

http://pmse.scu.edu.cn

离子液体/聚丙烯腈复合压电纤维的制备与性能

周溶基¹, 付贵茂¹, 薛蕊¹, 师奇松¹, 陈艳君², 唐申奥¹, 滕禹淮¹

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院特种弹性体复合材料北京市重点实验室,北京102617; 2.宁波职业技术学院乙炔工程副产物高质化利用浙江省应用技术协同创新中心,浙江宁波315800)

摘要:为提高聚丙烯腈(PAN)纤维膜的压电性能,将离子液体1-烯丙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐(IL)掺杂到PAN中,采用静电纺丝技术制备了PAN/IL复合压电纤维。通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射分析仪、宽频介电松弛谱仪、拉伸机、LCR测试仪等方法,对PAN/IL复合压电纤维的形貌、构象、压电性能、介电性能、力学性能及传感器的灵敏度进行表征与分析。研究结果显示,适量地添加IL,纤维排列具有一定的取向性。将IL掺杂到PAN中可使复合纤维膜的平面锯齿构象含量提高,其值最高可达93.08%,有利于PAN复合纤维膜压电性能提高。复合纤维膜的介电常数由3.40提高到6.14,介电损耗由0.05降低到0.03,应力可达4.27 MPa,制备的柔性传感器的灵敏度可达0.56 kPa⁻¹。

关键词:聚丙烯腈;离子液体;压电;介电;静电纺丝;复合纤维

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)09-000

近年来,随着人工智能的快速发展,柔性压电材料受到广泛关注,并被广泛应用于柔性触摸屏、可穿戴检测器件、应变传感器、压力传感器、健康监测、自愈电子皮肤等领域。静电纺丝方法制备的柔性传感器因其比表面积大、高长径比、优异的力学性能、可功能化等优点,使其在医疗电子、环境监测和可穿戴等领域具有很好的应用前景^[1,2]。

聚丙烯腈(PAN)是由单体丙烯腈经自由基聚合制得,在每个重复单元中都含有1个氰基^[3],与聚偏氟乙烯(PVDF)相比,PAN具有更小的介电损耗和更高的热稳定性,被广泛用作碳纤维前体^[4]。PAN具有2种典型的构象——平面锯齿构象和3¹-螺旋构象^[5],PAN偶极矩为3.5 Debye,大于 β 相PVDF(2.1 Debye),偶极矩的大小与高分子材料的压电性能直接相关^[6]。但目前有关PAN在压电性能方面的研究报道仍然较少^[7]。

目前,关于PVDF添加离子液体来提高其压电性能的报道较多,PVDF与PAN同为压电聚合物,PVDF的研究可为PAN的研究提供思路。先前有关PVDF/IL的报道指出,IL的添加可促进PVDF分子 β

相含量的提升增强其压电性能, β 相是一种热力学不稳定的结晶构象,因而结晶度越低,其 β 相含量越高。Mahdavi等^[8]研究发现,在PVDF中添加离子液体后,质量分数为4% IL的样品中形成了~98.6%的 β 相,输出电压和功率密度分别提高了186.9%和275%。Mejri等^[9]研究发现,在PVDF中加入离子液体会显著降低其结晶度和弹性模量,PVDF与IL之间的良好相容性,是由来自PVDF链的一CF₂基团与离子液体(IL)中的咪唑环相互作用决定的。复合材料的电导率随着IL含量的增加而增加。

Meira等^[10]采用溶液浇铸法获得了具有不同IL含量的[Bmim][Cl]和[DHP]的IL/PVDF复合材料,用于肌肉组织工程应用。将IL[Bmim][Cl]和[Ch][DHP]加入到PVDF基质中,能促进PVDF结晶进入 β 相,随着IL含量的增加, β 相含量提高。此外,随着[Bmim][Cl]和[Ch][DHP]加入PVDF基质,结晶度也随之增加。然而,目前关于PAN掺杂IL对其压电性能的研究尚未见报道。

本文以聚丙烯腈(PAN)为基质,掺杂离子液体1-烯丙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐(IL),通过静电纺

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0191

收稿日期:2021-12-31

基金项目:北京市教育委员会人才培养质量建设—实践创新—高质量应用型“人工智能”应用技术实验实训基地建设(批准号:22019821001);宁波职业技术学院乙炔工程副产物高质化利用浙江省应用技术协同创新中心2021-2022年度开放课题(NZXT202102);北京市大学生科研训练项目(2022J00044)

