

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.005

高灵敏PVDF-HFP/IL感知薄膜制备工艺改进及压阻性能

高扬¹, 野洁辉¹, 马利², 张胜³, 白玮³, 朱子才²

(1. 西安科技大学机械工程学院, 西安 710054; 2. 西安交通大学机械工程学院, 西安 710049; 3. 汉江国家实验室, 武汉 430060)

摘要: 离子液体(IL)与偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)复合压阻薄膜在柔性传感领域中具有巨大的发展潜力,然而,在高IL负载量下,膜表面的IL渗出会削弱传感器的灵敏度,并对压阻材料、电极及基底之间的界面黏附产生不利影响。在分析IL泄露机理的基础上,本文提出了一种改进的两段式干燥工艺,在封闭环境中、“低温常压-高温负压”分段烘干的改进工艺。该方法包含分段干燥程序,首先于35℃、常压下干燥24h,避免壳质表层过早形成并建立均匀的预网络结构;随后在-0.08 MPa、80℃下进行真空辅助干燥24h,加速滞留溶剂挥发并致密PVDF-HFP网络以截留IL。改进工艺提高了PVDF-HFP基体对IL的保留能力,有效改善了IL泄露现象。此外,本研究对比分析了采用前期工艺与改进工艺制备的PVDF-HFP/IL薄膜的压阻性能,并探究了改进工艺下IL质量分数对PVDF-HFP/IL复合薄膜压阻性能的影响。结果表明,工艺改进后,压阻薄膜无IL泄露现象,表面致密光滑,内部结构均匀稳定。综合考虑驱动电压范围、压阻灵敏度及线性度等关键性能指标,IL质量分数为50%的PVDF-HFP/IL薄膜表现出最佳的压阻性能。在2.1 mA恒流测试电路中,改进工艺制备的压阻薄膜灵敏度达189 mV/N,较改进前工艺制备的薄膜提升了330%;其线性决定系数为0.967,相对灵敏度衰减率约为4%,表明改进工艺显著增强了薄膜的稳定性与循环性能。本研究开发的PVDF-HFP/IL压阻薄膜兼具高稳定性与高灵敏度,能够在室温、低载荷及小应变条件下实现灵敏且稳定的电压响应,为PVDF-HFP基复合压阻材料领域的后续研究提供了有价值的指导。

关键词: 压阻薄膜; 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物; 离子液体; 填料泄露; 工艺改进; 压阻性能

中图分类号: TQ325.4, TP212.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0042-08

Improvement of preparation process for highly sensitive PVDF-HFP/IL sensing film and its piezoresistive properties

GAO Yang¹, YE Jiehui¹, MA Li², ZHANG Sheng³, BAI Wei³, ZHU Zicai²

(1. College of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Hanjiang National Laboratory, Wuhan 430060, China)

Abstract: Piezoresistive composite films composed of ionic liquids (IL) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) exhibit significant potential for development within sensor technology. However, at elevated IL loadings, IL that leaks onto the membrane surface will reduce the sensitivity of the sensor and adversely affects the adhesion between the piezoresistive material, electrodes, and substrate. Based on an analysis of IL exudation mechanism, an improved two-stage drying process consisting of "low temperature and normal pressure-high temperature and negative pressure" in enclosed environments was proposed. The proposed methodology involves a segmented drying protocol conducted: first, the sample was dried at 35 °C and under normal pressure for 24 hours to prevent the formation of the chitin surface layer too early and to establish a uniform pre-network structure; subsequently, vacuum-assisted drying was carried out at -0.08 MPa and 80 °C for 24 hours to accelerate the evaporation of residual solvents and densify PVDF-HFP network to retain IL. The improved process enhanced the retention ability of PVDF-HFP matrix for IL, effectively improving the phenomenon of IL leakage. Furthermore, the piezoresistive properties of PVDF-HFP/IL films prepared using the previous and improved processes were investigated. The effects of IL mass fraction on the piezoresistive properties of

基金项目: 陕西省教育厅科学研究计划服务地方专项(24JC060), 陕西省自然科学基金基础研究计划(2025JC-YBMS-566), 汉江国家实验室开放基金(KF2024006)

通信作者: 朱子才, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为电话性聚合物及柔性感知与驱动

收稿日期: 2026-02-10

引用格式: 高扬, 野洁辉, 马利, 等. 高灵敏PVDF-HFP/IL感知薄膜制备工艺改进及压阻性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 42-49.

GAO Yang, YE Jiehui, MA Li, et al. Improvement of preparation process for highly sensitive PVDF-HFP/IL sensing film and its piezoresistive properties[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 42-49.

PVDF-HFP/IL composite films fabricated by the improved process were studied. The results indicate that following process improvement, the piezoresistive film exhibits no IL leakage with a dense, smooth surface and a uniformly stable internal structure. Considering key performance indicators such as driving voltage range, piezoresistive sensitivity, and linearity, PVDF-HFP/IL film with an IL mass fraction of 50 wt% demonstrates the best piezoresistive performance. The piezoresistive film fabricated by the improved process exhibits a sensitivity of 189 mV/N in a 2.1 mA constant-current test circuit, representing a 330% increase compared to the film produced by the previous process. Its coefficient of determination for linearity is 0.967, and relative attenuation rate of sensitivity is approximately 4%. These results indicate that the improved process significantly enhances the stability and cycling performance of the film. PVDF-HFP/IL piezoresistive film developed in this study exhibits high stability and sensitivity, enabling responsive and stable voltage response under room temperature, low-load, and small-strain conditions. This work provides valuable guidance for subsequent research in the field of PVDF-HFP-based composite piezoresistive materials.

