

# Application of P(VDF-TrFE) Copolymer in Acoustic Emission Sensor

Jiani Liao<sup>1,2</sup>, Xin Tian<sup>1</sup>, Shaobo Tan<sup>2</sup>, Zhicheng Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan

<sup>2</sup>School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: [jianiLiao@163.com](mailto:jianiLiao@163.com), [tianxin87@caep.cn](mailto:tianxin87@caep.cn), [shaobotan.1987@mail.xjtu.edu.cn](mailto:shaobotan.1987@mail.xjtu.edu.cn),

[zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn](mailto:zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn)

Received: Mar. 11<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 26<sup>th</sup>, 2020; published: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2020

## Abstract

In order to study the effect of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) copolymer on the acoustic emission (AE) signal receiving and sensing performance, P(VDF-TrFE) films were prepared by solution casting method. The crystallinity and electrical properties of the P(VDF-TrFE) films annealed at different temperatures were systematically compared, and a method for quickly testing the acoustic emission response performance of P(VDF-TrFE) films was established. The results show that the crystallinity and dielectric constant of P(VDF-TrFE) copolymer enhance with the increase of annealed temperature. Under the electric field of 200 MV/m, the piezoelectric coefficient of the film annealed at 150°C is the largest, with a value of 24.5 pC/N. Increasing annealed temperature is also beneficial to the acoustic emission sensing performance of the film, and the peak amplitude of the received signal can reach 72.2 mV. This provides a reference for the application of PVDF-based fluoropolymer in acoustic emission sensors.

## Keywords

P(VDF-TrFE), Annealed Temperatures, Dielectric, Piezoelectric, Acoustic Emission

# P(VDF-TrFE)聚合物在声发射传感器方面的应用

廖佳妮<sup>1,2</sup>, 田 昕<sup>1</sup>, 谭少博<sup>2</sup>, 张志成<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳

<sup>2</sup>西安交通大学理学院, 陕西 西安

Email: [jianiLiao@163.com](mailto:jianiLiao@163.com), [tianxin87@caep.cn](mailto:tianxin87@caep.cn), [shaobotan.1987@mail.xjtu.edu.cn](mailto:shaobotan.1987@mail.xjtu.edu.cn),

[zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn](mailto:zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn)

收稿日期：2020年3月11日；录用日期：2020年3月26日；发布日期：2020年4月2日

## 摘要

为了研究聚(偏氟乙烯-三氟乙烯) (P(VDF-TrFE))聚合物对声发射信号接收及传感性能的影响,采用流延法制备了P(VDF-TrFE)薄膜,系统地比较了经不同退火温度处理的P(VDF-TrFE)聚合物的结晶度和电学性能,并建立了一种快速测试P(VDF-TrFE)聚合物薄膜声发射响应性能的方法。结果表明:随退火温度升高,P(VDF-TrFE)聚合物结晶度和介电常数逐渐增加。在电场200 MV/m下,经150℃退火处理的薄膜压电应变常数最大,其值为24.5 pC/N。提高退火温度同样有利于薄膜的声发射传感性能,其接收信号峰幅值可达72.2 mV。这为PVDF基氟聚合物在声发射传感器方面的应用提供了参考。

## 关键词

P(VDF-TrFE), 退火温度, 介电性能, 压电性能, 声发射

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)聚合物作为一种压电材料具有其独特的优势,包括高击穿电场、良好的机械弹性、低成本,以及优异的介电和铁电等性能[1] [2] [3] [4] [5],可应用在传感器、可穿戴智能设备、晶体管、储能电容器以及集成电路等领域[6] [7] [8]。PVDF是半结晶型聚合物,有 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ 和 $\epsilon$ 五种晶型[9]。 $\beta$ -PVDF为极性相,可通过对 $\alpha$ 相进行拉伸或淬火处理来获得[10]。为提高PVDF的压电性,通常将一定量的常见分子(包括三氟乙烯(TrFE)和四氟乙烯(TFE))引入到PVDF链中改变聚合物的晶型,特别是TrFE含量大于20 mol%的P(VDF-TrFE)聚合物可将PVDF晶型完全转化为具有TTT构象的极性 $\beta$ 相,无需任何机械处理[11]。

近年来,国内外对PVDF基氟聚合物在传感器方面的应用进行了大量研究。Schulze Robert等[12]采用微注射成型技术制备了P(VDF-TrFE)聚合物压电加速度计传感器。徐春叶等利用P(VDF-TrFE)薄膜和电极结合制作了柔性压力传感器,可应用在服饰和医疗等领域[13]。Li CY等[14]利用P(VDF-TrFE)聚合物制备了柔性触觉传感器。Chiu YY等用PVDF聚合物制备了可检测心跳和呼吸的传感器[15]。PVDF基氟聚合物的独特性能为各个传感器领域提供了新的可能,但其在声发射传感器应用方面的报道相对较少。

声发射技术作为无损检测的一种重要手段,是进行材料和构件力学特性研究的主要工具。声发射传感器是声发射监测系统的首要环节,它直接与被测构件接触,其性能对能否捕捉到构件的真实声发射信号影响极大。常用的声发射传感器多采用压电陶瓷晶体(PZT)来实现,但压电陶瓷晶体为脆性材料,其体积和厚度限制了该类传感器在狭小空间和异型表面构件上的植入;并且它的谐振性往往会对声发射信号造成调制,使波形失真。与PZT传感器相比,PVDF基氟聚合物作为声发射传感器具备几个优势[16] [17] [18]: 1) PVDF基传感器几乎无谐振,能真实地接收较宽频率范围内的声发射信号; 2) 柔性和易制备性使其能够方便地植入到各种复杂结构上; 3) 较低的声阻抗性使其能够与低声阻抗介质(如水、油、塑料、人体等)更有效的耦合; 4) 耐机械冲击和可恢复性。虽然PVDF基薄膜的灵敏度不如压电陶瓷[19],但它