通讯联系人:师奇松,主要从事微纳纤维基高性能材料的制备、结构调控及功能化研究,E-mail:shiqisong@bipt.edu.cn

丝技术制备了不同 IL 含量的 PAN 复合纤维膜,研究了不同添加量对 PAN 聚合物的分子链构象的影响,以及 IL 对 PAN/IL 复合纤维膜形貌、介电性能、拉伸性能和传感器灵敏度的影响。旨在通过添加 IL,提高 PAN 分子内平面锯齿构象含量,进而提高其压电性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯腈(PAN): $M_w = 8.5 \times 10^4$, 购自 MACKLIN 公司; 1-烯丙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐($C_{10}H_{17}N_2BF_4$ (ABImBF₄)): 99%, 购自青岛奥立科新材料科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 购自北京百灵威科技有限公司。

静电纺丝装置: HD-1311, 北京永康乐业科技发展有限公司。

1.2 PAN 复合纤维膜的制备

将 1.70 g PAN 加入 10 mL DMF 中, 60 °C 加热搅拌 12 h, 得到 17% g/mL 的 PAN/DMF 纺丝前驱体溶液, 将 1-烯丙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐离子液体(IL)按不同的比例分别添加到 PAN/DMF 溶液中制备复合纺丝前驱体溶液。溶液配比及用量如 Tab.1 所示。

将配制好的纺丝前驱体溶液, 加入到装有 20 号针头的 5 mL 的一次性注射器中, 纺丝电压正极为 16 kV、负极为 2 kV、针头到辊筒间距为 15 cm, 接收速度 120 r/min, 温度 25 °C, 湿度 40%~50%; 推注速度设定为 0.20 mm/min; 纺丝时间为 2~4 h。将电纺丝所得到的复合纤维在真空烘箱中 80 °C 干燥 24 h, 除去残余溶剂。

Tab. 1 Dosage of PAN/IL composite spinning solutions

Sample	$m(\text{PAN})/\text{g}$	$m(\text{IL})/\text{g}$	$V(\text{DMF})/\text{mL}$
PAN	1.70	0	10
PAN-IL3	1.70	0.051	10
PAN-IL6	1.70	0.102	10
PAN-IL9	1.70	0.153	10

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析: 用 SSX-550 扫描电镜(日本岛津公司)观察样品的表面形貌, 所有样品做喷金处理。

1.3.2 电导率测试: 采用 DDSJ-308A 型电导率仪(上海精密科学仪器有限公司)在室温对溶液进行电导率测试。

1.3.3 黏度测试: 采用 DV3TLVTJ0 型流变仪(美国阿美特克布鲁克菲尔德公司)在室温对溶液进行黏度测试。

1.3.4 红外光谱分析: 通过 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国热电公司)表征其红外光谱, 波长范围为 600~4000 cm^{-1} 。

1.3.5 X 射线衍射分析: 采用日本岛津公司 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)表征样品的结晶结构。使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长为 0.154 nm、激发电压为 40 kV、电流为 30 mA、扫描范围为 2θ 从 10°~60°、扫描步长 0.2°。

1.3.6 介电性能测试: 采用德国 Novocontrol 公司的 BDS40 宽频介电松弛谱仪进行测试。用模具剪裁纤维膜制得直径 2 cm、厚度 0.06 mm 的圆形样品, 测试 PAN/IL 复合纤维膜的介电性能。测试温度 25 °C、测试频率 500~10⁶ Hz。

1.3.7 拉伸性能测试: 采用美国 Instron 公司 Instron3366 型的万能试验机进行测试。用模具将样片压裁出长 12 mm、宽 2 mm、厚 0.12 mm 的哑铃型样条, 测试温度 25 °C, 样条的拉伸速率为 10 mm/min。拉伸测试用不同溶剂比例的复合纤维制备的哑铃型样条进行测试, 每组复合纤维制备 5 个样品, 测试后取平均值。

1.3.8 LCR 测试: 采用常州同惠电子股份有限公司的 TH2828 精密 LCR 数字电桥, 在 1.5V 和 100 Hz 频率下, 对 2 cm×2 cm×0.1 cm 复合纤维样品测试 0~10 N 压力下电容值的变化(0~5 N 压力下压力值增量为 0.25 N; 5~10 N 压力下压力值增量为 0.50 N)。

