

بررسی تاثیر نانوذرات FMBO بر ساختار و مورفولوژی نانوالیاف کامپوزیتی PVDF/FMBO

پریسا علی احمدی پور^۱، دادخدا غضنفری^{۲*}، رسول جمشیدی گوهری^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد بردسیر، دانشگاه آزاد اسلامی، بردسیر، ایران

* نویسنده مسئول: ghazanfari@iauk.ac.ir rjgohari@bardsiriau.ac.ir

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۲/۱۸، پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۳/۱۷

چکیده

تحقیقات اخیر نشان داده است نانوالیاف بلند و متخلخل به عنوان یکی از ایمن ترین نانو مواد بدلیل تولید قابل کنترل، داشتن سطح ویژه بالا و ساختار ماتریس پیوسته می تواند انتخاب مناسبی به عنوان میزبان، جهت طیف گسترده ای از تحقیقات باشد. در این پژوهش در ادامه مطالعه پیشین نویسندگان، فازهای ساختاری نانوالیافی که توسط ادغام مواد معدنی به ماتریس پلیمری در محدوده صفر تا ۰/۵ از ترکیب پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و نانو- ذرات اکسید دوتایی آهن/منگنز (FMBO) سنتز شده بود بررسی و ویژگی های آنها با توجه به ساختار و مشخصات سطح با استفاده از SEM و TEM تعیین شد. با توجه باینکه گزارش های مربوط به تجزیه و تحلیل فازهای α ، β و γ اغلب بر اساس داده های اندازه گیری شده دارای دیدگاه های متفاوتی است در این تحقیق، با بررسی باندهای ارتعاشی FTIR و مشخصات XRD فازهای ساختاری نانوالیاف الکتروریسی PVDF/FMBO و PVDF ارزیابی و با استفاده از نتایج FTIR به طور خاص با بررسی باندهای ۷۶۲ و ۶۱۲، ۱۲۷۵ و 1234 cm^{-1} و تطابق آن با نتایج XRD و مرور تحقیقات منتشر شده به ترتیب فازهای α ، β و γ متمایز گردید.

واژه های کلیدی: نانوالیاف، پلی وینیلیدین فلوراید، نانوذرات، الکتروریسی، فاز

مقدمه

بر روی عملکرد الکتریکی PVDF از طریق فاز β موثر و به طور مستقیم از یک محلول تشکیل می شود (۵، ۶). از دهه ۱۹۹۰ و به ویژه در سال های اخیر، فرآیند الکتروریسی احتمالاً به دلیل بخشی از آن که با توجه به فناوری نانو، می تواند به آسانی فیبرهایی باریک و یا با ساختار پلیمری مختلف با قطرهایی تا زیر میکرون با این فرایند ساخته شود مورد توجه بیشتری قرار گرفته است (۷). تولید نانوفیبر با استفاده از روش الکتروریسی توسط نیروهای الکترواستاتیک و رفتار ویسکوالاستیسیته پلیمر تحت تأثیر قرار می گیرد و دستیابی به قطر و مورفولوژی مورد نظر از طریق کنترل این عوامل امکان پذیر است. مهمترین خصوصیات ساختاری یک نانوفیبر، مورفولوژی آن و هدف ایده آل در الکتروریسی کردن یک پلیمر به نانوفیبر، قطرهای سازگار و کنترل شده، سطح بدون برش و نانو- فیبرهای پیوسته و یا تکی مدنظر است و نانوذرات در

مواد پیزوالکتریک به دلیل توانایی آنها در ارتباط متقابل انرژی مکانیکی با الکتریکی، در زمینه های مختلف کاربردهای الکترومکانیکی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پلی وینیلیدین فلوراید^۱ و مشتقات آن، پلیمرهای پیزوالکتریک نیمه بلوری هستند که دارای کاربردهای بالقوه ای در این زمینه بوده (۱، ۲) و شکل پذیری، انعطاف- پذیری و سازگاری زیستی PVDF انتخاب آن را برای کاربردهای مختلف پیشرفته بیشتر تقویت می کند (۳، ۴). در حال حاضر دستگاه های مبتنی بر PVDF در فیلم های تخت یا الیاف یک بعدی وجود دارد و الکتروریسی به عنوان یک تکنیک آسان و همه کاره در تولید نانوالیاف، همچنین

