备出了高压电性的聚偏氟乙烯 (PVDF) / 铌酸钠复合纤维膜。通过全反射傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、X 射线衍射仪及示波器和静电计对复合纤维膜的结构和压电性能进行了表征和分析,探究了两种不同形貌铌酸钠以及不同添加量对于复合纤维膜结晶结构和压电性能的影响。结果表明,适量添加两种不同形貌铌酸钠颗粒,都可在一定程度上提高复合纤维膜中电活性 β 晶型的含量,并且作为成核剂促进 PVDF 的结晶,其中立方体形貌铌酸钠颗粒作用效果更为明显。当立方体状铌酸钠质量分数为 9% 时,复合纤维膜的 β 晶型相对含量达到 81.49%,开路电压和短路电流达到了 2.79 V 和 0.75 μ A,与纯 PVDF 纤维膜的 1.17 V 和 0.08 μ A 相比有显著的提高。

关键词: 铌酸钠;聚偏氟乙烯;静电纺丝;压电

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0017-05

Preparation and Piezoelectric Properties of Electrospun Sodium Niobate / Poly(vinylidene Fluoride) Composite Nanofiber Membranes

Xia Yushuang, Li Yang, Hu Guohua, Wang Shan, Xiong Chuanxi

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : In order to obtain environmental-friendly, flexible and piezoelectric materials as well as to expand their applications in energy harvesters, sensors and wearable electronic devices, the high piezoelectric PVDF / NaNbO_3 composite nanofiber membranes were successfully prepared by electrospinning. The structure and piezoelectricity of samples were characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and oscilloscope and electrometer in order to investigate the effects of NaNbO_3 morphologies and various addition amounts on the crystal structure and piezoelectricity of the composite nanofiber membranes. The results demonstrate that addition of appropriate fractions of NaNbO_3 with different morphologies (i.e., cube and rod) can both improve the content of electroactive β -phase in PVDF / NaNbO_3 composite nanofiber membranes, as well as contributing to the crystallization of PVDF. Comparatively, the NaNbO_3 with cubic shape is more effective. When the addition of NaNbO_3 with cubic shape is 9%, the content of β -phase of the composite nanofiber membrane is up to 81.49%, and the open-circuit voltage and short-circuit current is 2.79 V and 0.75 μ A, which is significantly improved in comparison with pure PVDF nanofiber membrane of 1.17 V and 0.08 μ A, respectively.

Keywords : sodium niobate ; poly(vinylidene fluoride) ; electrospinning ; piezoelectric

有机压电高分子聚偏氟乙烯 (PVDF) 因其具有轻质、柔韧、耐冲击、成型性能良好、可大面积制造等优势在传感器、机电换能、能量收集等领域的研究中备受青睐^[1-2]。PVDF 作为一种典型的半晶型聚合

物,其结晶结构对压电性能影响极大。在迄今报道的 α , β , γ , δ 及 ϵ 等 5 种晶型中,非极性 α 晶型 (TGTT 构象) 最为常见,而极性 β 晶型 (TTTT 构象) 的压电效应最明显^[3]。因此,获得高 β 晶型

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (WHU : 2019IVA003)

通讯作者: 王珊,讲师,主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail : shanwang@whut.edu.cn

收稿日期: 2020-04-11

引用格式: 夏毓霜,李阳,胡国华,等. 静电纺 PVDF / 铌酸钠复合纤维膜制备及压电性能 [J]. 工程塑料应用,2020,48(7) : 17-21,32.

Xia Yushuang, Li Yang, Hu Guohua, et al. Preparation and piezoelectric properties of electrospun sodium niobate / poly(vinylidene fluoride) composite nanofiber membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7) : 17-21, 32.