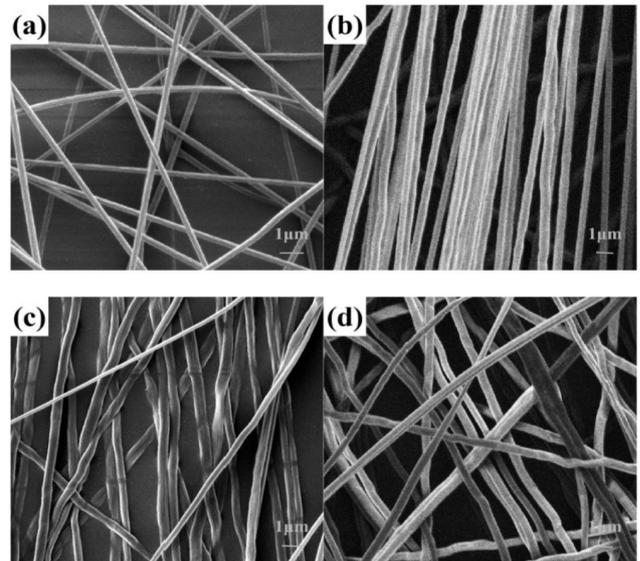


Fig.1 SEM of PAN/IL composite fibers

(a): PAN; (b): PAN-IL3; (c): PAN-IL6; (d): PAN-IL9

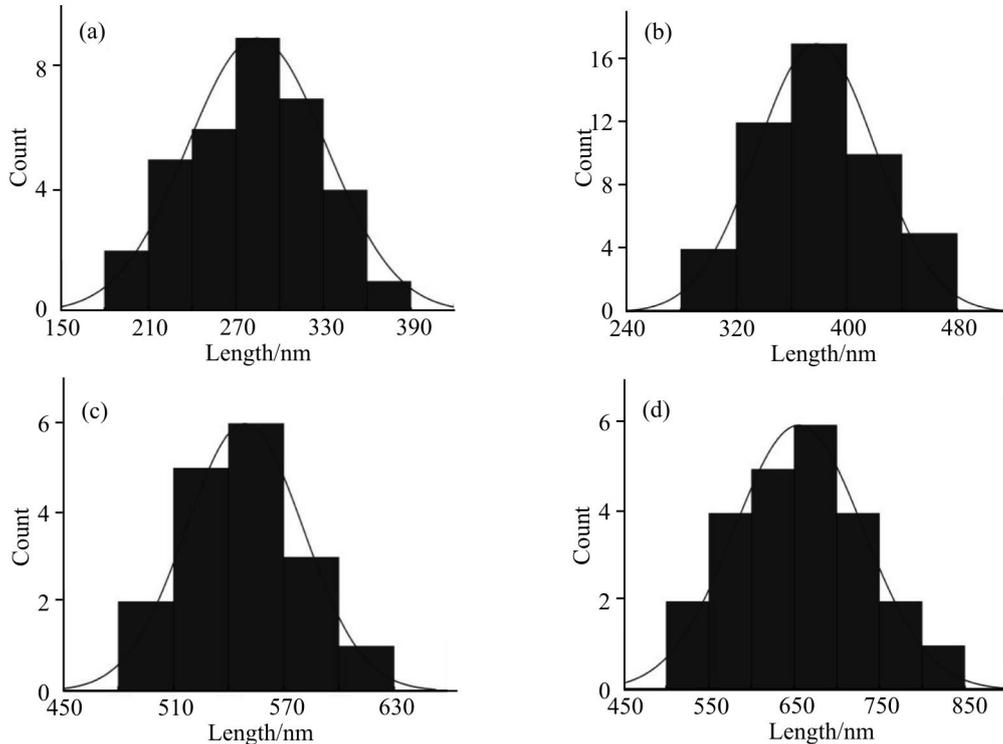


Fig.2 Diameter distribution of PAN/IL composite fibers
(a): PAN; (b): PAN-IL3; (c): PAN-IL6; (d): PAN-IL9

2 结果与讨论

2.1 复合纤维形貌分析

Fig.1 为 PAN/IL 复合纤维的扫描电镜图。从 Fig.1 可以看出, 纤维表面光滑, 并且添加 IL 后, PAN-IL3 和 PAN-IL6 纤维具有一定的取向性 (Fig.1 (b) 和 Fig.1(c)), 聚合物链的取向会提高 $C \equiv N$ 基团垂直于膜表面的取向, 进而提高厚度方向上的压电效应。

Tab. 2 Conductivity and viscosity of PAN/IL solution

Sample	Conductivity ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	Viscosity/cP
PAN	116	2438
PAN-IL3	686	2453
PAN-IL6	1112	2513
PAN-IL9	1730	2618