仍是声发射传感器——特别是作为柔性植入式传感器——的理想材料。

本工作采用溶液流延法制备 P(VDF-TrFE) 聚合物薄膜，并探索不同退火温度对其压电性能和铁电性能的影响。同时，通过设计测试工装建立了一种快速测试 P(VDF-TrFE) 聚合物薄膜声发射响应性能的方法，通过断铅信号在有机玻璃板上产生的弹性波对不同退火温度处理的 P(VDF-TrFE) 聚合物薄膜进行测试，结果显示退火温度不仅影响 P(VDF-TrFE) 薄膜介电和压电性能，还会影响声发射传感器的响应性能。

## 2. 实验部分

将 1 g P(VDF-TrFE) 聚合物溶于 20 mL DMF 中搅拌过夜形成均匀透明的溶液，将该溶液用  $0.45\ \mu\text{m}$  的滤头过滤后涂覆到干净的玻璃片上， $70^\circ\text{C}$  下加热 2 h 使溶剂完全挥发，将薄膜和玻璃片一起置于烘箱进行退火处理，保温 4 h 后冷却至室温，薄膜厚度为  $40\ \mu\text{m}$ 。采用低温离子溅射仪对薄膜进行喷金处理，电流为 30 mA，电极面积分别为  $0.069\ \text{cm}^2$  和  $1\ \text{cm}^2$ 。将喷金的薄膜样品放在油浴锅中施加特定电压进行极化(室温)，极化时间 5 分钟。

P(VDF-TrFE) (含 30 mol% TrFE) 由 France Piezoelectric 公司提供，N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购买于天津市富宇精细化工有限公司。采用 Tensor 27 型红外光谱仪对聚合物的晶相进行表征，用 X-射线衍射仪 (RIGAKU D/MAX-2400) 表征聚合物的晶型，扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ ，扫描速率  $4^\circ/\text{min}$  (以 Cu  $K\alpha$  为辐射源，40 kV，电流为 40 mA)。采用美国 Radiant Technologies 公司铁电分析仪对聚合物的铁电性能进行测试，用差示扫描量热仪(DSC)测试聚合物的居里温度( $T_c$ )以及熔点( $T_m$ )。用 Novocontrol Concept 80 型宽频介电阻抗谱仪进行介电性能测试。 $d_{33}$  通过 ZJ-3AN 型准静态测试仪测试。

声发射传感性能测试平台及测试方法如图 1 所示，测试装置主体由有机玻璃板构成，既起支撑作用又是弹性波的传递介质；图 1 所示的金属压头作为信号传递的正极，并通过弹簧给予待测样品一定的预紧力，P(VDF-TrFE) 样品夹持于正负极之间。参照 Nielsen-Hsu 断铅方法，用铅笔芯在有机玻璃板表面断铅来模拟声发射源，该断铅法是声发射检测技术中最常用的模拟声发射源的方法，具有广泛的代表性。样品接收的声发射信号通过前置放大器放大(放大倍数 34 dB)，由 AMSY-6 Vallen Systeme 声发射仪进行采集和分析。

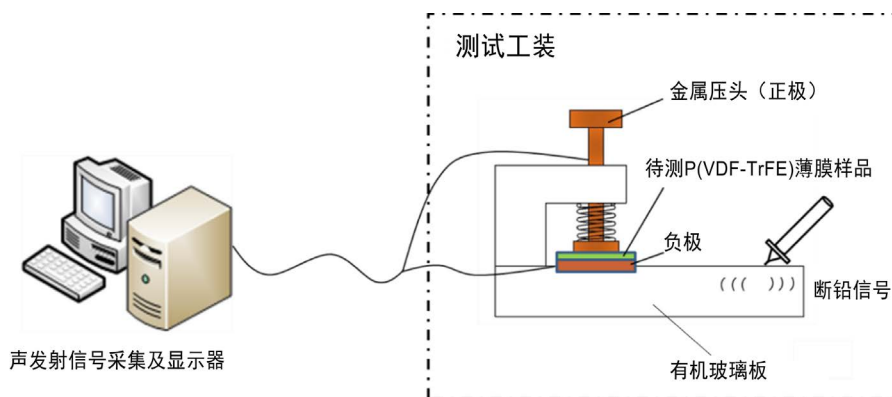


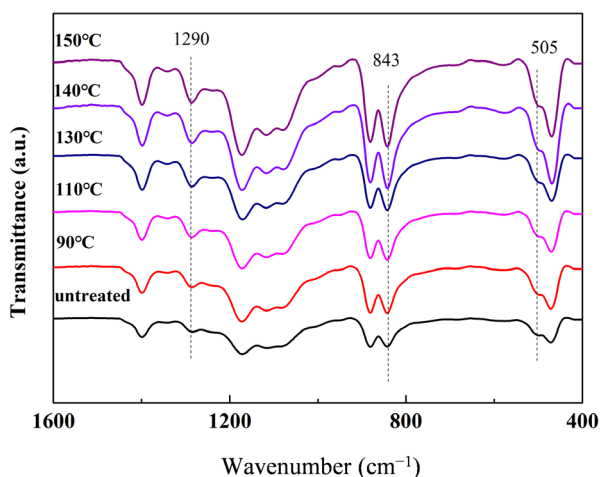
Figure 1. Schematic diagram of acoustic emission response performance test method  
图 1. 声发射响应性能测试方法示意图