含量的 PVDF 也成为研究热点。目前,拉伸极化方法是获得压电 β 晶型最常见的一种工艺,其操作通常是先对 PVDF 薄膜采用冷拉伸然后进行高温极化。相比较拉伸极化方法,静电纺丝具有工艺简单、成本低廉、可连续规模化生产的优点^[4-5]。在静电纺丝过程中,由于 PVDF 分子链同时承受拉伸和电场极化作用,偶极子会沿电场方向规整排列,有利于 β 晶型的形成,从而提升压电性能^[6]。另外,除了静电纺丝这种加工方式外,在 PVDF 中添加纳米粒子例如 BaTiO_3 ^[7-8]、碳纳米管^[9-10]、石墨烯^[11-12]、 ZnO ^[13-14] 等也成为提升 β 晶型含量的常用方法,制得的复合材料兼具良好的压电性能和柔性,铌酸钠是一种具有 ABO_3 结构的无机陶瓷材料,其具有复杂的相变行为,在强电场作用下可以自发极化,是一种优良的压电材料,与 BaTiO_3 相比,具备居里温度高,物理化学性能好等特点^[15-17]。

笔者采用自制的铌酸钠与 PVDF 共混,通过静电纺丝工艺制得 PVDF/铌酸钠基复合压电纤维膜,同时研究了两种不同形貌铌酸钠以及不同添加量对于复合纤维膜压电性能的影响。通过铌酸钠与 PVDF 的复合结合静电纺丝技术,有利于制备得到高压电性能材料,为压电材料在能量收集、可穿戴设备、柔性传感器等领域的发展提供广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

五氧化二铌 (Nb_2O_5) 粉末、氢氧化钠 (NaOH) 颗粒: 国药集团化学试剂有限公司;

聚偏氟乙烯 (PVDF) 粉末: 重均分子量 (M_w)=60 万, 比利时索尔维化工集团;

N,N -二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司;

丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

静电纺丝设备: Elite 型, 北京永康乐业科技发展有限公司;

恒温磁力搅拌仪: SZCL-2A 型, 武汉科尔仪器有限公司;

分析电子天平: FA2004N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海索普仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): Zeiss Ultra Plus 型, 德国蔡司光学仪器公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国尼高力仪器公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司;

示波器: 4104b 型, 美国 Tektronix 公司;

静电计: 6514 型, 美国 Keithley 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Discovery 250 型, 美国 TA 公司。

1.3 铌酸钠粉体的水热合成

将 0.24 mol NaOH (9.6 g, 98%) 溶解于 20 mL 去离子水中, 之后加入 3.76 mmol Nb_2O_5 (1 g, 99%), 室温磁力搅拌 30 min, 置入 25 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中 150℃ 下反应 8 h, 水热反应完毕后, 将所得白色悬浮液抽滤并用去离子水与无水乙醇反复洗涤沉淀至中性, 随后置于真空干燥箱中保持 80℃ 烘干 12 h 即得到立方体状铌酸钠粉体。

同立方体铌酸钠粉体的其它步骤相同, 只是在 25 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中 150℃ 下反应 4 h。即得到棒状铌酸钠粉体。

1.4 PVDF/铌酸钠复合纤维膜制备

将 1.245 g PVDF 粉末溶于 DMF 和丙酮的混合溶剂 (体积比为 8 : 2) 中, 配制质量分数为 12% 的 PVDF 溶液, 再分别加入两种不同形貌铌酸钠粉末, 60℃ 下磁力搅拌 6 h 并超声分散 30 min, 配成铌酸钠占 PVDF 质量分数 1%, 5%, 9%, 13% 的 PVDF/铌酸钠纺丝溶液。纺丝工艺参数设置为: 正电压 12 kV, 负电压 -2 kV, 推注速度为 0.015 mm/min, 温度为 40℃, 湿度为 25%。纺丝完成后, 将纤维膜从锡箔纸上揭下并置于真空干燥箱中 (60℃) 干燥 12 h 得到最终的 PVDF/铌酸钠复合纤维膜。

1.5 基于 PVDF/铌酸钠纳米纤维膜的压电器件制备

用打孔机制得直径为 14 mm 的圆形铝箔导电胶分别粘贴于纤维膜两面作为上下电极层, 再将铜丝导线包覆于铝箔导电胶表面并引出, 最后在电极层外加贴聚酰亚胺 (PI) 保护层对 PVDF 压电薄膜进行保护并隔绝空气, 制得 PVDF/铌酸钠纳米纤维膜压电器件。

1.6 测试及表征

铌酸钠粉体形貌通过 FESEM 观察;