Fig.2 显示了不同浓度 PAN/IL 复合纳米纤维膜的直径分布图。从图中可以看出, 随着 IL 浓度的增加, 纤维直径变大。当浓度从 3% 增加到 9% 时, 纤维直径从 432 nm 增加到 761 nm, IL 浓度对纤维直径可以产生较大的影响。溶液电导率及黏度数据如 Tab.2 所示, 随着 IL 浓度的增加, 纤维直径逐渐增加的原因是聚合物溶液浓度越高, 致使表面张力越

大, 纤维直径增加。

2.2 红外光谱分析

Fig.3(a) 显示了 PAN/IL 复合纤维的 FT-IR 光谱。2245 cm^{-1} 处的特征吸收峰归于一 CN 键的伸缩振动^[11]。1450 cm^{-1} 和 1360 cm^{-1} 处的特征吸收峰由一 CH_2 —、— CH 和一 CN 键的弯曲振动形成^[12]。在 1110 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} 范围内的峰是由一 CH 的弯曲振动造成的^[13]。1730 cm^{-1} 处的峰来自一 $C=O$ 键, 1625 cm^{-1} 处的峰对应 $C \equiv N$ 键的振动^[11-15]。IL 的加入降低了羰基峰和氰基峰的强度, 表明 IL 的四氟硼酸根含氧官能团与 PAN 的极性官能团之间存在相互作用^[15], 少量 IL 的加入对 PAN 的化学结构影响不大。

Fig.3(b) 是局部放大图。其中, 1250 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 的振动带分别对应平面锯齿构象和 3¹-螺旋构象^[16]。平面锯齿构象更有利于 PAN 压电体的产生, 2 个峰的面积比可以通过式 (1) 计算^[17], 从而获得了不同 PAN/IL 复合纤维薄膜中 2 种构象的变化。Fig.3(c) 是 Φ 值的统计图, 随着 IL 用量的增加, PAN 的 Φ 值由 88.66% 提高到 93.08%, 说明加入 IL 有助于 PAN 由 3¹-螺旋构象转变为平面锯齿形构象。但随着 IL 含量的继续增加, Φ 值呈下降趋

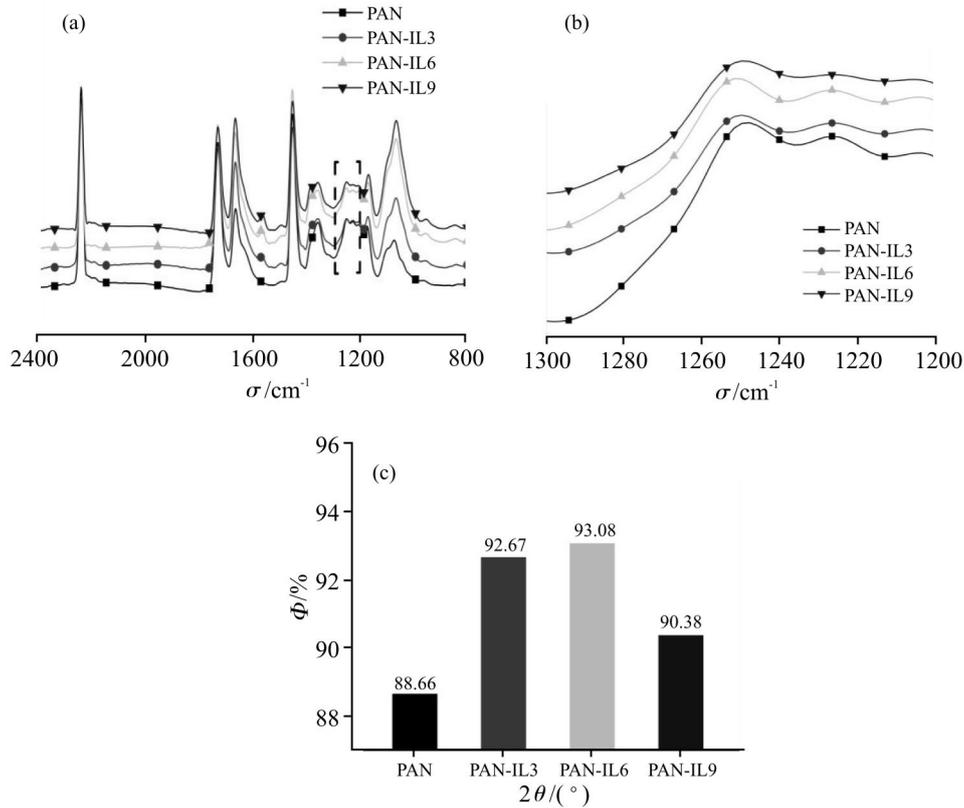


Fig. 3 (a) FT-IR spectra of PAN/IL composite fibers;(b) partially enlarged view of (a);(c) statistical results of the planar zigzag conformation content

