

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235140**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422119**

(22) Data zgłoszenia: **04.07.2017**

(51) Int.Cl.

**B29D 7/01 (2006.01)**

**C08J 5/18 (2006.01)**

**C08J 9/18 (2006.01)**

**C08L 23/06 (2006.01)**

**H01L 41/45 (2013.01)**

(54) **Sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**14.01.2019 BUP 02/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**01.06.2020 WUP 06/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT  
INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH  
I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

**UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU, Toruń, PL**

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOGUSŁAW KRÓLIKOWSKI, Toruń, PL**

**HALINA KACZMAREK, Toruń, PL**

**EWA KLIMIEC, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jan Michalak**

**PL 235140 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych.

W technice są szeroko stosowane elementy piezoelektryczne z materiałów ceramicznych, służące między innymi do wytwarzania czujników odkształceń mechanicznych, do badania stanu budowli i różnych konstrukcji. Znajdują również zastosowanie w automatyzacji jak chociażby manipulatory przemysłowe, w pomiarach, czy też diagnostyce (zwłaszcza ultradźwiękowej). Stosowanie elementów ceramicznych do powyższego celu jest jednakże nieco ograniczone ze względu na ich niską wytrzymałość mechaniczną.

Z chwilą pojawienia się materiałów polimerowych zauważono, że niektóre z nich cechują się całym interesującymi właściwościami dielektrycznymi oraz takimi, jak elastyczność, niska gęstość, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, możliwość przyjmowania różnych kształtów, co rozszerza znacznie spektrum ich zastosowania w porównaniu do elementów ceramicznych.

Z opisów patentowych US 3931446 oraz US 4241128, znane są sposoby otrzymywania folii PVDF [poli(fluorku winylidenu)] oraz jej modyfikowania pod kątem uzyskania jak najkorzystniejszego efektu piezo – czy piro – elektrycznego. W obu przypadkach właściwości piezoelektryczne i piroelektryczne folii uzyskuje się przez orientację folii (rozciąganie), podczas której faza  $\alpha$  przechodzi w fazę  $\beta$ , a następnie jej polaryzację w polu elektrycznym o dużym natężeniu.

Znany jest z opisu patentowego US 5254296 sposób, w którym folię PVDF po procesie orientowania (rozciągania mechanicznego) polaryzuje się w procesie koronowania.

Natomiast z opisu patentowego PL 219 473 znana jest folia o właściwościach piezoelektrycznych, wytworzona na bazie folii poliolefinowych (PE) lub polipropylenu (PP) i napełniacza glinokrzemianowego typu montmorylonit o budowie lamelarniej. Wytlóczoną folię o grubości poniżej 100  $\mu\text{m}$  orientuje się jedno – lub dwuosiowo w zakresie od 2:1 do 5:1 jednocześnie podgrzewając do temperatury 100–150°C, po czym poddaje się ją polaryzacji w polu elektrycznym o dużym natężeniu.

Z polskiego opisu zgłoszeniowego wynalazku P.403327 znany jest sposób wytwarzania folii kompozytu organiczno-ceramicznego o właściwościach piezoelektrycznych oraz kompozyt o właściwościach piezoelektrycznych. Sposób polega na tym, że najpierw do osnowy granulatu polipropylenu (PP) dodaje się w znany sposób (pudrowanie) modyfikator. Następnie ujednorodnia się całą kompozycję do postaci regranulatu, przetwarza się do postaci folii, którą orientuje się i poddaje polaryzacji. W sposobie tym osnową jest granulát polipropylenu (PP) o budowie regularnej (syndiotaktyczny lub izotaktyczny) o stopniu wykryształizowania  $\leq 60\%$ . Do takiego granulatu dodaje się modyfikatora w postaci sproszkowanej mieszanki kaolinitu i krzemionki, w ilości 1–20% masowych. Z ujednorodnionej kompozycji wytłacza się folię o grubości – 100  $\mu\text{m}$  i orientuje się ją jedno – lub dwuosiowo w zakresie od 2:1 do 5:1, w temperaturze 80 do 100°C. Zorientowaną folię polaryzuje się w polu elektrycznym o natężeniu, 50 do 150 V/ $\mu\text{m}$  w temperaturze 60 do 100°C. Kompozyt zawiera 80 do 95% mas. polipropylenu (PP) o budowie regularnej i o stopniu wykryształizowania  $\leq 60\%$  oraz 5–20% mas. modyfikatora. Modyfikatorem jest mieszanina submikrokrystalicznej krzemionki i kaolinitu płytkowego o wielkości cząstek – 1,5 ÷ 6,0  $\mu\text{m}$ , w której zawartość kaolinitu wynosi 35% mas., zawartość krystalicznej krzemionki SiO<sub>2</sub> wynosi 55% mas., a zawartość amorficznej krzemionki SiO<sub>2</sub> – 10% mas.