铌酸钠粉体以及纤维膜的晶型结构用 XRD 仪测试, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫

描步长 $0.02^{\circ}/\text{s}$, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$;

纤维膜的 β 晶型含量用 FTIR 仪定量分析;

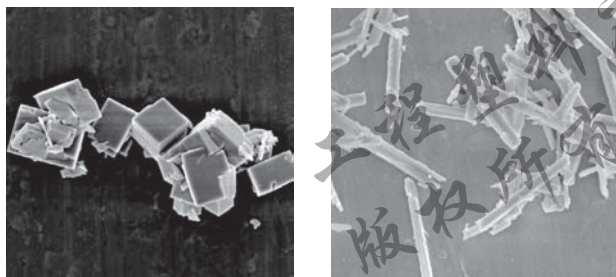
DSC 仪测试分析纤维膜的结晶度, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度扫描范围为 $80 \sim 190^{\circ}\text{C}$;

PVDF/ 铌酸钠纳米纤维膜开路电压和短路电流用示波器和静电计分别记录, 施力装置为实验室自制。

2 结果与讨论

2.1 铌酸钠形貌与结构

图 1 与图 2 分别为自制铌酸钠粉体的微观形貌图和 XRD 图谱。从图 1 和图 2 可知, 由两种不同的水热反应条件分别制得了形貌为立方体状和棒状的铌酸钠粉体。将两种铌酸钠粉体的 XRD 结果与 JCPDS 标准卡片对比分析, 发现与正交相铌酸钠 (JCPDS#82-0606) 十分吻合, 说明水热生成的两种不同形貌铌酸钠均为纯净的正交铁电相结构, 空间点阵为 $\text{Pmc}2_1$, 晶胞参数为 $a=5.5690$, $b=7.7900$, $c=5.5180$, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ ^[18]。



(a) 立方体状; (b) 棒状

图 1 两种不同形貌铌酸钠

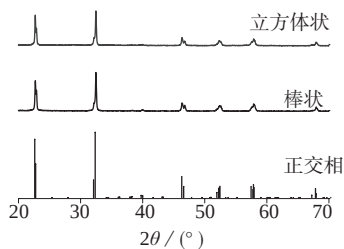


图 2 铌酸钠 XRD 图谱

2.2 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜结晶结构分析

图 3 为两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的 FTIR 谱图。其中 $763, 796, 976\text{ cm}^{-1}$ 三处对应 PVDF 的 α 晶型特征吸收峰, $840, 1276, 1431\text{ cm}^{-1}$ 三处对应 PVDF 的 β 晶型特征吸收峰。由图 3 可以看出, 加入铌酸钠后, 特征吸收峰的强度都有了变化。为了研究铌酸钠形貌及添加量对 PVDF 晶型转化的影响, 利用 FTIR 测得的数据, 根据式 (1) 对 PVDF 中 β 晶型含量进行了计算, 结果

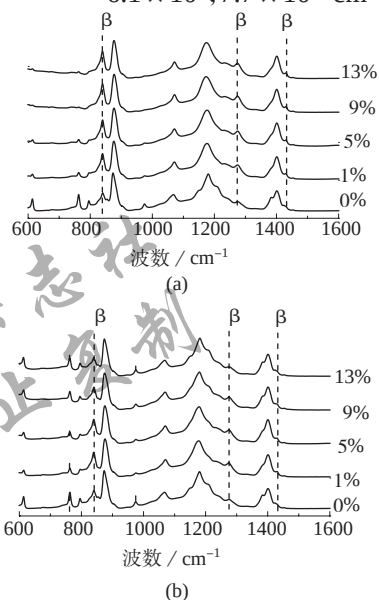
见表 1。

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right)A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: F_{β} —— β 晶型含量, %;

A_{α}, A_{β} —— α 晶型和 β 晶型在 $763, 840\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度值;

K_{α}, K_{β} —— α 晶型和 β 晶型在 $763, 840\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收系数, 其值分别为 $6.1 \times 10^4, 7.7 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$ 。



a—PVDF/ 铌酸钠(立方体状); b—PVDF/ 铌酸钠(棒状)

图 3 两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的 FTIR 谱图

表 1 两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的 β 晶型相对含量、结晶度以及总 β 晶型含量 %