خاص تمرکز دارند. مسئله مهم دیگر این است که برخی از نتایج گزارش شده در مورد شناسایی و تعیین مقدار دو فاز β و γ به دلیل شباهت ساختاری آن‌ها متناقض است. بطور معمول طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ و قله‌های پراش پرتو X^2 برای شناسایی فازها استفاده می‌گردد (۱۶، ۱۷).

از این رو هدف از این تحقیق بررسی تاثیر نانوذرات اکسید فلز بر ساختار نانوالیاف الکتروریسی مطالعه قبلی است. در مطالعه پیشین به منظور غلبه بر نواقص فن‌آوری جذب و نانو جاذب‌ها، برای دستیابی به آبی سالم، حذف $As(V)$ از طریق جذب از محلول‌های آبی توسط نانوالیاف الکتروریسی و ترکیبی از نانو ذرات FMBO به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت (۱۸). در این مطالعه با استفاده از نانوالیاف الکتروریسی PVDF/FMBO و PVDF به بررسی ساز و کار این نانومواد و تاثیری که بر روی فازها و ویژگی‌های نانوالیاف دارند پرداخته شده است. این روش خصوصیات نانوذرات را به راحتی با نانوالیاف ترکیب و فاز پراکنده مواد معدنی، سلکتیو به را به علت ساختار شیمیایی خاص و ماتریس پلیمری پشتیبانی و قدرت مکانیکی را تأمین می‌کند (۱۹). شناسایی فازهای کریستالی مختلف نانوالیاف با استفاده از تفسیر نتایج FTIR و ارزیابی دقیق نتایج XRD انجام شد.

روش تحقیق

مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

جهت سنتز نانوالیاف، از پلی‌وینیلیدن‌فلوراید^۳ بدلیل قدرت مکانیکی بالا و ثبات شیمیایی به عنوان ماده اصلی تشکیل‌دهنده نانوالیاف و از پلی‌وینیل‌پیرولیدون^۴ و دی-متیل فورمامید^۵ به ترتیب به عنوان تشکیل‌دهنده فیلم و حلال و متعلق به شرکت مرک استفاده شد. تمامی محلول‌های پلیمری با استفاده از آب مقطر بدون یون در ظروف شیشه‌ای همراه با همزدن مکانیکی و بستن درب ظروف جهت جلوگیری از تبخیر شدن حلال انجام شد.

ماتریس مواد میزبان، ساختار و خصوصیات هر دو نانومواد و ماتریس میزبان را تغییر می‌دهند (۸، ۹).

امروزه نانوکامپوزیت‌های نانوفیبر پلیمری در نتیجه ترکیب بین پلیمرها و پرکننده‌های آلی یا معدنی با خواص بهبود یافته موجب پیشرفت‌های فیزیکی و مکانیکی حاصل از واکنش بین اجزاء پرکننده و ماتریس در مقیاس نانومتری شده است. بنابراین دستیابی به پراکندگی یکنواخت پرکننده‌ها توسط روش‌های مخلوط متعارف بسیار دشوار و فرایند الکتروریسی برای ساخت آن‌ها بسیار مطلوب است (۸). از این رو انتخاب جنس نانوالیاف در افزایش بهره‌وری سیستم، امری مهم و ضروری به نظر می‌رسد و در میان مواد پلیمری قابل دسترس، با توجه به ثبات حرارتی و شیمیایی آن‌ها، همچنین خواص تشکیل‌دهنده نانوالیاف، PVDF به دلیل ثبات این خواص، و مقاومت در برابر خوردگی به عنوان ماده نانوفیبری انتخاب شده است (۱۰).