## 3. 结果和讨论

### 3.1. P(VDF-TrFE) 聚合物的结晶性

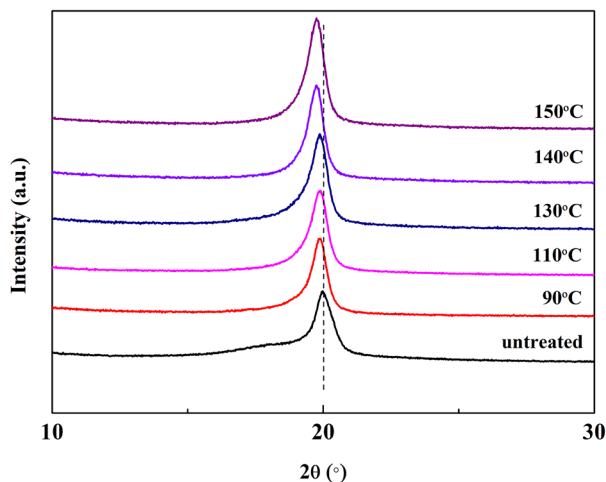
图 2 为 P(VDF-TrFE) 在  $90^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$  下退火处理的 FTIR 谱图，untreated 为

未经退火处理的薄膜。所有样品均在  $1290\text{ cm}^{-1}$ 、 $843\text{ cm}^{-1}$ 、 $505\text{ cm}^{-1}$  处出现了吸收峰,表明样品为  $\beta$  晶相[20]。为进一步表征聚合物的结晶性能,对样品进行了 XRD 测试。如图 3 所示,未经退火处理的薄膜在  $2\theta = 19.7^\circ$  处出现了一个衍射峰,对应于  $\beta$  相的布拉格衍射峰,表明 P(VDF-TrFE)为全反式构象[21]。聚合物经退火处理之后,衍射峰向左移动,衍射峰强度随退火温度升高而增加,表明 P(VDF-TrFE)聚合物经退火处理后可以提高结晶度。



**Figure 2.** FTIR spectra of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures

**图 2.** P(VDF-TrFE)经不同退火温度处理后的 FTIR 光谱



**Figure 3.** XRD spectra of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures

**图 3.** P(VDF-TrFE)经不同退火温度处理后的 XRD 谱图

差示扫描量热法(DSC)是测定聚合物结晶性质和显示聚合物差异的另一种有效方法,它能反映聚合物的熔点( $T_m$ )和居里温度( $T_c$ )等信息[22]。如图 4 和表 1 所示,未退火的 P(VDF-TrFE)的  $T_m$  和  $T_c$  分别为  $149.9^\circ\text{C}$  和  $109.1^\circ\text{C}$ 。退火温度低于  $110^\circ\text{C}$  时,聚合物的熔点变化不明显;退火温度高于  $110^\circ\text{C}$  时,随退火温度增加,  $T_m$  逐渐向高温方向移动。P(VDF-TrFE)的熔融峰面积随退火温度升高而增加,表明样品结晶度逐渐增大。结晶度由公式  $\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100\%$  计算得到,式中  $\Delta H_f^*$  为 PVDF 完美结晶态下的吸收焓值( $102.5$

J/g) [23]。由表 1 可知, P(VDF-TrFE)薄膜的结晶度由未退火处理的 22.7% 提高到经 150°C 退火处理的 31.7%。未退火处理的薄膜有着较宽泛的  $T_c$  峰,  $T_c$  随退火温度升高向低温方向移动。经 150°C 退火处理的薄膜又形成宽泛的  $T_c$  峰, 由于在 150°C 下退火的样品超过了 P(VDF-TrFE)的熔点, 样品在冷却过程中发生了重结晶。

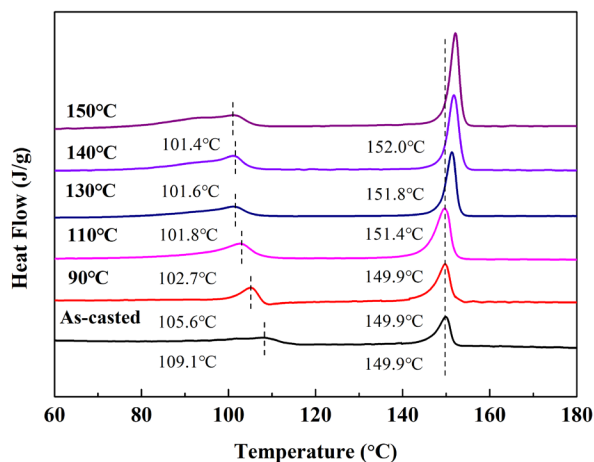


Figure 4. DSC curve of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures

图 4. P(VDF-TrFE)经不同退火温度处理后的 DSC 曲线图

Table 1. DSC data of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures

表 1. P(VDF-TrFE)经过不同退火温度处理后的 DSC 数据

Annealed Temperature	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)
untreated	149.9	109.1	23.3	22.7
90°C	149.9	105.6	25.5	24.9
110°C	149.9	102.7	26.8	26.1
130°C	151.4	101.8	28.2	27.5
140°C	151.8	101.6	30.6	29.9
150°C	152.0	101.4	32.5	31.7