复合纤维膜 中铌酸钠 含量	F_{β}		X_c		$F_{c, \beta}^{1)}$	
	立方体状	棒状	立方体状	棒状	立方体状	棒状
0	46.48		21.76		10.11	
1	75.06	69.34	22.73	22.19	17.06	15.39
5	75.90	62.15	24.24	24.50	18.40	15.23
9	81.49	49.30	28.43	22.69	23.17	11.19
13	76.13	44.51	21.69	17.91	16.51	7.35

注: 1) $F_{c, \beta}$ 为复合纤维膜中总 β 晶型含量。

图 4 为两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的 DSC 曲线。通过式 (2) 对不同铌酸钠含量的 PVDF 纤维膜结晶度进行了计算, 结果见表 1。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \omega)\Delta H_0} \quad (2)$$

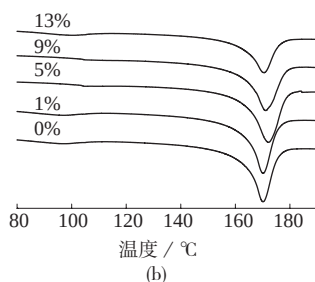
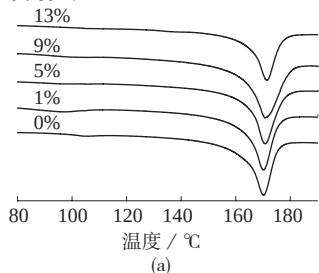
式中: X_c ——PVDF 的结晶度, %;

ΔH_m ——复合纤维膜的熔融焓变;

ΔH_0 ——PVDF 结晶度为 100% 时的熔融焓,

其值为 104.6 J/g ;

ω ——钽酸钠粉体在复合纤维膜中所占质量分数。



a—PVDF/钽酸钠(立方体状); b—PVDF/钽酸钠(棒状)

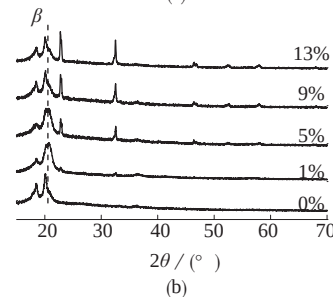
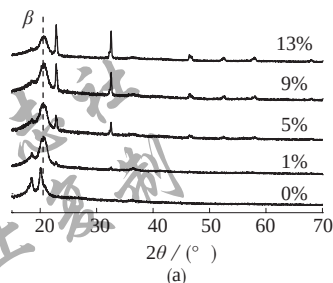
图4 两种不同钽酸钠形貌 PVDF/钽酸钠复合纤维膜的 DSC 曲线

由表1可知,纯PVDF纤维膜中 β 晶型的相对含量为46.48%。PVDF/立方体状钽酸钠复合纤维中, β 晶型的含量都显著上升,随立方体状钽酸钠含量的增加, β 晶型相对含量呈现先增加后减小的趋势,当立方体状钽酸钠含量为9%时, β 晶型含量最高为81.49%。PVDF/棒状钽酸钠复合纤维中,添加较少含量的棒状钽酸钠的PVDF纤维膜的 β 晶型相对含量也有了比较明显的增加,添加较高含量棒状钽酸钠的PVDF纤维膜的 β 晶型相对含量有一定下降趋势。结果表明,加入适当含量的钽酸钠可以使得PVDF中电活性 β 晶型含量提高,而且钽酸钠的形貌和含量对于PVDF中 β 晶型含量有一定影响。这可能是由于钽酸钠颗粒所带的表面电荷与PVDF基团之间的相互作用,再加上静电纺丝过程中的外加高压电场的牵伸作用,有利于全反式构象的 β 晶型形成^[19]。而钽酸钠含量增加时,由于颗粒的团聚作用导致分散性不好,从而降低 β 晶型含量。其中棒状钽酸钠相比立方体状钽酸钠,可能由于比表面积和尺寸较小等原因,更易团聚。

由表1结晶度数据可知,添加两种不同形貌的钽酸钠,随着钽酸钠质量分数的增加,PVDF的结晶度都是先增加后降低。这可能是由于钽酸钠作为填料分散在PVDF充当了成核剂,促进了 β 晶型晶核的生长,但当钽酸钠质量分数增加到一定程度时,由于钽酸钠团聚成较大的颗粒,其成核效应反而下