势,降低为90.38%。

$$\Phi = \frac{S_{1250}}{S_{1250} + S_{1230}} \quad (1)$$

式中: S_{1250} ——1250 cm^{-1} 处积分峰面积; S_{1230} ——1230 cm^{-1} 处积分峰面积。

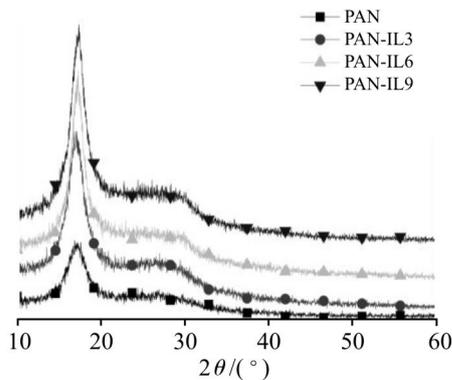


Fig.4 XRD patterns of PAN/IL nanofiber membranes

2.3 XRD分析

Fig.4 显示了不同浓度的 PAN/IL 复合纤维的 XRD 谱。 $2\theta = 17^\circ$ 左右的峰,对应(100)晶面^[18-20],在 $2\theta = 29^\circ$ 处的小峰对应(110)晶面。对于纯 PAN, $2\theta = 17.03^\circ$, 对应(100)晶面的主要特征峰。然而,对于

PAN/IL 复合纤维, 2θ 分别为 17.13° , 17.28° , 17.24° 。PAN/IL 复合纤维中存在比纯 PAN 纳米纤维更多的平面锯齿形构象含量。当 3¹-螺旋构象在 PAN 中占据主导地位时,晶面(100)处的衍射峰将向左移动;相反,当平面锯齿形构象在 PAN 中占据主导地位时,晶面(100)处的衍射峰将向右移动。

2.4 介电性能分析

Fig.5(a)和 Fig.5(b)为 PAN/IL 聚合纤维的介电常数和介电损耗曲线图。由 Fig.5(c)能看出,在 10^3 Hz 频率下,纯 PAN 纤维膜的介电常数为 3.4,添加 IL 后其介电常数有近 2 倍的提高,且随着 IL 含量的增加,复合纤维膜的介电常数呈现先增大后减小的趋势,并在 IL 含量为 6% 时达到最大值 6.14。在 10^3 Hz 频率下,纯 PAN 纤维膜介电损耗为 0.05,随着 IL 含量的增加,复合纤维膜的介电损耗先减小后增大,且当 IL 含量为 6% 时介电损耗最小,仅有 0.03。造成 PAN/IL 复合纤维膜介电损耗比 PAN 纤维膜低的原因可能是由于 IL 能够很好地分散在 PAN 纳米纤维中,从而抑制了漏电电流,减小了介电损耗; IL 中的四氟硼酸根与 PAN 间存在强的相互作用,阻碍了电荷向界面处聚集,减弱了界面极化。