Keywords: piezoresistive films; PVDF-HFP; ionic liquid; filler exudation; improved process; piezoresistive property

柔性触觉传感器作为人机交互的基础元件,是机器感知物理世界的关键器件,因具有轻薄化、高弹性与环境适应性等优点^[1-2],在可穿戴设备、人工皮肤及健康监测等领域受到广泛关注^[3-5]。在目前的研究之中,压阻式柔性触觉传感器具有高灵敏度、快速响应、结构紧凑、适用性广等优点^[6],可精准检测动态压力变化并适配复杂表面,在柔性电子和实时监测领域展现出显著优势。

压阻式传感器的性能主要依赖于压阻材料的力-电信号转换能力,聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种具有优异压电性、化学稳定性和柔韧性的高分子材料,在压阻传感器中展现出巨大潜力^[7-9]。然而,传统PVDF基压阻材料存在灵敏度低、检测范围窄、长期稳定性不足等问题^[10-11],限制了其在高精度动态传感中的应用。离子液体(IL)具有独特的离子导电性、高热稳定性及与高分子材料的良好相容性^[11-13]。研究表明,IL可通过与PVDF分子链的氢键或静电相互作用,改善材料的导电性、柔韧性及界面极化效应,从而增强压阻响应,是优化PVDF基复合材料的理想改性剂^[14-15]。

在使用IL制备传感器的制备领域中,需要防止IL泄漏,保证传感器中IL含量。通常采用构建密闭微腔或将IL与聚合物基体进行化学交联、物理交联等手段,制备复合材料^[16-17]。然而,密闭微腔结构设计复杂,成本较高;化学交联工艺复杂,条件苛刻且材料发生不可逆化学反应,难以通过工艺参数优化调控交联度。在PVDF基聚合物与IL的物理交联体系中,PVDF基质对IL的保持能力普遍较弱,易导致IL渗漏。这一问题不仅会造成复合材料电学性能的衰减,更会严重影响传感器的长期稳定性,成为制约PVDF/IL复合薄膜在传感器领域实际应用的关键瓶颈。

在传统PVDF的基础上,本研究选用具有较好介电性能及成膜性^[18]的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)作为基体材料,与离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)进行物理交联,提出了一种通过溶液浇铸工艺制备物理交联PVDF-HFP/IL共混膜的改进工艺。通过在封闭环境中“低温常压-高温负压”分段干燥的方式,增强了PVDF-HFP基质对IL的保持能力,在保证制备流程简单的同时有效避免了IL渗出。同时,研究了IL质量分数对薄膜灵敏度、循环特性及线性度性能的影响。该工艺操作简单、成本低廉,是一种高效且具有前景的PVDF复合材料制备方法,且制备的复合膜无需极化、拉伸等后处理即可直接用作压阻材料,为柔性电子器件的开发提供新思路,具有良好的实际应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF-HFP:2801,阿科玛集团;

EMIBF₄:纯度98%,上海迈瑞尔生化科技有限公司;

碳酸丙烯酯(PC):纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲基异丁基甲酮(MP):纯度≥99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:BSA124-1CCN,德国赛多利斯集团;

磁力搅拌器:MS7-H550pro,大龙兴创实验仪器(北京)股份公司;

真空干燥箱:DZ-1BCIV,天津市泰斯特仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):MAIA3 LMH,泰思肯贸易(上海)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,陕西盈美电子科技有限公司;

全自动测厚仪:XR-HDY-Z, 希尔仪器科技(东莞)有限公司;

测试平台关键器件:

振动控制器:APD-050FCA, 日本 e-asahi 旭制作所;

振动发生器:SL-0505, 日本 e-asahi 旭制作所;

力传感器:PCB 209C12, PCB 压电传感器技术(北京)有限公司;

数采卡:USB-4431, 美国国家仪器有限公司。

1.3 PVDF-HFP/IL 压阻薄膜制备工艺

课程组前期制备 PVDF-HFP/IL 压阻薄膜的流程如图 1 所示^[19]。

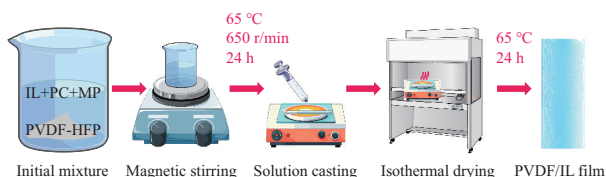


图1 前期工艺制备 PVDF-HFP/IL 压阻薄膜流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of previous process for preparing PVDF-HFP/IL piezoresistive film

在烧杯中依次添加一定质量 PVDF-HFP 粉末、IL 和 PC 试剂,然后添加特定体积 MP 试剂,设置磁力搅拌器加热温度 65 °C,转速 650 r/min 搅拌 24 h 后获得浇铸溶液,静置 2~3 min 去除气泡后待用。将载玻片置于加热板上,加热板温度设置 65 °C,使用注射器浇铸 4 mL 混合溶液至载玻片表面,加热干燥 24 h 后薄膜成型,整个浇铸干燥过程均在通风橱内完成。IL 质量分数 ω_{IL} 定义见式(1)。

$$\omega_{IL} = \frac{m_{IL}}{m_{IL} + m_{PVDF-HFP}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{IL} 和 $m_{PVDF-HFP}$ 分别为 IL 和 PVDF-HFP 的质量。