### 3.2. 铁电性能

退火温度对 P(VDF-TrFE)聚合物铁电性能的影响通过测试直流或交流电场下的双向电滞回线(D-E)来研究, 电场以 25 MV/m 的步幅增加, 测试频率为 10 Hz。电场低于 75 MV/m 时, 聚合物的 D-E 回线呈线性特征; 电场高于 75 MV/m 时, 铁电畴开始发生翻转, D-E 回线由线性逐渐向矩形转变。如图 5 所示, 所有样品都为正常铁电体。矫顽电场主要与铁电畴的大小以及畴之间的耦合强度有关。在电场 200 MV/m 下, 未退火的 P(VDF-TrFE)矫顽电场为 76 MV/m, 矫顽电场随退火温度升高而降低; 退火温度为 140°C 时, 矫顽电场降至最低, 其值为 62 MV/m, 表明铁电畴之间的耦合强度降低; 退火温度增加至 150°C 时, 矫顽电场增加至 64 MV/m。由表 2 可知, 样品的最大极化值( $P_m$ )和剩余极化值( $P_r$ )随退火温度升高而增加, 分别由 6.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 3.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  提高到 12.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 9.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

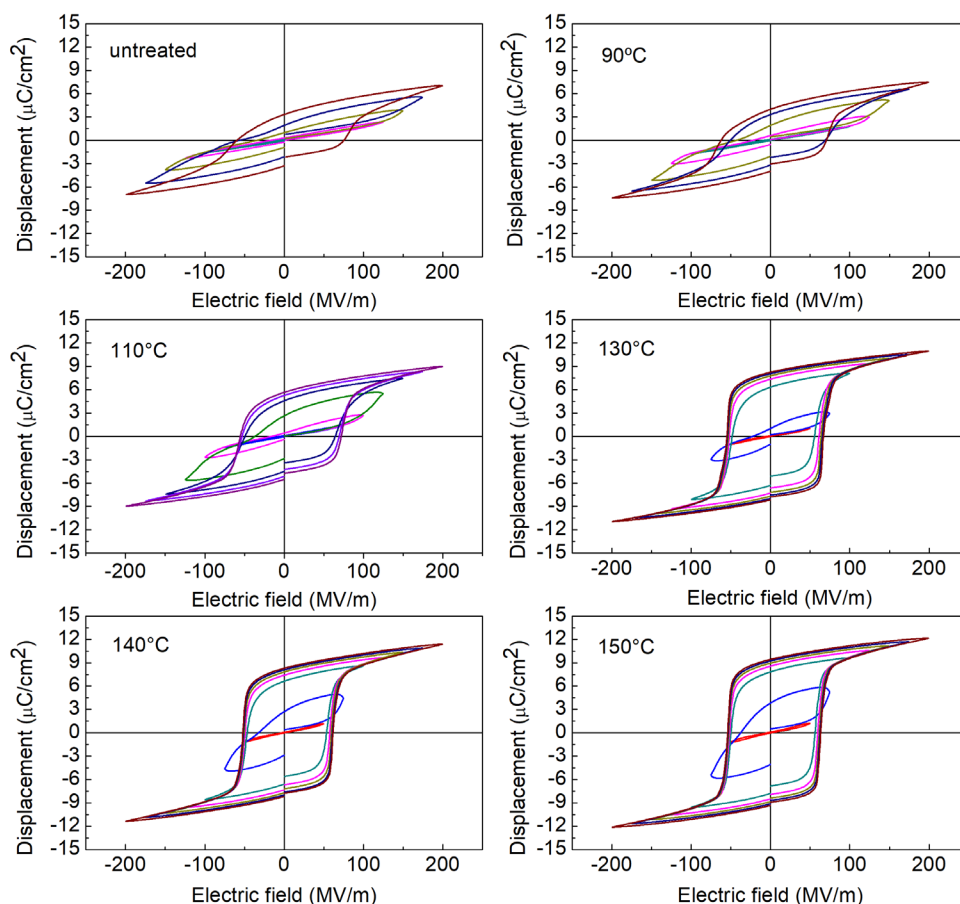


Figure 5. D-E loop of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures

图 5. P(VDF-TrFE)经过不同退火温度处理后的 D-E 回线

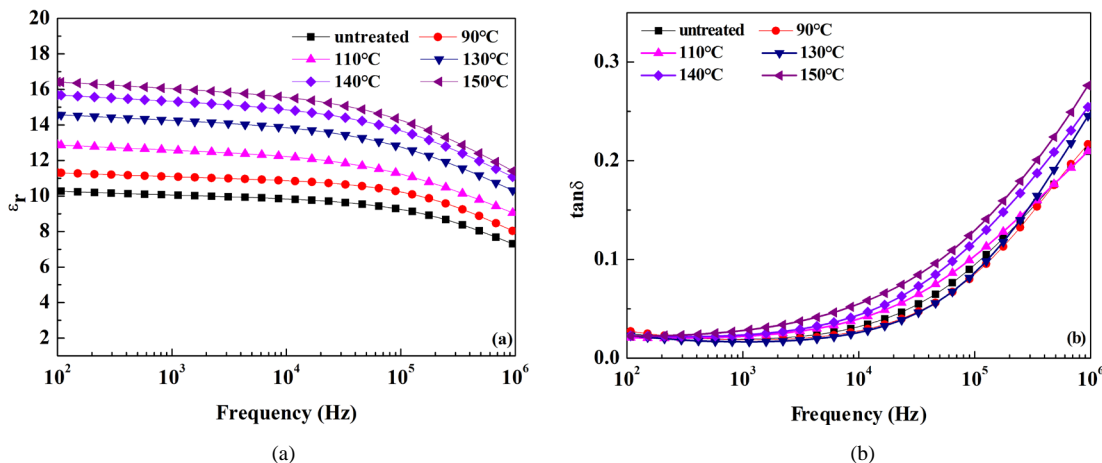
### 3.3. 介电性能

退火温度对 P(VDF-TrFE)聚合物介电性能的影响通过测试介电常数与介电损耗进行表征。如图 6(a)所示,在同一频率下, P(VDF-TrFE)的介电常数随退火温度升高而增加,其数值由 10.2 提高到 16.4。所有样品在频率低于  $10^5$  时,介电常数随频率增加下降比较缓慢;频率高于  $10^5$  时,介电常数随频率增加迅速下降。PVDF 基氟聚合物的介电响应在低频区主要由非晶区链段偶极的取向极化和微晶颗粒的轻微摆动提供。在高频区,介电响应绝大部分来自分子链运动。图 6(b)为退火温度对 P(VDF-TrFE)的介电损耗影响,频率低于 100 MHz 时,退火温度对 P(VDF-TrFE)的介电损耗影响较小;频率高于 100 MHz 时,介电常数受退火温度影响较大,数值由 0.21 增加到 0.28。在低频区,  $\tan\delta$  值比较小,因为频率变化的速度比偶极翻转速度快;在高频区,  $\tan\delta$  值快速增加,此时晶畴的驰豫速度变得缓慢。