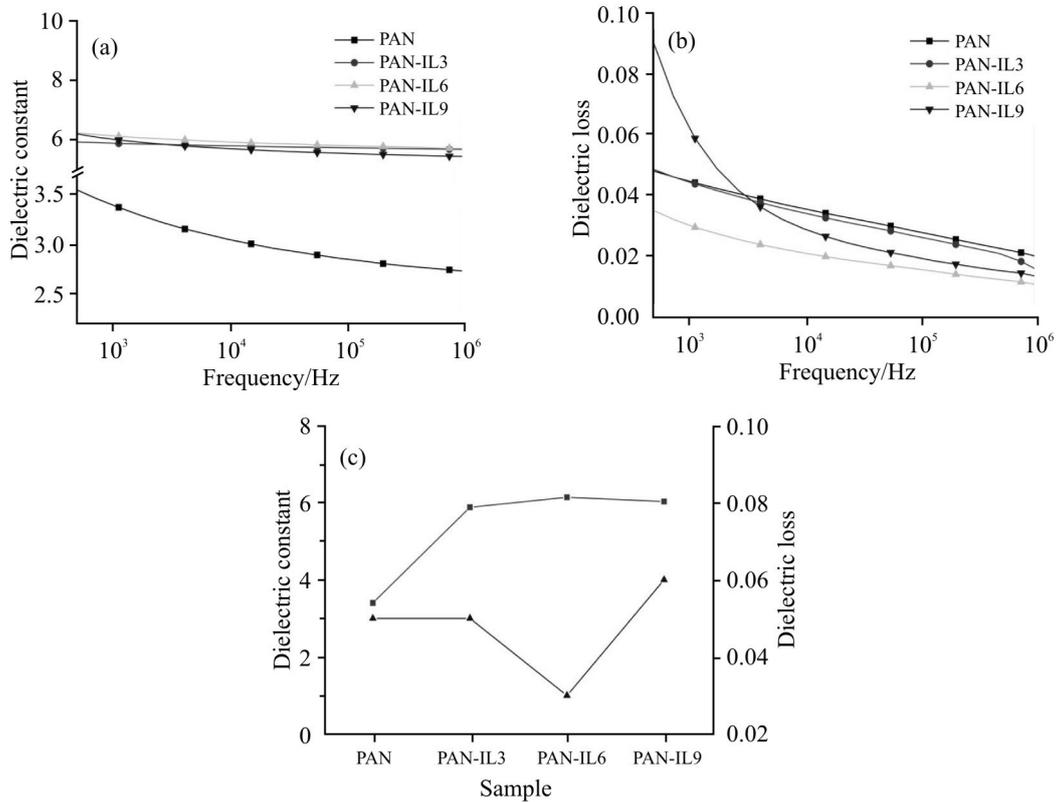


Fig. 5 (a) Dielectric constant diagrams of electrospinning fiber membranes with different IL contents; (b) dielectric loss diagrams of electrospinning fiber membranes with different IL contents; (c) dielectric constant and loss of electrospinning fiber membranes with different IL contents at 103Hz

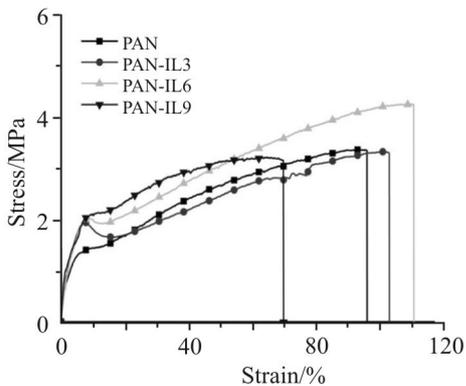


Fig. 6 Stress-strain curves of PAN/IL composite fibers

2.5 力学性能分析

Fig.6 是 PAN/IL 复合纤维的应力-应变曲线。

根据 Fig.6 和 Tab.3, 可发现纯 PAN 纤维最大伸长率为 96%, 加入 IL 后, 最大伸长率增加至 110%。从 Tab.3 中可以看出, 复合纤维膜应力比 PAN 纤维膜比有所增大, 同时 PAN-IL6 复纤维膜的弹性模量为 2.80 MPa, 纯 PAN 纤维膜的弹性模量为 2.90 MPa, 在 PAN 中加入 IL 会提高复合纤维膜的力学性能。这是因为 IL 中的四氟硼酸根含氧官能团与 PAN 分子中羰基之间存在相互作用力, 从而提高其力学性能。

2.6 灵敏度分析

具有简单结构和低功耗的柔性电容式压力传感器, 由于其在可穿戴电子产品中的应用前景广阔而

Tab. 3 Mechanical properties of PAN/IL composite fibers

Sample	Stress /MPa	Strain /%	Elastic modulus /MPa
PAN	3.36(\pm 0.01)	96(\pm 1)	2.26(\pm 0.01)
PAN-IL3	3.34(\pm 0.01)	103(\pm 1)	2.90(\pm 0.01)
PAN-IL6	4.27(\pm 0.01)	110(\pm 1)	2.80(\pm 0.01)
PAN-IL9	3.18(\pm 0.01)	70(\pm 1)	2.61(\pm 0.01)