本文使用封闭环境下“低温常压-高温负压”的分段干燥取代前期工艺中的 65 °C 恒温干燥,改进工艺制备流程如图 2 所示。

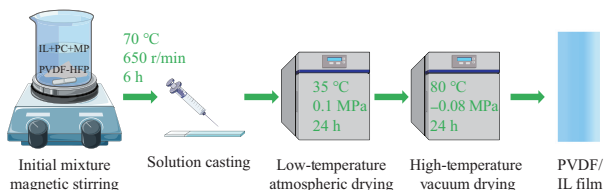


图2 改进工艺制备 PVDF-HFP/IL 压阻薄膜流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of improved process for preparing PVDF-HFP/IL piezoresistive film

1.4 测试与表征

FTIR 表征:参考 GB/T 6040-2019 的测试方法,采用 FTIR 仪的衰减全反射(ATR)采样附件对薄膜表面泄露有机液体的官能团进行测试。扫描范围为 650~4 000 cm^{-1} 。测试时使用镊子夹持薄膜,将表面液体涂抹于 ATR 晶体表面,并使用刮刀聚集成液滴后进行测试。

FESEM 表征:PVDF-HFP/IL 薄膜经过超净水清洗后干燥,裁取部分薄膜制样。测试截面时需将样品进行液氮脆断后,再进行喷金处理。测试上表面时直接对样品进行喷金处理。经喷金处理后,采用 FESEM 对 PVDF-HFP/IL 薄膜的截面和表面形貌进行表征。

循环稳定性测试:利用电压响应测试平台,分别对改进工艺、前期工艺制备的 IL 质量分数 50% 的薄膜样品施加相同外力载荷,激励间隔时间 1 s,持续测试 5 min (300 个循环)进行快速循环测试,并计算衰减率。灵敏度相对衰减率 R 定义见式(2)。

$$R = \frac{S_0 - S_n}{S_0} \quad (2)$$

式中: S_0 和 S_n 分别为薄膜初始灵敏度和循环测试后的灵敏度。

薄膜厚度测试:裁取薄膜后,采用全自动测厚仪对每片样品薄膜的 5 个不同位置(四角+中心)进行厚度测量,取平均值作为该样品厚度;剔除厚度超出目标范围 $\pm 5\%$ 的样品,确保进入性能测试的样品厚度差异不超过 10 μm 。

压阻性能测试:图 3 为电压响应测试平台示意图,用于测试不同 IL 质量分数的薄膜灵敏度,测量电路为恒流源压阻式传感测量电路,测试电路示意图如图 4 所示。图中 E 为 2.1 mA 恒流源, R_i 和 R_x 分别为保护电阻和薄膜电阻。测试流程按照先后顺序为样品装夹、对压阻薄膜施加压力、采集力信号与电信号并对数据进行处理,所有测试至少进行三次,以确认可重复性。所得信号为薄膜两端电压信号,根据欧姆定律,电压与电阻成正比,因此可通过电压信号与压力信号的对应关系来反映电阻与压力之间的关系,进而实现对压阻特性的表征。定义压阻薄膜灵敏度(S)见式(3)。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta N} \quad (3)$$

式中: ΔV 、 ΔN 分别为薄膜两端电压变化值和激励力差值,灵敏度数值等于拟合曲线斜率的绝对值。

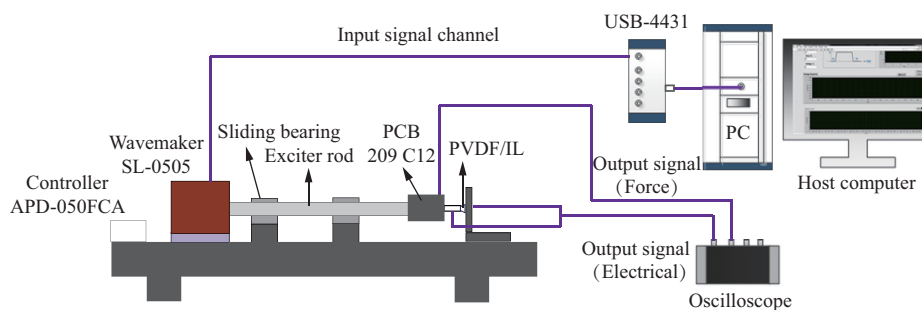


图3 电压响应测试平台示意图

Fig. 3 Voltage response testing platform schematic

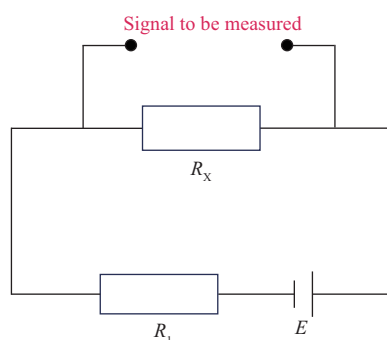


图4 测试电路示意图

Fig. 4 Schematic diagram of test circuit

2 结果与讨论

2.1 IL泄露机理及薄膜制备工艺改进

根据1.3节前期制备工艺,制备了不同IL含量的PVDF-HFP/IL压阻薄膜,使用FTIR仪对IL质量分数为50%的PVDF-HFP[标记为PVDF-HFP/IL(50%)]的薄膜表面渗出有机液体的成分进行测定。图5中实物图为PVDF-HFP/IL(50%)样件,该薄膜呈现凝胶质感,具有一定的柔软性与易变形特性,但薄膜表面存在油性雾状有机液体泄露,且随着放置时间的延长,液体泄露量呈持续增加。