پلی‌وینیلیدن‌فلوراید یک پلیمر نیمه کریستالی با مقاومت بسیار خوب در برابر مواد شیمیایی و اکسیداسیون و دارای ساختار بلوری چند شکلی با حداقل چهار پلی-مورف، که به دلیل غیرخطی بودن و خواص پیرو و پیرو-الکتریکی آن، مورد توجه قرار گرفته است که در بین آن‌ها فاز قطبی β بالاترین خصوصیات پیزوالکتریک را نشان می‌دهد (۱۱، ۱۲) و دارای سه فاز اصلی α ، β و γ می‌باشد (۱۳). مقدار نسبی هر فاز به شرایط پردازش حرارتی، مکانیکی و الکتریکی مورد استفاده برای ساخت فیلم نازک PVDF وابسته و شرایط تبلور، نوع سازه و به نوبه خود ساختار بلوری آن را تعیین می‌کند (۱۴). فاز α شایع‌ترین شکل بلوری PVDF است که عمدتاً با سهولت بیشتری بدست می‌آید و همیشه ناشی از تبلور مذاب، در هر دمایی است و برای الیافی که از یک محلول مناسب تهیه شده‌اند، در صورت بروز تبخیر در دمای بالاتر از $110^\circ C$ ، این فاز غالب، در دمای بین $70^\circ C$ تا $110^\circ C$ منجر به ایجاد مخلوطی از فاز α و β و در دمای زیر $70^\circ C$ منحصراً فاز β و ممکن است فاز γ با تبلور در دمای نزدیک به دمای ذوب فاز α بدست آید (۱۵). بنابراین استراتژی‌های مختلفی برای دستیابی به فازهای الکتریکی PVDF ایجاد شده که عمدتاً بر توسعه روش‌های پردازش و گنجاندن پرکننده‌های

1- FTIR

2- XRD

3- (PVDF, MFCD00084470)

4- (PVP, 5295Millipore)

5- (DMF)

مراحل شناسایی فازهای الکتریکی α ، β و γ نانوالیاف

گاهی اوقات به دلیل تلاقی پیک‌های α ، β و γ ترکیبی از روش‌های مختلف، امکان شناسایی صحیح فازها را فراهم می‌کند (۲۰). تفسیر دقیق نتایج ارائه شده در این بررسی توسط FTIR و XRD برای شناسایی صحیح فازهای PVDF کافی بود (۲۱، ۲۲).

طیف‌سنجی مادون قرمز

طیف‌های FTIR PVDF، موجب تمایز بین اشکال مختلف کریستالی آن می‌شود. با این حال، برخی از نوارهای جذب به دلیل ساختار مشابه زنجیره پلیمری در طول موج‌های مشابه و یا اشتراک آن‌ها با فاز آمورف پلیمر به طور همزمان در فازهای β و γ ظاهر می‌گردد (۱۵، ۲۳). بر اساس بررسی‌های انجام گرفته توسط محققین، نوارهای مشخص جذب هر فاز کریستالی برای سه فاز اصلی α ، β و γ PVDF در جدول ۱ خلاصه شده است (۲۴، ۲۵). مطابق این جدول، فاز α -PVDF بدلیل تعداد زیادی نوار جذب منحصر به این فاز به راحتی توسط جذب FTIR شناسایی می‌شود (۲۰). در حالی که بسیاری از پیک‌های معمول که در هر سه فاز ظاهر می‌شوند و یا پیک‌های دوتایی با ویژگی‌های مشابه به عنوان مشخصه فاز خاصی طبقه‌بندی نمی‌گردند (۲۴).