### 3.4. 压电性能

压电应变常数( $d_{33}$ )是衡量压电材料发射性能的重要参数之一,  $d_{33}$  越大,材料的发射性能越好。P(VDF-TrFE)由于分子链内部 C-F 键之间的偶极,经电场极化后撤去电场,材料的上下表面依然有大量电荷。P(VDF-TrFE)材料的压电性能依赖于撤去电场后材料的剩余极化值,剩余极化值与材料表面束缚的电荷呈正相关。图 7 为经退火处理的 P(VDF-TrFE)在 200 MV/m 电场下的压电应变常数,  $d_{33}$  随退火温度升高而增大。未退火处理的聚合物  $d_{33}$  为 10.1 pC/N, 经 90°C 退火处理的聚合物  $d_{33}$  为 11.3 pC/N, 退火温

度提高至 150℃时， $d_{33}$  最大，其值为 24.5 pC/N。表明退火处理会影响 P(VDF-TrFE)聚合物的压电性能。

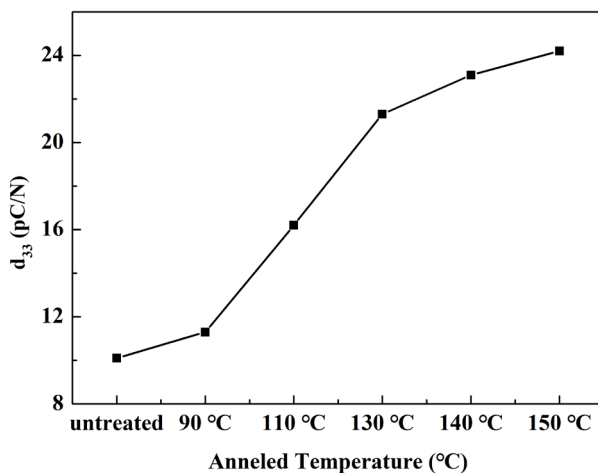


**Figure 6.** (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of P(VDF-TrFE) after different annealed temperatures  
**图 6.** P(VDF-TrFE)经过不同退火温度处理后的(a)介电常数和(b)介电损耗随电场变化曲线

压电电压常数( $g_{33}$ )也是表征材料压电性能之一， $g_{33}$  代表压电材料的接受性能。 $g_{33}$  越大，材料接受性能和灵敏度越好。 $d_{33}$  和  $g_{33}$  的关系如等式 1 所示：

$$g_{33} = d_{33}/\epsilon_{33} \tag{1}$$

式中  $\epsilon_{33}$  也可以表示为聚合物的介电常数。薄膜的  $g_{33}$  列于表 2 中，未退火处理的薄膜  $g_{33}$  为 0.98 pC/N；退火温度在 90~130℃范围内， $g_{33}$  随退火温度升高变化较大；退火温度超过 130℃时， $g_{33}$  几乎稳定在 1.46 pC/N 附近。表明聚合物薄膜的接受性能在退火温度超过 130℃后基本不变。