降,结晶度降低。

图5为两种不同钽酸钠形貌PVDF/钽酸钠复合纤维膜的XRD谱图。图中明显看出,随着填料含量的增加,钽酸钠的特征峰越来越明显,即 2θ 为 22.7° 、 32.5° 、 46.7° 、 52.5° 、 58.1° 处。另有,纯PVDF纺丝纤维膜在 18.52° 、 20.11° 处特征峰对应 α 晶型,在 20.42° 处特征峰对应 β 晶型,添加两种不同形貌钽酸钠后, 18.52° 处峰强明显减弱,对应 α 晶型的 20.11° 处特征峰也向右有一定程度的移动,其中加入立方体状钽酸钠的PVDF复合纤维膜的XRD图谱中变化更明显。这再次表明一定含量钽酸钠的加入有利于电纺PVDF纤维中 β 晶型含量的提升,实现了 α 晶型到 β 晶型的转变。



a—PVDF/钽酸钠(立方体状); b—PVDF/钽酸钠(棒状)

图5 两种不同钽酸钠形貌 PVDF/钽酸钠复合纤维膜的 XRD 谱图

2.3 压电性能分析

图6和图7给出了在固定频率下(2 Hz)施加恒定敲击应力(6.5 MPa)两种不同钽酸钠形貌PVDF/钽酸钠复合纤维膜的开路电压和短路电流。通过取点计算平均值得出,纯PVDF纤维膜的开路电压和短路电流分别为1.17 V和 $0.08 \mu\text{A}$ 。对于PVDF/立方体状钽酸钠复合纤维膜,开路电压的值随钽酸钠添加量增加分别为1.74, 2.05, 2.79, 2.27 V, 短路电流分别为0.23, 0.31, 0.75, $0.62 \mu\text{A}$ 。对于PVDF/钽酸钠(棒状)复合纤维膜,开路电压的值随钽酸钠添加量增加分别为1.68, 1.27, 1.14, 1.47 V, 短路电流分别为0.19, 0.12, $0.09 \mu\text{A}$ 与 $0.16 \mu\text{A}$ 。对比表1中 β 晶型有效含量 $F_{c, \beta}$ 数据可以得知,开路电压和短路电流的变化趋势与 $F_{c, \beta}$

的变化趋势大致相吻合。当添加质量分数为 9% 立方体状铌酸钠时,其复合纤维膜的 β 晶型有效含量最高且开路电压和短路电流值最高,分别为 2.79 V 和 0.75 μ A。