همانطور که محققین ذکر کرده‌اند، در نمونه‌های مختلف، به دلیل ساختار مشابه زنجیره پلیمری، فازهای β و γ ، در محدوده $837-841 \text{ cm}^{-1}$ جذب برای فاز β و γ بسیار قویتر از فاز α می‌باشد بطوریکه باند 840 cm^{-1} مشخصه فاز β و در صورتیکه بصورت شانه‌ای از باند 833 cm^{-1} ظاهر شود مربوط به فاز γ است. همچنین در محدوده $1428-1432 \text{ cm}^{-1}$ می‌توان پیک‌های 1431 و 1429 را به ترتیب به عنوان مشخصه فاز β و γ تعیین کرد (۲۴، ۲۶). از سوی دیگر باند 600 cm^{-1} که معمولاً در بسیاری از نمونه‌ها به دلیل شدت پیک در حدود 613 cm^{-1} دیده می‌شود نباید برای توصیف فاز β -PVDF استفاده گردد (۲۴، ۲۷).

نانوذرات FMBO به نسبت ۳:۱ منگنز/آهن (مولار) سنتز و بصورت پودر جهت تهیه یک مخلوط همگن به محلول‌ها اضافه و در مرحله آخر گرانول‌های PVDF به شکل پلت به آرامی به مخلوط اضافه شد. برای جلوگیری از تجمع نانو ذرات و همچنین کمک به حل شدن پلت‌های پلیمری یک همزن مکانیکی بکار گرفته شد.

تهیه محلول‌های پلیمری و ساخت نانوالیاف PVDF/FMBO به روش الکتروریسی

ساخت نانوالیاف، در محدوده ۰-۰/۵ با استفاده از نانوذرات FMBO به نسبت ۳:۱ منگنز/آهن (مولار) و محلول‌هایی با نسبت وزن متفاوتی از پلیمر/نانوذره شامل ۱۳/۹۵، ۱۴/۴۵، ۱۴/۷۵ و ۱۵ درصد وزنی PVDF توصیف شده توسط جمشیدی و همکاران (۱۸) به روش الکتروریسی^۱ انجام شد. کلیه پارامترهای تاثیرگذار نظیر غلظت محلول پلیمری، فاصله نازل تا صفحه جمع‌کننده، ولتاژ، شدت جریان تزریق و سرعت جمع‌کننده بهینه‌سازی و تمامی نانوالیاف در دمای محیط خشک شد.

تعیین ویژگی‌های نانوالیاف

مورفولوژی نانوالیاف PVDF/FMBO و ساختار نانوذرات FMBO به ترتیب توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ بررسی شد. جهت تجزیه و تحلیل کمی و کیفی فازها، طیف مادون قرمز نانوالیاف PVDF/FMBO و PVDF در محدوده ۶۰۰-۱۸۰۰ با وضوح 2 cm^{-1} با استفاده از دستگاه طیف-سنجی مادون قرمز^۴ بررسی و خصوصیات پراش پرتو X نانو ذرات و نمونه‌های نانوالیاف با استفاده از پراش سنج پرتو $5X$ در دمای محیط مشخص گردید. اشعه ایکس با تیوپ اشعه مس و با جریان ۳۰ Ma و ولتاژ ۴۰ KV در زاویه 2θ در دامنه ۱۵-۷۰ بدست آمد.

- 1- (Lab-scale Electrospinning Machine)
- 2- (SEM) (TM 3000, Hitachi, Japan)
- 3- (TEM) (HT 7700, Hitachi)
- 4- (FTIR (ATR) (27Bruker, Tensor)
- 5- (Model D & Advance, Broker)