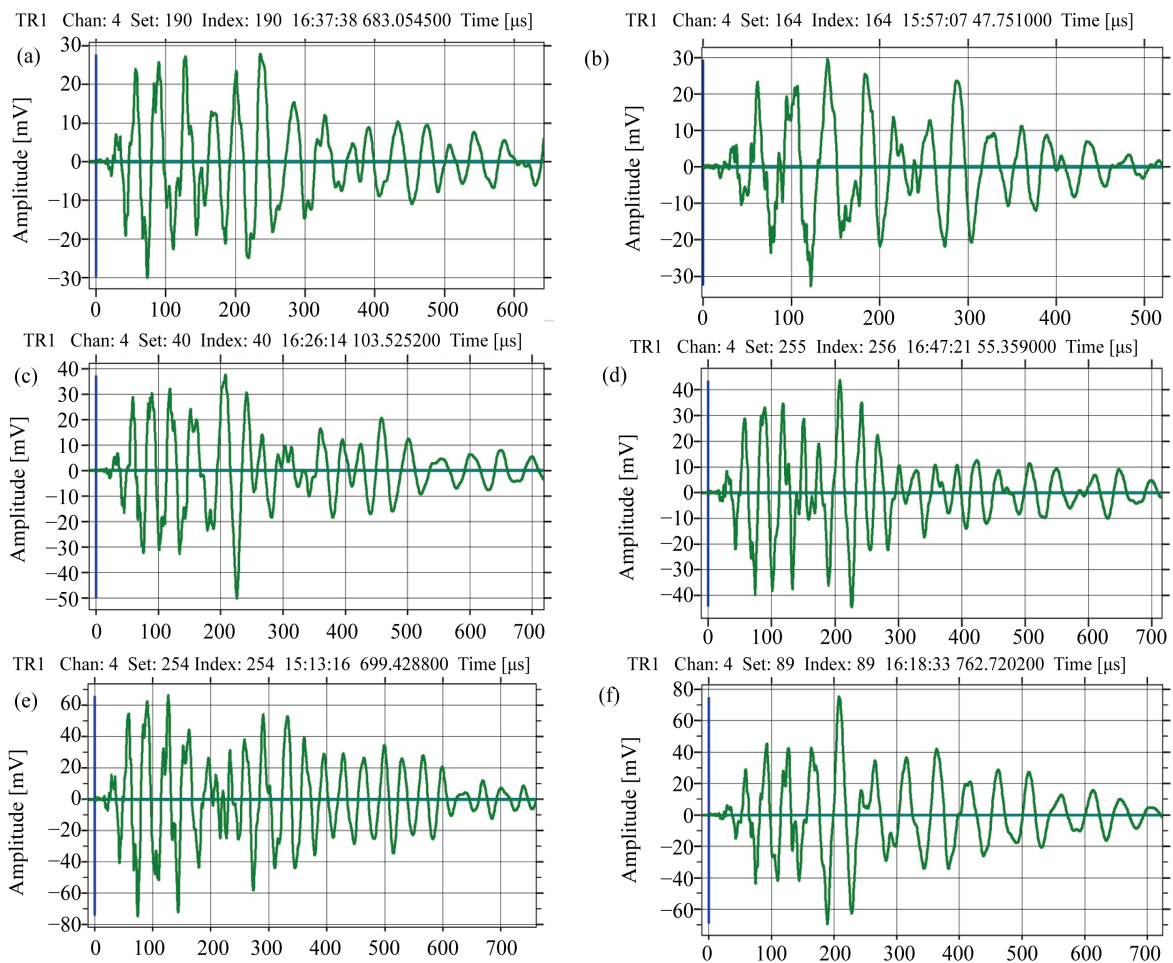
**Figure 7.** Piezoelectric coefficients of P(VDF TrFE) at 200 MV/m electric field  
**图 7.** P(VDF-TrFE)在 200 MV/m 电场下的压电应变常数

### 3.5. 声发射传感性能

由性能表征可知，经退火处理的 P(VDF-TrFE)薄膜在结晶度、铁电性能、介电性能、压电性能方面均表现出差异，并最终可能对宏观的声发射传感性能带来影响。为考察不同退火温度处理的 P(VDF-TrFE)

薄膜声发射传感性能, 设计并加工了图 1 所示的测试工装, 并采用前述测试方法对各样品进行测试。不同退火温度处理的 P(VDF-TrFE) 聚合物对断铅信号响应的时域波形如图 8 所示, 未退火处理的薄膜对断铅信号的灵敏度较低, 信号峰幅值仅为 27.1 mV; 在 90°C~130°C 退火范围内, 薄膜信号峰幅值缓慢递增; 退火温度超过 130°C 时, 薄膜信号峰幅值显著增加, 150°C 退火的样品信号峰幅值可达 72.2 mV。根据等式 2 可计算样品的响应幅值与信号峰幅值之间的关系。如表 2 所示, 未退火处理的薄膜响应幅值为 88.6 dB, 薄膜的响应幅值随退火温度升高逐渐增加。退火温度为 150°C 时, P(VDF-TrFE) 的响应幅值可达 97.1 dB。由表 2 可推测, 聚合物薄膜的声发射信号峰幅值与  $d_{33}$ 、最大剩余极化值以及剩余极化值呈正相关。

$$A = 20 \log(U_{\max}/1\mu\text{V}) \quad (2)$$



**Figure 8.** Time domain waveforms of P(VDF-TrFE) after different annealed treatments (a) untreated, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, (e) 140°C, and (f) 150°C