Z literatury fachowej m. in. M. Tang, Z. An, Z. Xia, X. Zhang, *J. Electrostat* 2007, 5, 203–208; A. Qaiss, H. Saidi, O. Fassi-Fehri, M. Bousmina, *Polym. Eng. Sci.* 2012, 52, 2637–2644; Z. An, M. Mao, J. Cang, Y. Zhang, F. Zheng, *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 024111, DOI: 10.1063/1.3679576; H. Gilbert-Tremblay, F. Mighri, D. Rodrigue, *J. Cell. Plast.* 2012, 48, 341–354; A. Mohebbi, F. Mighri, A. Aji, D. Rodrigue, *Adv. Polym. Tech.* 2016, DOI: 10.1002/adv.21686 wynika, że tworzywa semikrystaliczne o strukturze komórkowej charakteryzują się dobrymi właściwościami piezoelektrycznymi.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania modyfikowanej folii poliolefinowej, która charakteryzuje się właściwościami piezoelektrycznymi lepszymi od właściwości piezoelektrycznych folii z samego polipropylenu czy polietylenu, takiej, której właściwości piezoelektryczne są porównywalne z powtarzalnymi właściwościami piezoelektrycznymi folii z poli(fluorku winylidenu) (PVDF).

Sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych według wynalazku polega na tym, granulát polietylenu (PE), korzystnie polietylenu średniej gęstości (MDPE) zawierający w swej strukturze środek porotwórczy – spieniający wprowadza się do wytłaczarki ślimakowej i wytłacza się przy użyciu głowicy formującej, po czym tak wytłóczoną wstęgę folii poddaje się polaryzacji w stałym polu elektrycznym w czasie około 1 godz., z kolei folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi

i poddaje się naprężeniu. Tak wytworzoną ekspandowaną folię w postaci wstęgi poddaje się mechanicznemu naciskowi o sile nacisku powyżej 10 kN w temperaturze 120–160°C, w czasie do 60 sekund, przez co zmniejsza się grubość folii o około 33%, stopień krystaliczności folii zwiększa się do wartości powyżej 60%, przy jednoczesnym zachowaniu struktury komórkowej folii o rozmiarze komórek w zakresie 0,01–0,08  $\mu\text{m}$ , po czym folię poddaje się polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/ $\mu\text{m}$  w czasie około 1 godz. w temperaturze nie przekraczającej 90°C. Następnie folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu (P), korzystnie do 120 kPa, przy czym w temperaturze otoczenia uzyskuje się wartość napięcia piezoelektrycznego (U) na poziomie  $\geq 20$  V, zaś gęstość ładunku piezoelektrycznego (q) wynosi powyżej 300 pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) wynosi powyżej 30 pC/N.

Nieoczekiwanie okazało się, że aby folia polietylenowa posiadała odpowiednie właściwości piezoelektryczne, koniecznym jest wytworzenie w niej odpowiedniej struktury poprzez dodatkową obróbkę termiczno-elektryczno-mechaniczną w ściśle określonych warunkach.

Przedmiot wynalazku objaśnia poniższy przykład realizacji, nie ograniczając jego zakresu, dla którego Fig. 1 przedstawia wykres wartości napięcia i gęstości ładunku piezoelektrycznego w zależności od czasu przechowywania w temperaturze otoczenia, zaś Fig. 2 – wykres zależności gęstości ładunku i stałej dielektrycznej od wartości naprężenia.

#### Przykład

Granulat polietylenu średniej gęstości (MDPE) zawierający w swej strukturze środek porotwórczy-speniający (producent Borcell™ ME 1244, Borealis A.G.), wprowadza się wyłaczarki jednoślimakowej w następujących warunkach: strefy grzewcze wyłaczarki – 225, 235, 235°C, temperatura głowicy płasko-szczelinowej *cast.* – 245°C o wymiarach 150 x 0,5 mm, obroty ślimaka wyłaczarki – 75 sek<sup>-1</sup>. W ten sposób wyłoczono folię MDPE w postaci wstęgi o wymiarach 140 x 0,120 mm.

Wstęgę folii poddano badaniom właściwości piezoelektrycznych. Aby uzyskać elektret oparty na MDPE, folię poddano polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/ $\mu\text{m}$  w klimatyzowanej komorze VMT Heraeus – Vötsch w temperaturze 85°C. Czas polaryzacji wynosi 1 h. Następnie folia umieszczana jest pomiędzy elektrodami stykowymi i jest poddana naprężeniu (P) 100 kPa.

Tak wytworzoną ekspandowaną wstęgę folii podgrzewa się do temperatury 140°C i poddaje się prasowaniu w prasie hydraulicznej o nacisku 20 kN przez okres 30 sek., uzyskując grubość 0,08 mm, o stopniu wykryształizowania wynoszącym 64%, zachowując strukturę komórkową folii o rozmiarze komórek około 0,05  $\mu\text{m}$ .