图5中曲线图为PVDF-HFP/IL(50%)薄膜表面渗出液体的红外光谱图,在 $1\,015.837\text{ cm}^{-1}$ 处具有较

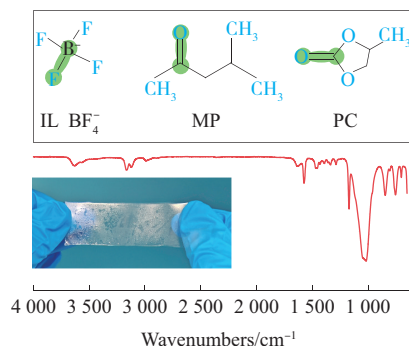


图5 试剂特征化学键、泄漏液体FTIR谱图及薄膜样品照片

Fig. 5 Characteristic chemical bonds of reagents, FTIR spectra of exuded liquids and photograph of film sample

为明显的吸收峰。EMIMBF₄中四氟硼酸阴离子(BF₄⁻)的特征峰为B—F键的红外吸收峰,其吸收峰通常出现在 $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 附近,且具有高度特异性,可作为识别EMIMBF₄的特征标识^[20]。根据图5展示的IL、PC和MP的结构式及其特征化学键,结合FTIR谱图可证明渗出的有机液体中含有EMIMBF₄;MP与PC关键官能团中均含有C=O,吸收峰通常在 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近,强度高,易识别。红外光谱曲线中 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近无显著吸收峰,证明渗出有机液体中不含PC和MP。综上所述,PVDF-HFP/IL薄膜表面渗出有机液体的成分为离子液体EMIMBF₄。

为分析IL泄露原因,对前期工艺制备的PVDF-HFP/IL(50%)凝胶薄膜进行了微观结构观测,结果如图6所示。前期工艺制备的PVDF-HFP/IL(50%)凝胶薄膜的微观结构存在明显缺陷,薄膜内部疏松多孔,孔道进一步延伸至表面层,导致表面分布有大量孔洞与裂痕。

分析发现,使用1.3节工艺制备PVDF-HFP/IL

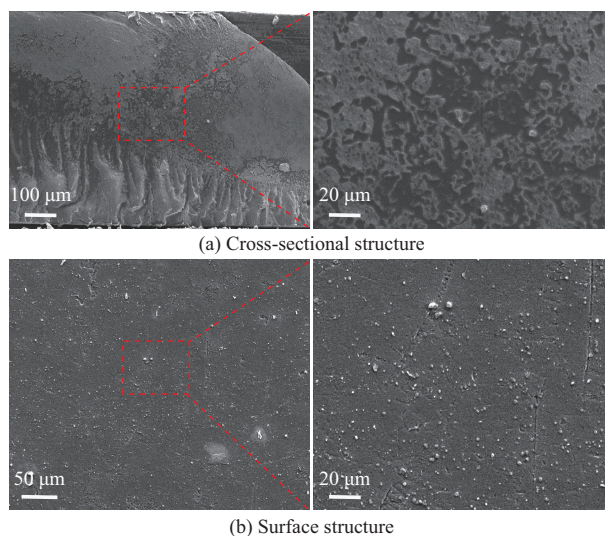


图6 前期工艺制备PVDF-HFP/IL(50%)薄膜SEM图

Fig. 6 SEM images of PVDF-HFP/IL(50%) film prepared by previous process

压阻薄膜时,在溶剂挥发初始阶段,通风橱风机运转,开放环境中薄膜表面的气流扰动与恒定 65 °C 高温干燥的协同作用下,溶剂挥发速率过快,致使初始挥发阶段的溶剂挥发速率远高于 PVDF-HFP 链的聚集速率;该速率差异进一步导致膜表面 PVDF-HFP 浓度迅速突破临界凝胶浓度,最终在极短时间内形成一层壳质表层。该薄膜表层致密度较高,结构紧密,会使内部溶剂向表面扩散的阻力显著增大,导致大量溶剂滞留于膜内无法快速挥发^[21]。由于 IL 与 PC、MP 间存在良好相容性,部分 IL 溶解于滞留的 PC、MP 中。凝胶化阶段, PVDF-HFP 网络虽已初步形成,但受表面皮肤层阻碍,内部 PVDF-HFP 链聚集速率滞后,导致网络结构疏松不均,对 IL 的物理吸附能力较弱。随着干燥过程推进,滞留溶剂持续向外扩散,突破表层形成微小孔径向外扩散,溶解于其中的 IL 随之被携带渗出。固化定型及后续放置过程中,残留的 IL 因薄膜表面存在孔隙、束缚力不足,而进一步渗出。因此,本文提出了一种封闭环境下“低温常压-高温负压”的分段干燥工艺方法,促使前期工艺下形成的多孔结构薄膜表面发生致密化转变,实现对薄膜表面成型过程的精准调控,从而有效抑制了 IL 泄露现象,具体机理如图 7 所示。