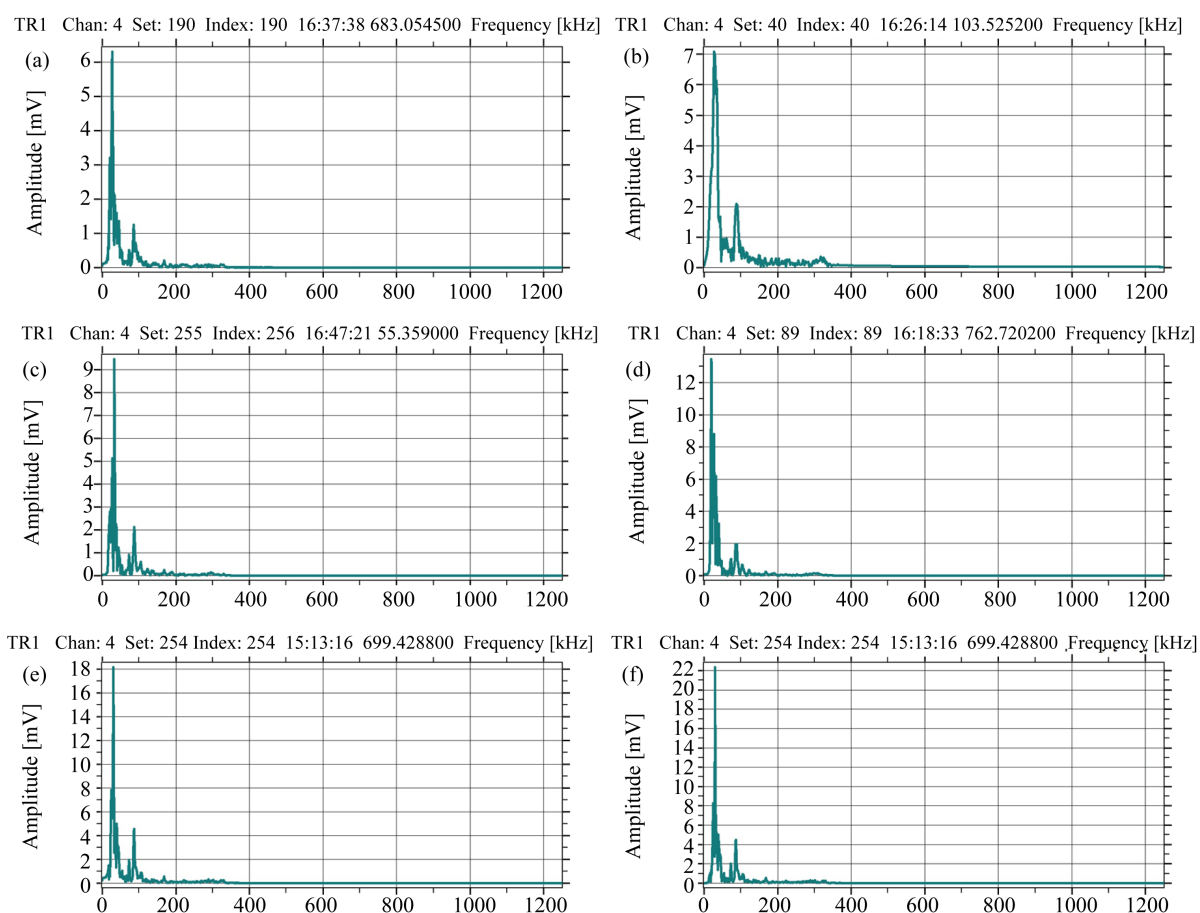
**图 8.** 不同退火处理的 P(VDF-TrFE) 断铅响应时域波形图 (a) untreated, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, (e) 140°C 和 (f) 150°C

通过傅里叶变化将时域波形图转换成幅频图, 如图 9 所示, 断铅信号产生的弹性波的中心频率在 20~60 KHz 之间, 随退火温度升高, 中心频率基本不变, 表明退火温度不会调节聚合物的谐振频率。



**Table 2.** Dielectric, ferroelectric, crystalline properties and acoustic emission parameters of P(VDF-TrFE) with different annealing treatments**表 2.** 不同退火处理的 P(VDF-TrFE) 的介电、铁电、结晶性能和声发射参数

Annealed Temperature	$d_{33}$ (pC/N)	$g_{33}$ (pC/N)	$P_m$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\epsilon_r$	Time-Amp (mV)	PeakAmp (dB)
untreated	10.1	0.98	6.9	3.3	10.2	27.1	88.6
90°C	11.3	1.00	7.4	4.1	11.3	30.0	89.5
110°C	16.2	1.27	8.9	5.6	12.8	36.3	91.2
130°C	21.4	1.46	10.9	8.1	14.6	43.7	92.8
140°C	23.1	1.47	11.3	8.4	15.7	65.1	92.3
150°C	24.5	1.48	12.1	9.4	16.4	72.2	97.1

**Figure 9.** Amplitude frequency diagram of lead breaking response of P(VDF-TrFE) after annealing treatments (a) untreated, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, (e) 140°C, and (f) 150°C**图 9.** 不同退火处理的 P(VDF-TrFE) 断铅响应幅频图 (a) untreated, (b) 90°C, (c) 110°C, (d) 130°C, (e) 140°C 和 (f) 150°C

#### 4. 结论

通过溶液流延法制备了经不同退火温度处理的 P(VDF-TrFE) 薄膜, 利用 FTIR、XRD、DSC、铁电等测试手段系统研究了退火温度对 P(VDF-TrFE) 的结晶、铁电、介电及压电性能的影响。研究发现, P(VDF-TrFE) 经过 150°C 退火处理后, 结晶度由 22.7% 提高到 31.7%, 介电常数由 10.2 增加到 16.4; 在电

场 200 MV/m 下,  $P_m$  和  $P_r$  分别由  $6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $3.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  提高到  $12.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $9.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。声发射测试实验表明, 提高退火温度有利于 P(VDF-TrFE) 对声发射信号的接收,  $150^\circ\text{C}$  退火的薄膜对断铅信号的响应幅值可达 97.1 dB。本文的研究证实 P(VDF-TrFE) 可作为柔性声发射传感器的潜能材料, 同时为发展其在声发射传感器领域的应用提供基础和参考。