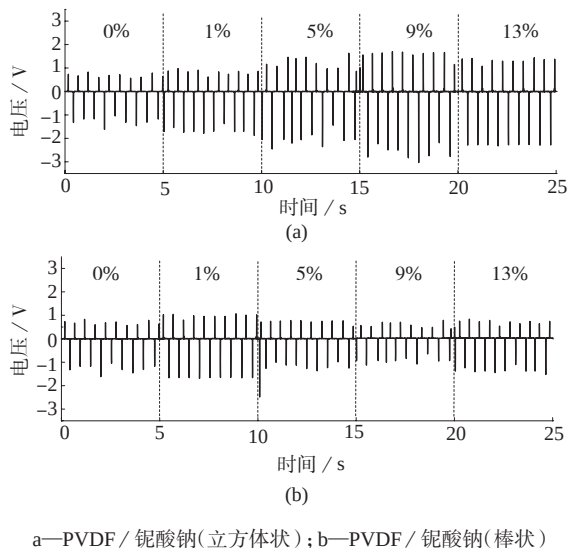


图 6 两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的开路电压

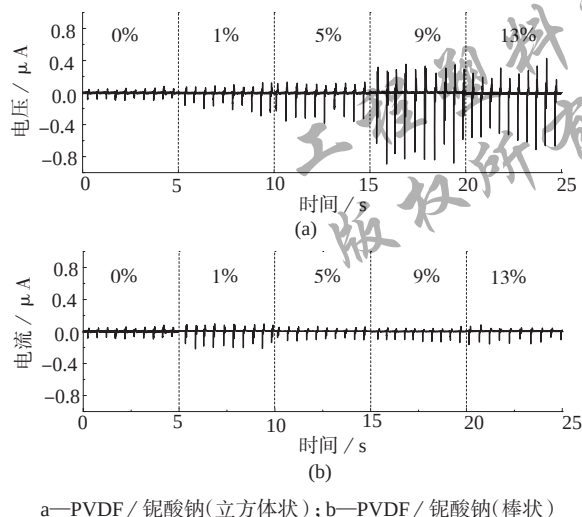


图 7 两种不同铌酸钠形貌 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜的短路电流

3 结论

通过水热合成方法制备得到了立方体状和棒状铌酸钠粉体,通过静电纺丝工艺制备得到了 PVDF/ 铌酸钠复合纤维膜,探究了两种不同形貌铌酸钠以及不同添加量对于复合纤维膜结晶结构和压电性能的影响。适量的两种不同形貌铌酸钠颗粒添加到 PVDF 中都有利于提升复合纤维膜中 β 晶型的含量,并且作为成核剂促进 PVDF 的结晶,其中立方体形貌铌酸钠颗粒作用效果更为显著。随立方体状铌酸钠含量的增加, β 晶型相对含量呈现先增加后减小的趋势,当立方体状铌酸钠质量分数

为 9% 时,复合纤维膜的 β 晶型相对含量达到最大 81.49%,开路电压和短路电流达到了 2.79 V 和 0.75 μ A,约为未添加时的 2.4 倍和 9.4 倍。表明该方法可以用于制备高压电性柔性复合纤维膜,对于压电材料在能量收集装置、传感器、可穿戴电子器件等方面的开发和应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Wan Chaoying, Bowen C R. Multiscale-structuring of poly(vinylidene fluoride) for energy harvesting: The impact of molecular-, micro- and macro-structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3091–3128.
- [2] Ramadan K S, Sameoto D, Evoy S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(3). DOI:10.1088/0964-1726/23/3/033001.
- [3] 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.
- [4] Chang Jiyong, Dommer M, Chang C, et al. Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications[J]. Nano Energy, 2012, 1(3): 356–371.
- [5] Baniasadi M, Huang Jiacheng, Xu Zhe, et al. High-performance coils and yarns of polymeric piezoelectric nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(9): 5358–5366.
- [6] Persano L, Dagdeviren C, Su Yewang, et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoro ethylene)[J]. Nature Communications, 2013, 4. DOI:10.1038/ncomms2639.
- [7] Guo Wenzhe, Tan Cenxiao, Shi Kunming, et al. Wireless piezoelectric devices based on electrospun PVDF/BaTiO₃ NW nanocomposite fibers for human motion monitoring[J]. Nanoscale, 2018, 10(37): 17751–17760.
- [8] Zhao Yingli, Liao Qingliang, Zhang Guangjie, et al. High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented BaTiO₃ NPs@PVDF[J]. Nano Energy, 2015, 11: 719–727.
- [9] Yu Shansheng, Zheng Weitao, Yu Wenxue, et al. Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method[J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 8870–8874.
- [10] He Linghao, Xia Guangmei, Sun Jing, et al. Unzipped multi-walled carbon nanotubes-incorporated poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced interface and piezoelectric β phase[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 393: 97–103.
- [11] Huang Tao, Yang Siwei, He Peng, et al. Phase-separation-induced PVDF/graphene coating on fabrics toward flexible piezoelectric sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(36): 30732–30740.