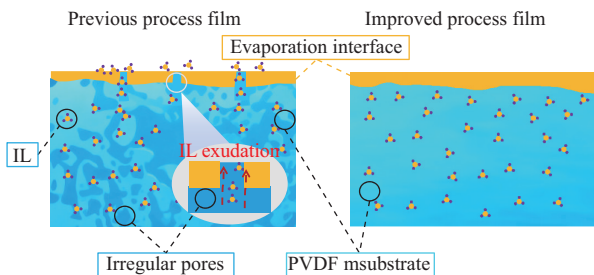


图7 前期工艺、改进工艺薄膜微观结构与IL渗出行为对比

Fig. 7 Comparison of film microstructure and IL exudation behavior between the films prepared from improved and previous processes

首先,“低温常压”是指在真空干燥箱中,将浇铸在载玻片上的混合溶液置于 35 °C、常压条件干燥 24 h,该阶段核心目标是避免壳质表层过早形成并构建均匀预网络。低温阶段真空度窗口狭窄,真空度过高溶液会沸腾,产生额外气泡;过低则无法有效去除气泡,因此低温阶段在常压环境进行。

其次,“高温负压”是指在低温常压干燥结束后,升高真空干燥箱温度至 80 °C,在真空负压-0.08 MPa 条件下干燥 24 h,该阶段旨在利用高温真空环境加速滞留溶剂挥发并致密薄膜表面,同时真空环

境能有效消除浇铸气泡,防止表面缺陷。

第三,为进一步缩短制备周期,本文将搅拌温度从 65 °C 提高至 70 °C,并相应地将搅拌时间从 24 h 大幅缩短至 6 h,从而显著提升了制备效率。

改进工艺制备的 PVDF-HFP/IL (50%) 的薄膜表面干燥平整、无明显缺陷且柔软易变形,其微观结构如图 8 所示,在表面与截面均呈现致密结构,未见明显孔洞或裂纹。在常温静置 3 个月后未出现 IL 渗出现象。上述结果一致表明,工艺改进措施有效抑制了 IL 的泄露现象。

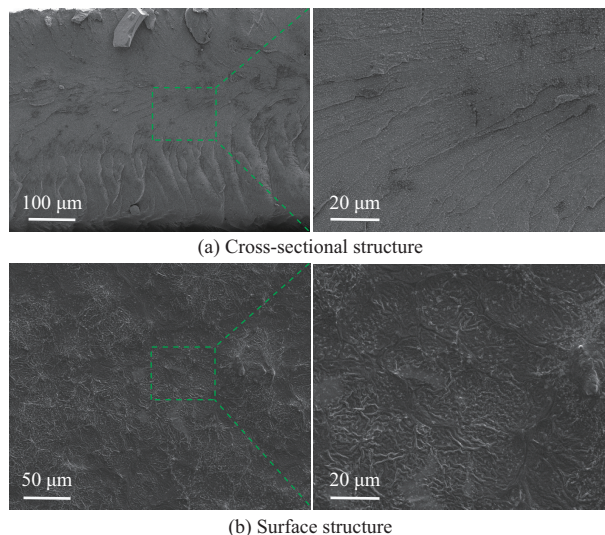


图8 改进工艺制备 PVDF-HFP/IL (50%) 薄膜 SEM 图

Fig. 8 SEM images of PVDF-HFP/IL (50%) film prepared by improved process

2.2 PVDF-HFP/IL 物理交联及工艺改进对薄膜压阻性能的影响

为验证 IL 引入及工艺改进对 PVDF-HFP/IL 薄膜压阻性能的影响,分别对改进工艺制备纯 PVDF-HFP/IL、PVDF-HFP/IL (50%) 薄膜及前期工艺制备的 PVDF-HFP/IL (50%) 薄膜进行了静态电压响应测试,得到了薄膜所受激振力与在激振力刺激下薄膜两端电压之间的关系。

图 9a 为改进工艺制备的纯 PVDF-HFP 薄膜的力-电响应曲线。由图 9a 可以看出,薄膜两端电压始终保持在 2.33 V,表明薄膜电阻不随所受激振力变化而变化,即不含 IL 的 PVDF-HFP 薄膜不具备有效压阻性能。图 9b 为改进工艺制备的 PVDF-HFP/IL (50%) 薄膜的力-电响应曲线。薄膜在受到激振力作用时,两端电压随之降低,电压变化区间为 1.155 ~ 1.375 V,峰值最大相差 0.22 V,在激振力消失后能在 0.2 s 内回复至初始值,该现象证明了