طیف‌نمایی پراش پرتو ایکس

از نتایج پراش پرتو ایکس نیز برای تعیین فازهای PVDF استفاده شد. هنگامی که پراش پرتو ایکس گرفته می‌شود کلیه فازهای α ، β و γ دارای یک پیک قوی حدود 20° هستند، و تنها فازهای α و γ پیک دیگری نزدیک به 18° را نشان می‌دهند که این امر موجب شناسایی آسان آنها از فاز β می‌گردد. به همین ترتیب، فاز β فقط در 2θ پیکی را در محدوده $20/26^\circ$ نسبت به مجموع پراش صفحات در (110) و (200) و در همان منطقه، فاز α پیک‌های شاخصی را در $17/66^\circ$ و $18/30^\circ$ به ترتیب نسبت به پراش صفحات در (100) ، (020) و (110) و در $26/56^\circ$ مربوط به پراش صفحه (021) ارائه می‌دهد. سرانجام، فاز γ پیک‌های شاخصی را در $18/5^\circ$ ، $19/2^\circ$ و $20/04^\circ$ به ترتیب به صفحات (020) ، (002) و (110) اختصاص می‌دهد (۲۷، ۲۸). صفحات کریستالی و زاویه پراش هر یک از فازهای PVDF در جدول ۲ خلاصه شده است (۲۷، ۲۰).

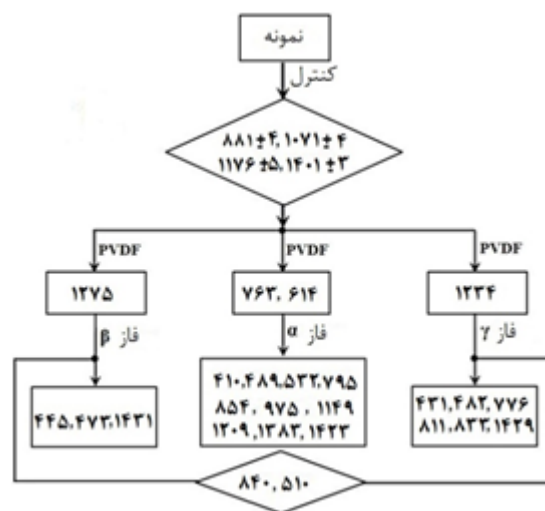
جدول ۲- صفحات کریستالی و زاویه پراش فازهای مختلف PVDF

فاز	2θ	صفحات کریستالی
α -PVDF	$17/66^\circ$	(100)
	$18/30^\circ$	(020)
	$19/90^\circ$	(110)
	$26/56^\circ$	(021)
β -PVDF	$20/26^\circ$	$(110)(200)$
γ -PVDF	$18/5^\circ$	(020)
	$19/2^\circ$	(002)
	$20/04^\circ$	(110)

جدول ۱- مشخصات طول موج‌های جذب FTIR α -PVDF، β ، γ

α طول موج (cm^{-1})	β طول موج (cm^{-1})	γ طول موج (cm^{-1})
۴۰۸	۴۳۱	۴۳۱
۴۸۹	۴۴۰	۴۸۲
۵۳۲	۴۷۳	۵۱۲
۶۱۴	۴۸۵	۷۷۶
۷۶۶	۵۱۰	۸۱۲
۷۹۵	۸۴۰	۸۳۳
۸۵۵	۱۲۷۵	۸۴۰
۹۷۶	۱۲۷۹	۱۲۳۴

بطور کلی مشخص گردیده که باندهای حدود 763 ، 1275 و 1234 cm^{-1} می‌توانند به طور خاص برای تفکیک و شناسایی فازهای α ، β و γ به ترتیب استفاده شوند. بنابراین، روش شناسایی فازهای α ، β و γ می‌تواند به صورت شکل ۱ خلاصه شود (۲۴).



شکل ۱- دیگرام تشخیص فازهای α ، β ، γ -PVDF

بحث و بررسی

منطبق بر تحقیقات ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ است (۳۲).