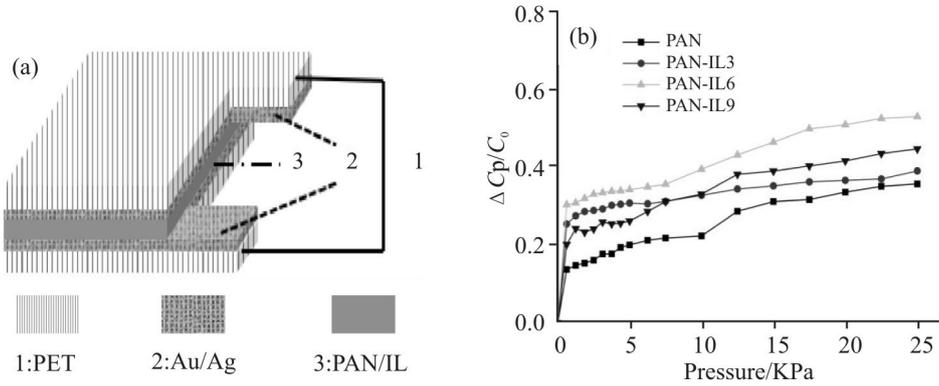


Fig.7(a) Typical device structure;(b) sensitivity of PAN/IL composite fibers with different IL contents

备受关注。然而,组装具有高灵敏度、低检测极限和宽动态范围的压力传感器仍然是很大的挑战。为了增加传感器器件的使用寿命,对其进行了封装,其结构如图7(a)所示。首先在PET内侧进行喷涂导电电极Au/Ag,厚度60 μm 左右,置于2 cm \times 2 cm \times 0.1cm大小的PAN/IL复合纤维膜两侧,然后将器件置于压力机下,将电极连接LCR测试仪,测试不同压力下传感器器件电容值的变化,并通过式(2)计算其灵敏度

$$S = \frac{\Delta C_p - C_0}{\Delta P} \quad (2)$$

式中: P ——压强; C_p ——压强 P 下的电容值; C_0 ——初始状态时的电容值。

从Fig.7(b)和Tab.4可以看出,加入IL后,PAN纳米纤维膜的灵敏度都有不同程度的提高。在0.625 kPa的低检测限下(<1 kPa),PAN/IL复合纤维膜的电容值发生骤变,随后随着施加外力的不断增加,PAN/IL复合纤维膜的电容值的增量趋于平缓,说明PAN/IL复合纤维膜在低的检测极限下(<0.625 kPa)有较高的灵敏性。由Tab.4可以看出,纯PAN纤维的灵敏度值为0.33 kPa^{-1} ,添加IL后,PAN纤维膜的灵敏度值随IL含量的增加先增加后减小,在IL含量为6%时达到最大值0.56 kPa^{-1} 。

Tab. 4 Sensitivity of PAN/IL composite fibers with different IL contents

Sample	Sensitivity value/ kPa^{-1}
PAN	0.33
PAN-IL3	0.41
PAN-IL6	0.56
PAN-IL9	0.49

3 结论

通过静电纺丝技术制备了PAN/IL复合纳米纤维膜。IL的加入,能促进PAN的构象由3¹-螺旋构象向平面锯齿构象转变,PAN/IL复合纤维的平面锯齿构象含量均可提高到90%以上,PAN纤维膜压电性能的提高。当IL含量为6%时,PAN/IL复合纤维的介电常数达到最大值6.14,与纯PAN纤维膜相比提高了180%,介电损耗由0.05降低为0.03。适当添加IL可以增强PAN/IL复合纤维的力学性能。本文制备的PAN/IL纤维膜及其柔性电容式压力传感器器件,具有简单结构,在可穿戴电子产品中有广阔的应用前景,有望在医疗设备、人体监测、人机交互等领域得到应用。

参考文献:

- [1] 赵宇轩,陈艳君,潘顾鑫,等. 静电纺丝制备 Tb-PEG + Eu-PEG / PANI / PAN 荧光导电相变三功能复合纤维[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(4): 824-831.
Zhao Y X, Chen Y J, Pang G X, *et al.* Preparation and performance of novel Tb-PEG+Eu-PEG / PANI/PAN luminescent - electrical-phase change composite fibers by electrospinning [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(4): 824-831.
- [2] 高悦,梁永日,温世鹏,等. 压电聚偏氟乙烯纳米纤维的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 176-181.
Gao Y, Liang Y R, Wen S P, *et al.* Progress in applications of piezoelectric poly (vinylidene fluoride) nanofibers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 176-181.
- [3] Liu Y, Xue Y, Ji H, *et al.* Kinetics of the cyclization and isomerization reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137: 48819-48829.
- [4] Wu Q Y, Wan L S, Xu Z K. Structure and performance of polyacrylonitrile membranes prepared via thermally induced phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 409-410: 355-364.