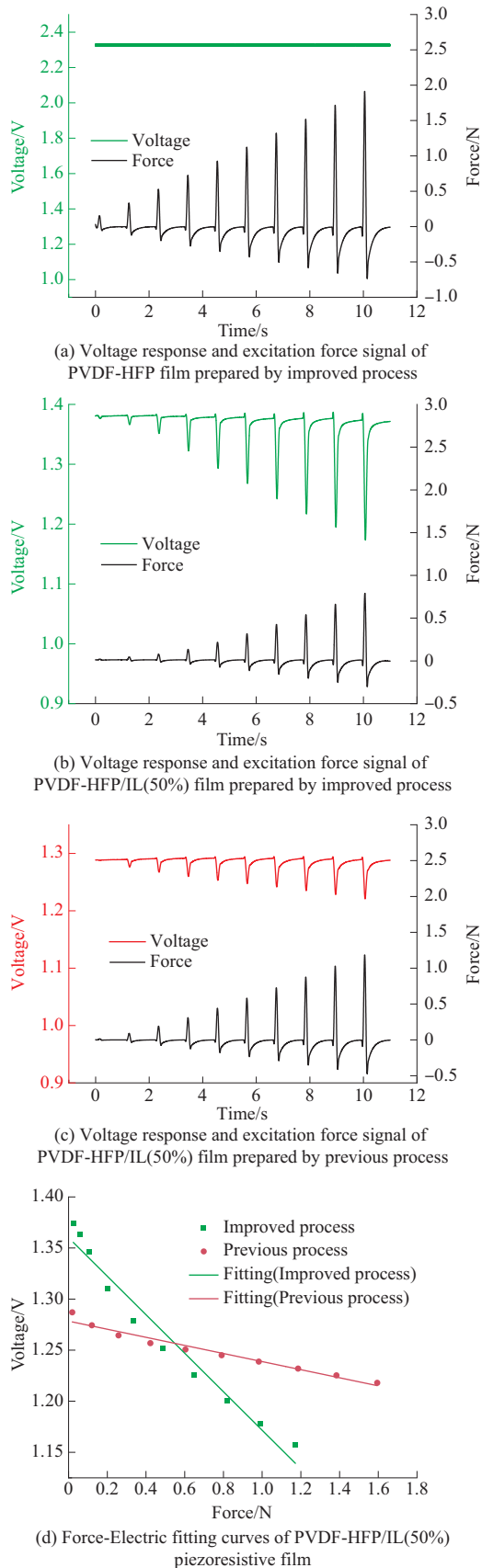


图9 薄膜压阻性能测试结果

Fig. 9 Piezoresistive performance test results of films

PVDF-HFP/IL 复合薄膜具有压阻特性。为对比工艺改进对 PVDF-HFP/IL 薄膜压阻性能的影响,对前期工艺制备的 PVDF-HFP/IL (50%) 薄膜的力-电响应特性进行了测试,如图 9c 所示。前期工艺制备的 PVDF-HFP/IL (50%) 的薄膜电压变化区间为 1.22~1.29 V, 峰值最大相差 0.07 V, 相比改进工艺薄膜,电压响应范围较小。

如图 9d 所示,提取图 9b、图 9c 中电压峰值和激振力幅值并进行拟合,它们之间的关系近似为线性关系,即 PVDF-HFP/IL 薄膜在激振力作用下,其电阻值变化与激振力大小呈线性关系。由式(3)可得,改进工艺制备的 PVDF-HFP/IL(50%) 灵敏度为 189 mV/N, 前期工艺制备的 PVDF-HFP/IL(50%) 薄膜灵敏度为 44 mV/N, 工艺改进后灵敏度增幅达 330%。综上所述,使用 IL 改性能成功赋予 PVDF-HFP 薄膜明显的压阻响应,且工艺改进后薄膜压阻性能进一步得到提升。

2.3 IL 质量分数对 PVDF-HFP 薄膜压阻性能的影响

使用 2.1 节改进工艺,制备了 IL 质量分数为 20%~70% 的 PVDF-HFP/IL[标记为 PVDF-HFP/IL (20%~70%)] 薄膜,并进行静态电压响应测试。

薄膜厚度与压阻性能高度相关,厚度直接影响薄膜形变能力、离子传输路径及电场分布,是决定压阻传感器灵敏度、线性度、初始电阻与响应幅度的关键结构参数。薄膜成型后各部位厚度不均,为排除厚度对本实验灵敏度测试的影响,本次测试各质量分数的样品厚度均选择 240~250 μm 。

图 10 为改进工艺不同 IL 质量分数的力-电响应曲线。随着 IL 质量分数升高,薄膜两端初始电压逐渐降低,低浓度时降低幅度最大,IL 质量分数为 20%~40% 时薄膜的初始电压下降接近 0.5 V。IL 质量分数越高,压阻薄膜初始阻值越小,驱动电压要求也随之降低。其中 40% 的样品虽呈现略低电压,但不影响整体规律。

提取图 10 中电压峰值及激振力幅值进行数据拟合,得到改进工艺 PVDF-HFP/IL (20%~70%) 薄膜的力-电关系拟合图,如图 11a 所示。其中 IL 质量分数为 20%、30% 薄膜的初始电压远高于高 IL 质量分数薄膜初始电压,不适用于微电流、低电压条件驱动。