(下转第 32 页)

- nylon[J]. *Polymer Bulletin*, 2007(6):15–23.
- [5] Ageyeva T, Sibikin I, Karger-Kocsis J. Polymers and related composites via anionic ring-opening polymerization of lactams: Recent developments and future trends[J]. *Polymers*, 2018, 10(4):1–47.
- [6] 中国科学院化学研究所《铸型尼龙》编写小组. 铸型尼龙化学、工艺、性能、应用[M]. 北京: 科学出版社, 1973.
- Casting Nylon Writing Group of Institute of Chemistry. Chinese academy of sciences. Casting nylon chemistry, process, performance, application[M]. Beijing: Science Press, 1973.
- [7] Schmidhuber S, Fries E, Zimmermann P. It couldn't be more hybrid thermoplastic-matrix RTM on the roof frame of the roading roadter[J]. *Kunststoffe International*, 2017, 1:36–38.
- [8] Bitterlich M, Ehleben M, Wollny A, et al. Thermoplastic resin transfer molding (T-RTM): Tailored to reactive polyamide 6[J]. *Kunststoffe International*, 2014, 3:47–51.
- [9] Van R K, Joncas S, Bersee H E N, et al. Sustainable vacuum-Infused thermoplastic composites for MW-Size wind turbine blades—preliminary design and manufacturing issues[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2005, 127(4):570–580.
- [10] 颜春, 范欣愉, 于丽萍, 等. 原位阴离子开环聚合制备连续玻璃纤维增强阴离子聚酰胺-6复合材料及其性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(5):1 134–1 141.
- Yan Chun, Fan Xinyu, Yu Liping, et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 composites by in-situ anion ring-opening polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5):1 134–1 141.
- [11] Ringenbach S, Richeton J, Coulton J. Hyundai's breakthrough front bumper crash beam[J]. *JEC Composites Magazine*, 2015, 52:39–41.
- [12] Chen K, Jia M, Sun H, et al. Thermoplastic reaction injection pultrusion for continuous glass fiber-reinforced polyamide-6 composites[J]. *Materials*, 2019, 12(3):463–477.
- [13] 潘祖仁. 高分子化学增强版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Pan Zuren. Enhanced polymer chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [14] 赖登旺, 李玉华, 刘跃军, 等. 碱化蒙脱土改性浇铸尼龙6复合材料的制备及性能研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(6):25–31.
- Lai Dengwang, Li Yuhua, Liu Yuejun, et al. Preparation and properties of alkali cast montmorillonite modified cast nylon 6 composites[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(6):25–31.
- [15] Dubois P, Coulembier O, Raquez J M. Handbook of ring-opening polymerization[M]. Wiley: Polymer Synthesis, 2009.
- [16] 张建军, 李训刚. 碳化二亚胺的合成与应用研究进展[J]. *塑料助剂*, 2016(3):20–23, 70.
- Zhang Jianjun, Li Xungang. Research progress on synthesis and application of carbodiimide[J]. *Plastics Additives*, 2016(3):20–23, 70.
- [17] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.
- Guo Meili, Zhao Delu. Polymer physics[M]. Beijing: Beihang University Press, 2005.
- [18] Dan F, Vasiliu - Oprea C. On the relationship between synthesis parameters and morphology of the anionic polycaproamide obtained in organic media. III. Macroporous powders obtained using CO₂ and carbodiimides as activating compounds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67:231–243.
- [19] 100(4):1 673–1 681.
- [16] Kang H B, Han C S, Pyun J C, et al. (Na, K)NbO₃ nanoparticle-embedded piezoelectric nanofiber composites for flexible nanogenerators[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 111:1–8.
- [17] Jung J H, Lee M, Hong J, et al. Lead-Free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12):10 041–10 046.
- [18] 纪少政. 一维铌酸钠/铌酸钾纳米结构的制备及压电性能表征[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- Ji Shaozheng. Preparation and piezoelectric property of one-dimensional NaNbO₃/KNbO₃ nanostructures[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [19] Zeng Wei, Tao Xiaoming, Chen Song, et al. Highly durable all-fiber nanogenerator for mechanical energy harvesting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(9):2 631–2 638.
- (上接第 21 页)
- [12] Abolhasani M M, Shirvanimoghaddam K, Naebe M. PVDF / graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators[J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 138:49–56.
- [13] Thakur P, Kool A, Hoque N A, et al. Superior performances of in situ synthesized ZnO / PVDF thin film based self-poled piezoelectric nanogenerator and self-charged photo-power bank with high durability[J]. *Nano Energy*, 2017, 44:456–467.
- [14] 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):10 117–10 123.
- [15] Xu Haibo, Lee T G, Park S J, et al. Sodium-potassium niobate nanorods with various crystal structures and their application to nanogenerator[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017,