## 基金项目

这项工作得到了国家自然科学基金(No. 51573146, 51103115, 51603167)的资助。

## 参考文献

- [1] Kassa, H.K., Cai, R., Marrani, A., Nysten, B., Hu, Z.J. and Jonas, A.M. (2003) Structure and Ferroelectric Properties of Nanoimprinted Poly(vinylidene fluoride-ran-trifluoroethylene). *Macromolecules*, **46**, 8569-8579. <https://doi.org/10.1021/ma401745t>
- [2] Yang, L.Y., Li, X.Y., Allahyarov, E., Philip, L., Taylor, Q.M., Zhang, Q.M. and Zhu, L. (2013) Novel Polymer Ferroelectric Behavior via Crystal Isomorphism and the Nanoconfinement Effect. *Polymer*, **54**, 1709-1728. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.035>
- [3] Ohigashi, H., Koga, K., Suzuki, M., Nakanishi, T., Kimura, K. and Hashimoto, N. (1984) Piezoelectric and Ferroelectric Properties of P(VDF-TrFE) Copolymers and Their Application to Ultrasonic Transducers. *Ferroelectrics*, **60**, 263-276. <https://doi.org/10.1080/00150198408017527>
- [4] Chinya, I., Sasmal, A., Avijit, P. and Sen, S. (2019) Flexible Piezoelectric Energy Harvesters Using Different Architectures of Ferrite Based Nanocomposites. *CrystEngComm*, **21**, 3478-3488. <https://doi.org/10.1039/C9CE00406H>
- [5] Naber, R.C.G., Tanase, C., Blom, P.W.M., Gelinck, G.H., Marsman, A.W., Touwslager, F.J., Setayesh, S. and Deleeuw, D.M. (2005) High-Performance Solution-Processed Polymer Ferroelectric Field-Effect Transistors. *Nature Materials*, **4**, 243-248. <https://doi.org/10.1038/nmat1329>
- [6] Li, X.Y. and Kan, E.C. (2010) A Wireless Low-Range Pressure Sensor Based on P(VDF-TrFE) Piezoelectric Resonance. *Sensors and Actuators A: Physical*, **163**, 457-463. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.08.022>
- [7] Dang, Z.M., Yuan, J.K., Yao, S.H. and Liao, R.J. (2013) Flexible Nanodielectric Materials with High Permittivity for Power Energy Storage. *Advanced Materials*, **25**, 6334-6365. <https://doi.org/10.1002/adma.201301752>
- [8] Chiou, Y.D., Tsai, D.S., Lam, H.H., Chang, C.H., Lee, K.Y. and Huang, Y.S. (2013) Cycle Stability of the Electrochemical Capacitors Patterned with Vertically Aligned Carbon Nanotubes in an LiPF<sub>6</sub>-Based Electrolyte. *Nanoscale*, **17**, 8122-8129. <https://doi.org/10.1039/c3nr01980b>
- [9] Ameduri, B. (2009) From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical Reviews*, **109**, 6632-6686. <https://doi.org/10.1021/cr800187m>
- [10] Nasef, M.M., Saidi, H. and Dahlan, K.Z.M. (2002) Investigation of Electron Irradiation Induced-Changes in Poly(vinylidene fluoride) Films. *Polymer Degradation and Stability*, **75**, 85-92. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00206-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00206-3)
- [11] Li, Q. and Wang, Q. (2016) Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **217**, 1228-1244. <https://doi.org/10.1002/macp.201500503>
- [12] Schulze, R., Heinrich, M., Nossol, P., Forke, R., Sborikas, M., Tsapkolenko, A., Billep, D., Wegener, M., Kroll, L. and Gessner, T. (2014) Piezoelectric P(VDF-TrFE) Transducers Assembled with Micro Injection Molded Polymers. *Sensors and Actuators A*, **208**, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.12.032>
- [13] 任广义, 蔡凡一, 郑建明, 徐春叶. P(VDF-TrFE)纳米纤维薄膜的柔性压力传感器[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2): 109-113.
- [14] Li, C.Y., Wu, P.M., Lee, S., Gorton, A., Schulz, M.J. and Ahn, C.H. (2008) Flexible Dome and Bump Shape Piezoelectric Tactile Sensors Using PVDF-TrFE Copolymer. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **17**, 334-341. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.911375>
- [15] Chiu, Y.Y., Lin, W.Y., Wang, H., Huang, S.B. and Wu, M. (2013) Development of a Piezoelectric Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Polymer-Based Sensor Patch for Simultaneous Heartbeat and Respiration Monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, **189**, 328-334. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.10.021>
- [16] Or, S.W., Chan, H.L.W. and Choy, C.L. (2000) P(VDF-TrFE) Copolymer Acoustic Emission Sensors. *Sensors and Actuators A (Physical)*, **80**, 237-241. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00305-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00305-2)

- 
- [17] Caneva, C., De Rosa, I.M. and Sarasini, F. (2006) Damage Mechanisms in Loaded Aramid Composites by Means of Embedded PVDF Acoustic Emission Sensors. *Advanced Materials Research*, **13-14**, 337-342. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.13-14.337>
- [18] Park, J.M., Kong, J.W., Kim, D.S and Yoon, D.J. (2005) Nondestructive Damage Detection and Interfacial Evaluation of Single-Fibers/Epoxy Composites Using PZT, PVDF and P(VDF-TrFE) Copolymer Sensors. *Composites Science and Technology*, **65**, 241-256. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.07.006>
- [19] Caneva, C., De Rosa, I.M. and Sarasini, F. (2008) Monitoring of Impacted Aramid-Reinforced Composites by Embedded PVDF Acoustic Emission Sensors. *Strain*, **44**, 308-316. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2007.00374.x>
- [20] Liu, Y., Aziguli, H., Zhang, B., Xu, W.H., Lu, W.C., Bernholc, J. and Wang, Q. (2018) Ferroelectric Polymers Exhibiting Behaviour Reminiscent of a Morphotropic Phase Boundary. *Nature*, **562**, 96-100. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>
- [21] Gregorio, R. (2006) Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. *Applied Polymer*, **100**, 3272-3279. <https://doi.org/10.1002/app.23137>
- [22] Koga, K., Nakano, N. and Hattori, T. (1990) 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. *Journal of Applied Physics*, **67**, 965. <https://doi.org/10.1063/1.345706>
- [23] Wang, Z.M., Zhang, Z.C. and Chung, T.C.M. (2006) High Dielectric VDF/TrFE/CTFE Terpolymers Prepared by Hydrogenation of VDF/CTFE Copolymers: Synthesis and Characterization. *Macromolecules*, **39**, 4268-427. <https://doi.org/10.1021/ma060738m>