در الگوی XRD نانوالیاف PVDF (نمودار ب) یک پیک کاملاً پهن در زاویه تفرق 2θ در محدوده ۱۵-۲۳ با قله مشخص در $20/26^\circ$ (۲۷) و $36/1^\circ$ (۱) فاز β را نسبت به مجموع پراش صفحات در $(110, 200)$ و $(101, 020)$ مشخص می‌کند. در همان ناحیه، فاز α به ترتیب پیک‌های شاخصی را در $17/66^\circ$ ، $18/30^\circ$ و $26/5^\circ$ نسبت به پراش صفحات در (100) ، (020) و (021) ارائه می‌دهد. علاوه بر این، فاز α پیک دیگری را در محدوده $30-29^\circ$ (۲۵) مربوط به پراش صفحه (021) نشان می‌دهد. همچنین چهار قله ضعیف در $33/2^\circ$ ، $38/8^\circ$ ، $41/1^\circ$ (۲۷) و $46/2^\circ$ و 47° (۳۳) به ترتیب مربوط به صفحات (130) ، (002) ، (111) ، (230) و (050) جهت بازتاب فاز α نیز دیده می‌شود که منطبق بر نتایج جذب FTIR الیاف است.

بنابراین با اطمینان می‌توان قله پیک‌های ایجاد شده در $20/26^\circ$ و $26/5^\circ$ (۳۴) که بیانگر اشاره به مجموع پراش صفحات در (200) و (110) است به ترتیب به فازهای انحصاری β و α ، PVDF نسبت داد که مطابق با تحقیقات لی و همکارانش (۲۰۱۹) می‌باشد.

از سوی دیگر حضور یک پیک پهن در $34/5^\circ$ در این شکل (نمودار ج) حاکی از وجود نانوذرات FMBO روی سطح الیاف است که منجر به حذف تعدادی از پیک‌ها در این ناحیه شده به طوری که هیچ پیک شاخص دیگری مشاهده نمی‌شود. همچنین وجود دو پیک مربوط به فاز α و β در $19/9^\circ$ (۳۵) و $20/6^\circ$ (۳۶، ۳۷) و عدم ایجاد پیک جدید بیانگر این است که ساختار به جا مانده بسیار شبیه به الیاف PVDF بوده و همپوشانی گروه‌های عاملی از طریق پیوند هیدروژنی صورت گرفته و احتمالاً می‌توان واکنش قوی بین PVDF و نانوذرات را به ساختار آمورف FMBO و تفاوت الکترون‌گاتیویته بین اتم‌های دو ماده نسبت داد.

مورفولوژی نانوذرات FMBO و نانوالیاف PVDF/FMBO

شکل ۲ تصویر مشخصات ظاهری نانو ذرات FMBO در مقیاس نانو می‌باشد و بوضوح نشان می‌دهد که نمونه FMBO بدون شکل و فاقد هر گونه فاز کریستالی است. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی سطح بالایی نانوالیاف PVDF و بالاترین نسبت PVDF/FMBO را نشان می‌دهد و بیانگر این است که با افزایش نسبت نانوذرات به PVDF از صفر تا ۰/۵ و تجمع آنها به عنوان اثر سینتیکی، موجب افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌گردد به طوری که عوامل ترمودینامیکی و سینیکی با هم بر روی افزایش ضخامت نانوالیاف بین ۲۷۳-۱۲۴ nm تاثیر دارند (۲۹، ۳۰).

بررسی تصاویر XRD نانوذرات و نانوالیاف سنتز شده

شکل ۴ الگوی پراش پرتو X نانوذرات دوتایی Fe-Mn، نانوالیاف PVDF و PVDF/FMBO-۰/۵ را نشان می‌دهد. در نمودار (الف) این الگو پیک شاخصی در زاویه تفرق 2θ به مقدار $34/5^\circ$ ظاهر گردیده که با ویژگی‌های ذرات FMBO در مطالعه‌ای که توسط ژانگ در سال ۲۰۱۲ انجام داده است هم‌خوانی دارد (۳۱) و بیانگر این است که شکل واقعی اکسید دوتایی آهن/منگنز بصورت آمورف و هیچ پیک بلوری آشکاری شناسایی نمی‌گردد. بعد از اضافه کردن نانوذرات به الیاف (نمودار ج) پیک شاخص مربوط به صفحات نانوذرات همچنان دیده می‌شود که با توجه به ماهیت معدنی بودن این نانوذرات و پراکنده کردن آنها در درون ماتریس پلیمری و تحت تنش الکترونیسی موجب افزایش سطح ویژه الیاف گردیده که

6- Gebrekrstos A, Madras G, Bose S. Journey of electroactive β -polymorph of poly (vinylidene fluoride) from crystal growth to design to applications. *Crystal Growth & Design*. 2019;19(9):56-5441.

7- Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*. 2019;119(8):415-5298.

8- Perea O, Bode-Aluko C, Ndayambaje G, Fatoba O, Petrik L. Electrospinning: polymer nanofibre adsorbent applications for metal ion removal. *Journal of Polymers and the Environment*. 2017;25(4):89-1175.

9- Khulbe K, Matsuura T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied water science*. 2018;8(1):1-30.

10- Hong J, He Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination*. 2012;302:9-71.

11- Castkova K, Kastyl J, Sobola D, Petrus J, Stastna E, Riha D, et al. Structure-properties relationship of electrospun pvdf fibers. *Nanomaterials*. 2020;10(6):1221.

12- Mohamadi S, Sharifi-Sanjani N. Investigation of the crystalline structure of PVDF in PVDF/PMMA/graphene polymer blend nanocomposites. *Polymer composites*. 2011;32(9):60-1451.

13- Barrau S, Ferri A, Da Costa A, Defebvin J, Leroy S, Desfeux R, et al. Nanoscale investigations of α - and γ -crystal phases in PVDF-based nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*. 2018;10(15):9-13092.

14- Abdullah IY, Yahaya M, Jumali MHH, Shanshool HM, editors. Effect of annealing process on the phase formation in poly

سطح الیاف مشخص و با مقایسه آنها با خصوصیات XRD و انطباق آنها با یکدیگر وجود فاز α و β و عدم وجود فاز γ تایید گردید.

سپاسگزاری

در پایان لازم می‌دانم از سوی تمامی نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان و دانشگاه های تک به پاس حمایت‌های بی‌دریغ و انجام امور آنالیزهای مربوطه در اجرای این تحقیق قدردانی نمایم.

حمایت مالی

تحقیق حاضر برگرفته از پایان‌نامه دکتری رشته شیمی آلی بوده و مورد حمایت مالی قرار نگرفته است.

References

1- Liu X, Xu S, Kuang X, Tan D, Wang X. Nanoscale investigations on β -phase orientation, piezoelectric response, and polarization direction of electrospun PVDF nanofibers. *RSC advances*. 2016;6(110):6-109061.

2- Qi Y, McAlpine MC. Nanotechnology-enabled flexible and biocompatible energy harvesting. *Energy & Environmental Science*. 2010;3(9):85-1275.

3- Rajabi AH, Jaffe M, Arinze TL. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review. *Acta biomaterialia*. 2015;24:12-23.

4- Yan J, Liu M, Jeong YG, Kang W, Li L, Zhao Y, et al. Performance enhancements in poly (vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting. *Nano Energy*. 2019;56:92-662.

5- Mokhtari F, Latifi M, Shamshirsaz M. Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): piezoelectric nanofibers. *The Journal of The Textile Institute*. 2016;107(8):55-1037.