如图 11b 所示,低 IL 质量分数情况下,由于薄膜

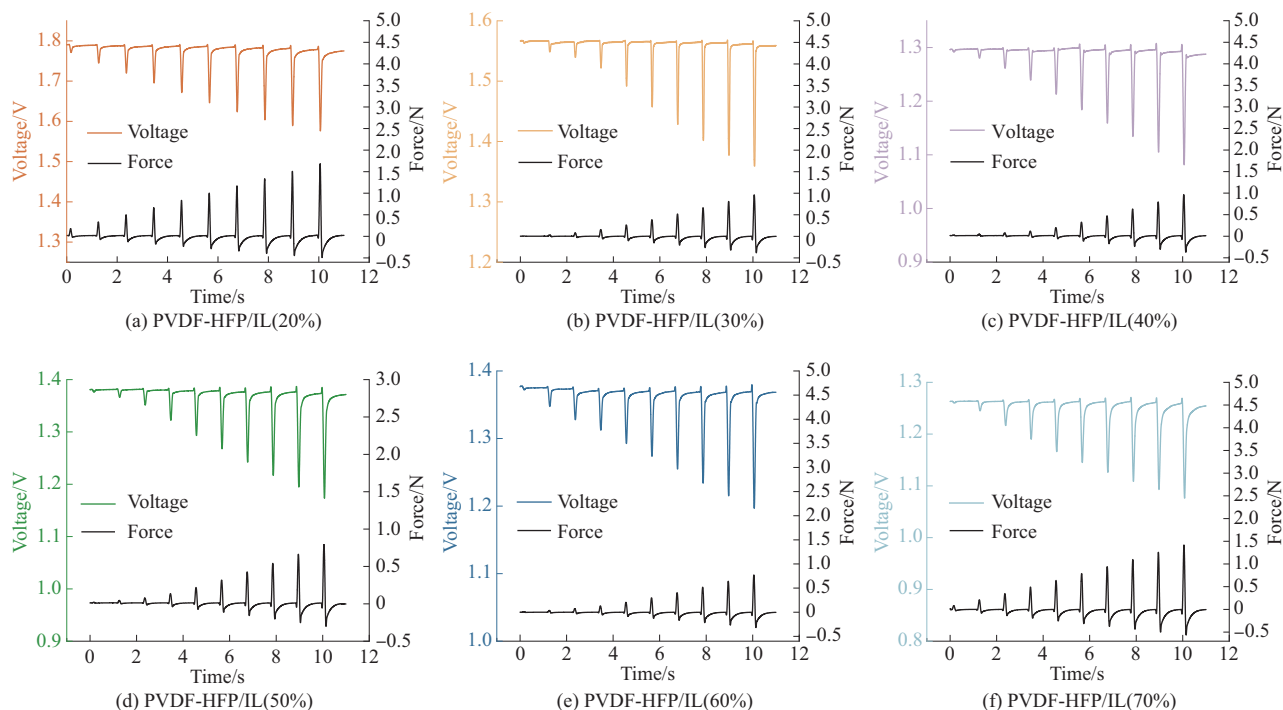
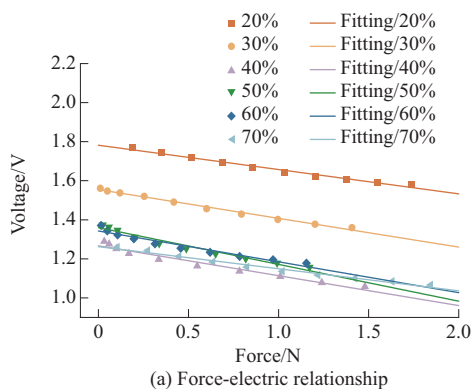
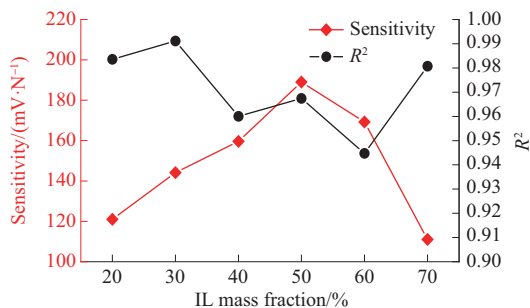


图10 改进工艺制备PVDF-HFP/IL(20%~70%)薄膜压阻性能测试结果

Fig. 10 Piezoresistive performance test results of PVDF-HFP/IL(20%~70%) films prepared by improved process



(a) Force-electric relationship



(b) Sensitivity and variation in coefficient of determination of the fitted curves

图11 改进工艺制备PVDF-HFP/IL(20%~70%)薄膜压阻特性

Fig. 11 Piezoresistive characteristics of PVDF-HFP/IL(20%~70%) films prepared by improved process

内部离子浓度较低、可移动离子比例较少、运输导电离子能力差等因素,灵敏度较低。随着IL质量分数的增加,内部IL浓度升高,灵敏度随之升高^[22],在

IL质量分数50%时达到最大值189 mV/N。而后灵敏度随IL质量分数升高而迅速降低,其原因是IL质量分数到达最大临界值后,会抑制导电离子的迁移和运输,造成灵敏度迅速降低^[23]。

力-电数值拟合的优劣程度使用拟合曲线决定系数 R^2 表征,其取值范围在[0,1]之间,越接近1,说明模型对数据的拟合效果越好。拟合曲线决定系数 R^2 越大,压阻薄膜的受力大小与电阻变化的对应关系越准确,即薄膜线性度越高。图11b中IL质量分数为20%、30%和70%时决定系数相对较大,但自身灵敏度过低。IL质量分数为40%、50%和60%薄膜中,IL质量分数为50%薄膜具有较高的线性度决定系数0.967,且同时具有较高的灵敏度。综上所述,综合考量驱动电压范围、压阻灵敏度、线性度等关键性能指标,IL质量分数为50%的薄膜压阻性能最佳。

PVDF-HFP/IL(50%)薄膜循环稳定性测试结果如图12所示。图12a中前期工艺压阻薄膜在第50次循环后,电压响应区域显著降低,由第244~246次循环的局部放大图看出,撤销激励力后薄膜两端电压值无法快速回复至初始值,即材料经循环使用后弹性产生损耗,循环使用性较差。图12b中改进工艺制备的薄膜表现出更稳定的压阻响应和更长的使用寿命,验证了其在持续工作条件下的可靠性优