- [5] Hobson R J, Windle A H. Crystalline structure of atactic poly (acrylonitrile)[J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 6903-6907.
- [6] 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: 683-706.
- [7] Minagawa M, Miyano K, Takahashi M. Infrared characteristic absorption bands of highly isotactic poly(acrylonitrile) [J]. *Macromolecules*, 1988, 21: 2387-2391.
- [8] Mahdavi V A, Yousefzadeh M, Kowsari E, *et al.* Enhancement of β -phase crystalline structure and piezoelectric properties of flexible PVDF/ionic liquid surfactant composite nanofibers for potential application in sensing and self- powering[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305: 1900796.
- [9] Mejri R, Dias J C, Hentati S B, *et al.* Effect of anion type in the performance of ionic liquid/poly(vinylidene fluoride) electromechanical actuators[J]. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2016, 453: 8-15.
- [10] Meira R M, Correia D M, Ribeiro S, *et al.* Ionic-liquid-based electroactive polymer composites for muscle tissue engineering [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 7: 2649-2658.
- [11] Usami T, Itoh T, Ohtani H, *et al.* Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis- gas chromatography, solid- state ^{13}C nuclear magnetic resonance, and fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 1990, 23:2460-2465.
- [12] Bajaj P, Sen K, Bahrami S H. Solution polymerization of acrylonitrile with vinyl acids in dimethylformamide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59: 1539-1550.
- [13] Coleman M M, Petcavich R J. Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1978, 16: 821-832.
- [14] Litmanovich A D, Plate N A. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201: 2176-2180.
- [15] Mustafov S D, Mohanty A K, Misra M. Fabrication of conductive lignin/PAN carbon nanofibers with enhanced graphene for the modified electrodes[J]. *Carbon*, 2019, 147: 262-275.
- [16] Coleman M M, Painter P C. Fourier transform infrared studies of polymeric materials[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Reviews in Macromolecular Chemistry*, 1976, 16: 197-313.
- [17] Ueda H, Carr S H. Piezoelectricity in polyacrylonitrile[J]. *Polymer Journal*, 1984,16: 661-667.
- [18] Bashir Z. Thermoreversible gelation and plasticization of polyacrylonitrile[J]. *Polymer*, 1992, 33: 4304-4313.
- [19] Furushima Y, Nakada M, Takahashi H, *et al.* Study of melting and crystallization behavior of polyacrylonitrile using ultrafast differential scanning calorimetry[J]. *Polymer*, 2014, 55: 3075-3081.
- [20] Yu D G, Lu P, Branford C, *et al.* Polyacrylonitrile nanofibers prepared using coaxial electrospinning with LiCl solution as sheath fluid[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 435301.

Preparation and Properties of Polyacrylonitrile/IL Composite Piezoelectric Fibers

Rongji Zhou¹, Guimao Fu¹, Rui Xue¹, Qisong Shi¹, Yanjun Chen², Shenao Tang¹, Yuhuai Teng¹

(1. *Beijing Key Lab of Special Elastomer Composite Materials, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*; 2. *Zhejiang Collaborative Innovation Center for High Value Utilization of Byproducts from Ethylene Project, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China*)

ABSTRACT: In order to improve the piezoelectric properties of polyacrylonitrile (PAN) fiber membranes, ionic liquid 1- allyl- 3- butylimidazole tetrafluoroborate (IL) was doped into PAN, and PAN/IL composite nanofiber membranes were prepared by electrospinning technology. The surface morphology, conformation, piezoelectric properties dielectric properties, mechanical properties and sensor sensitivity of PAN/IL composite fiber membrane were characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, X- ray diffraction, broadband dielectric and impedance spectrometer, stretching machine, LCR tester and other methods. The research results show that with the addition of an appropriate amount of IL, the PAN/IL composite fiber membrane has a good morphology without beading, and the fiber arrangement has a certain orientation. Doping IL into PAN can increase the content of the planar zigzag conformation of the composite fiber membrane, and its value can reach up to 93.08%, which is beneficial to the improvement of the piezoelectric properties of the PAN composite fiber membranes. After adding ionic liquid (IL), the dielectric constant of the composite fiber membrane increases from 3.40 to 6.14, the dielectric loss decreases from 0.05 to 0.03, the stress can reach 4.27MPa and the sensitivity of the prepared flexible sensor can reach 0.56 kPa⁻¹.

Keywords: polyacrylonitrile; ionic liquid; piezoelectric; dielectric; electrospinning; composite fiber