- rphism in poly (vinylidene fluoride) membranes. *Progress in Polymer Science*. 2015; 51:94-126.
- 22- Lei T, Cai X, Wang X, Yu L, Hu X, Zheng G, et al. Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers. *RSC Advances*. 2013;3(47):8-24952.
- 23- Imamura R, Silva A, Gregorio Jr R. $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly (vinylidene fluoride) by stretching. *Journal of applied polymer science*. 2008;110(5):6-3242.
- 24- Cai X, Lei T, Sun D, Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC advances*. 2017;7(25):9-15382.
- 25- Issa AA, Al-Maadeed MA, Luyt AS, Ponnamma D, Hassan MK. Physico-mechanical, dielectric, and piezoelectric properties of PVDF electrospun mats containing silver nanoparticles. *C*. 2017;3(4):30.
- 26- Karan SK, Mandal D, Khatua BB. Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: an excellent material for a piezoelectric energy harvester. *Nanoscale*. 2015;7(24):66-10655.
- 27- Yin Z, Tian B, Zhu Q, Duan C. Characterization and application of PVDF and its copolymer films prepared by spin-coating and Langmuir-Blodgett method. *Polymers*. 2019;(12)11:2033.
- 28- Ruan L, Yao X, Chang Y, Zhou L, Qin G, Zhang X. Properties and Applications of the β Phase Poly (vinylidene fluoride). *Polymers*. 2018;10(3):228.
- 29- Pillay V, Dott C, Choonara YE, Tyagi C, Tomar L, Kumar P, et al. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for (vinylidene fluoride) thin films. *AIP conference proceedings*. 2014; American Institute of Physics.
- 15- Gregorio Jr R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;100(4):9-3272.
- 16- Lopes A, Costa CM, Tavares C, Neves I, Lanceros-Mendez S. Nucleation of the electroactive γ phase and enhancement of the optical transparency in low filler content poly (vinylidene)/clay nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011; 115(37):82-18076.
- 17- Ince-Gunduz BS, Burke K, Koplitz M, Meleski M, Sagiv A, Cebe P. Impact of nanosilicates on poly (vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 2. Melt-crystallization at low supercooling. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2010;47(12):19-1208.
- 18- Aliahmadipoor P, Ghazanfari D, Gohari RJ, Akhgar MR. Preparation of PVDF /FMBO composite electrospun nanofiber for effective arsenate removal from water. *RSC Advances*. 2020;10(41):62-24653.
- 19- Shen L, Feng S, Li J, Chen J, Li F, Lin H, et al. Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance. *Scientific Reports*. 2017;7(1):1-13.
- 20- Martins P, Lopes A, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in polymer science*. 2014;39(4):683-706.
- 21- Cui Z, Hassankiadeh NT, Zhuang Y, Drioli E, Lee YM. Crystalline polymo-

- bone and neural tissue engineering. *Nanomaterials*. 2019;9(7):952.
- 35- Arshad A, Wahid M, Rusop M, Majid W, Subban R, Rozana M. Dielectric and structural properties of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) and poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)(PVDF-TrFE) filled with magnesium oxide nanofillers. *Journal of Nanomaterials*. 2019;2019.
- 36- Jin L, Zheng Y, Liu Z-K, Li J-S, Yi Y-P-Q, Fan Y-Y, et al. Enhancement of β -phase crystal content of poly (vinylidene fluoride) nanofiber web by graphene and electrospinning parameters. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2020;38(11):47-1239.
- 37- Santos BPS, Arias JJR, Jorge FE, de Deus Santos RÉP, da Silva Fernandes B, da Silva Candido L, et al. Preparation, characterization and permeability evaluation of poly (vinylidene fluoride) composites with ZnO particles for flexible pipelines. *Polymer Testing*. 2021;94:107064.
- drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013.
- 30- Shi X, Zhou W, Ma D, Ma Q, Bridges D, Ma Y, et al. Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. *Journal of Nanomaterials*. 2015;2015.
- 31- Zhang G, Liu H, Qu J, Jefferson W. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe-Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca^{2+} , and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;366(1):6-141.
- 32- Zhang G-S, Qu J-H, Liu H-J, Liu R-P, Li G-T. Removal mechanism of As (III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption. *Environmental Science & Technology*. 2007;41(13):9-4613.
- 33- Jurczuk K, Galeski A, Mackey M, Hiltner A, Baer E. Orientation of PVDF α and γ crystals in nanolayered films. *Colloid and polymer science*. 2015;293(4):97-1289.
- 34- Li Y, Liao C, Tjong SC. Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous scaffolds with piezoelectric characteristics for