势。此外,前期工艺制备PVDF-HFP/IL(50%)薄膜经过循环测试后,薄膜灵敏度相对衰减率为21%,改进工艺制备PVDF-HFP/IL(50%)薄膜灵敏度相对衰减率约为4%,工艺改进后薄膜稳定性显著提高。

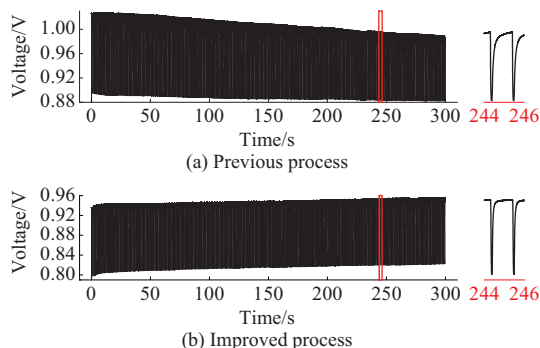


图12 PVDF-HFP/IL(50%)薄膜循环300次测试结果

Fig. 12 Test results of PVDF-HFP/IL(50%) films after 300 cycles

3 结论

(1)使用离子液体EMIBF₄与PVDF-HFP进行物理交联,通过溶液浇铸法制备PVDF-HFP/IL压阻薄膜,提出了在封闭环境下进行的“低温常压-高温负压”干燥工艺,有效改善了IL渗漏问题。

(2)通过对工艺改进前后制备的PVDF-HFP/IL(50%)复合薄膜进行特性测试,结果表明,改进后工艺制备的PVDF-HFP/IL复合薄膜具有更宽的电压响应范围,且压阻灵敏度由原来的44 mV/N提高至189 mV/N,灵敏度增幅高达330%。

(3) PVDF-HFP/IL复合薄膜的压阻性能受IL质量分数影响较大,IL质量分数为50%的样品展现出最佳的使用性能:样品表面均匀、平整,在恒流源测试电路中压阻灵敏度为189 mV/N,线性度决定系数为0.967,且具备优异的循环稳定性,在循环激励作用下,灵敏度相对衰减率约为4%。

参考文献

[1] 潘雨晴,林祥德,刘宇博.基于静电纺丝技术的可穿戴柔性传感器研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(3):166-173.
PAN Yuqing, LIN Xiangde, LIU Yubo. Research progress of wearable flexible sensors based on electrospinning technology[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3):166-173.

[2] YAO Z Y, WU W J, GAO F X, et al. Flexible tactile sensing systems: Challenges in theoretical research transferring to practical applications[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 18(1). DOI: 10.1007/s40820-025-01872-4.

[3] MA L Y, SOIN N, AIDIT S N, et al. Recent advances in flexible solution-processed thin-film transistors for wearable electronics[J].

Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 165. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107658.

[4] NIKOLAEVA A V, KONDRATEV V M, KADINSKAYA S A, et al. ZnO nanowire-based flexible sensors for pressure and temperature monitoring[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2025, 189. DOI:10.1016/j.mssp.2024.109253.

[5] CHEN G Z, CHEN G, PAN L, et al. Electrospun flexible PVDF/GO piezoelectric pressure sensor for human joint monitoring[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 129. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109358.

[6] ZHAO Y J, MIAO L W, XIAO Y, et al. Research progress of flexible piezoresistive pressure sensor: A review[J]. IEEE Sensors Journal, 2024, 24(20):31 624-31 644.

[7] QI F X, XU L, HE Y, et al. PVDF-based flexible piezoelectric tactile sensors:Review[J]. Crystal Research and Technology, 2023, 58(10). DOI:10.1002/crat.202300119.

[8] 魏极安. PVDF基柔性压阻传感器的制备及性能调控[D]. 广州:华南理工大学, 2024.
WEI Ji'an. Preparation and performance modulation of PVDF-based flexible piezoresistive sensors[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2024.

[9] 张博钊,刘志英.聚合物基电介质薄膜电容器研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(7):171-174.
ZHANG Bozhao, LIU Zhiying. Research process in energy storage performance of polymer dielectric film capacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7):171-174.

[10] ZHAO Q Y, YANG L, MA Y Z, et al. Highly sensitive, reliable and flexible pressure sensor based on piezoelectric PVDF hybrid film using MXene nanosheet reinforcement[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.161069.

[11] LEE J S, SHIN K Y, CHEONG O J, et al. Highly sensitive and multifunctional tactile sensor using free-standing ZnO/PVDF thin film with graphene electrodes for pressure and temperature monitoring[J]. Scientific Reports, 2015, 5. DOI:10.1038/srep07887.

[12] CORREIA D M, FERNANDES L C, MARTINS P M, et al. Ionic liquid - polymer composites: A new platform for multifunctional applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(24). DOI:10.1002/adfm.201909736.

[13] LU J M, YAN F, TEXTER J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(5):431-448.

[14] ZHANG Z, ZHAO R, WANG S T, et al. Recent advances in bio-inspired ionic liquid-based interfacial materials from preparation to application[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2023, 11. DOI:10.3389/fbioe.2023.1117944.

[15] ZHOU R K, YANG H, ZHAO L Z, et al. Effects of ionic liquid content on the electrical properties of PVDF films by fused deposition modeling[J]. Materials, 2024, 17(1). DOI: 10.3390/ma17010009.

(下转第66页)