Tak zmodyfikowaną folię poddano dalszej procedurze celem określenia wartości napięcia piezoelektrycznego. Folię w postaci wstęgi poddano polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/ $\mu\text{m}$  w klimatyzowanej komorze VMT Heraeus – Vötsch w temperaturze 85°C. Czas polaryzacji wynosi 1 h. Następnie wstęga folii umieszczana jest pomiędzy elektrodami stykowymi i jest poddana naprężeniu (P) 100 kPa. Wartość napięcia piezoelektrycznego (U) mierzona w czasie (t) 40 dób w temperaturze otoczenia wynosi 25 V, zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego (q) wynosi 410 pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) wynosi 40 pC/N.

Ustaloną gęstość ładunku piezoelektrycznego (q) w zależności od czasu przechowywania folii w temperaturze otoczenia uwidocznił na wykresie (Fig. 1), a także zależność ładunku (q) i stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) od wartości naprężenia (P) dla folii uwidocznił na wykresie (Fig. 2).

Z wykresu uwidocznionego na Fig. 2 wynika, że zależność ładunku piezoelektrycznego (q) jak i stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) zależy od wartości przykładanego naprężenia (P) w zakresie 0–120 kPa (0–1,2 kg/cm<sup>2</sup>).

#### Przykład porównawczy

Granulat polietylenu średniej gęstości (MDPE) zawierający w swej strukturze środek porotwórczy-speniający (producent Borcell™ ME 1244, Borealis A.G.), wprowadza się wyłaczarki jednoślimakowej w następujących warunkach: strefy grzewcze wyłaczarki – 225, 235, 235°C, temperatura głowicy płasko-szczelinowej *cast.* – 245°C o wymiarach 150 x 0,5 mm, obroty ślimaka wyłaczarki – 75 sek<sup>-1</sup>. W ten sposób wyłoczono folię w postaci wstęgi o wymiarach 140 x 0,120 mm.

Wstęgę folii poddano badaniom właściwości piezoelektrycznych. Aby uzyskać elektret oparty na MDPE, folię poddano polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/ $\mu\text{m}$  w klimatyzowanej komorze VMT Heraeus – Vötsch w temperaturze 85°C. Czas polaryzacji wynosi 1 h. Następnie folia umieszczana jest pomiędzy elektrodami stykowymi i jest poddana naprężeniu (P) 100 kPa. Stopień krystaliczności folii

wynosi 56%. Wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) mierzona w czasie ( $t$ ) 40 dób w temperaturze otoczenia jest ustabilizowana na poziomie nieprzekraczającym 7,5 V, zaś gęstość ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi 95 pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) wynosi 8 pC/N.

Pomimo, że wyniki badań przedstawione na wykresie Fig. 1 wskazują na fakt zdecydowanie różnej, ale stabilnej wartości napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ), jak i gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) oraz stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) – na wykresie Fig. 2 w analogicznym czasie, zarówno dla folii wytłoczonej (# 1) według przykładu porównawczego, jak i folii modyfikowanej pod względem termiczno-mechanicznym (# 2) według przykładu realizacji, przechowywanych w tych samych temperaturach otoczenia, jednakże to wpływ obróbki termiczno-mechanicznej wskazanej w istocie wynalazku i opisanej w przykładzie realizacji podwyższa ponad 3-krotnie wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) modyfikowanej folii, jak i wyraźnie podwyższa ponad 4-krotnie jej gęstość ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) oraz podwyższa ponad 4-krotnie wartość stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) w odniesieniu do wyników osiągniętych w przykładzie porównawczym.

Wynalazek został objaśniony za pomocą wybranego przykładu realizacji, to jest zrozumiałe, że możliwe są jego dalsze modyfikacje, ograniczające się do jego istoty.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych polegający na tym, że granulaty polietylenu (PE), korzystnie polietylenu średniej gęstości (MDPE) zawierający w swej strukturze środek porotwórczy – spieniający wprowadza się do wytłaczarki ślimakowej i wytłacza się przy użyciu głowicy formującej, po czym tak wytłoczoną wstęgę folii poddaje się polaryzacji w stałym polu elektrycznym w czasie około 1 godziny, z kolei folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu, **znamienny tym**, że tak wytworzona ekspandowana folię w postaci wstęgi poddaje się mechanicznemu naciskowi o sile nacisku powyżej 10 kN w temperaturze 120–160°C w czasie do 60 sekund przez co zmniejsza się grubość folii o około 33%, stopień krystaliczności folii zwiększa się do wartości powyżej 60%. przy jednoczesnym zachowaniu struktury komórkowej folii o rozmiarze komórek w zakresie 0,01–0,08 μm, po czym folię poddaje się polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/μm w czasie około 1 godziny w temperaturze nie przekraczającej 90°C, następnie folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu ( $P$ ), korzystnie do 120 kPa, przy czym w temperaturze otoczenia uzyskuje się wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) na poziomie  $\geq 20$  V, zaś gęstość ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi powyżej 300 pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) wynosi powyżej 30 pC/N.

Rysunki

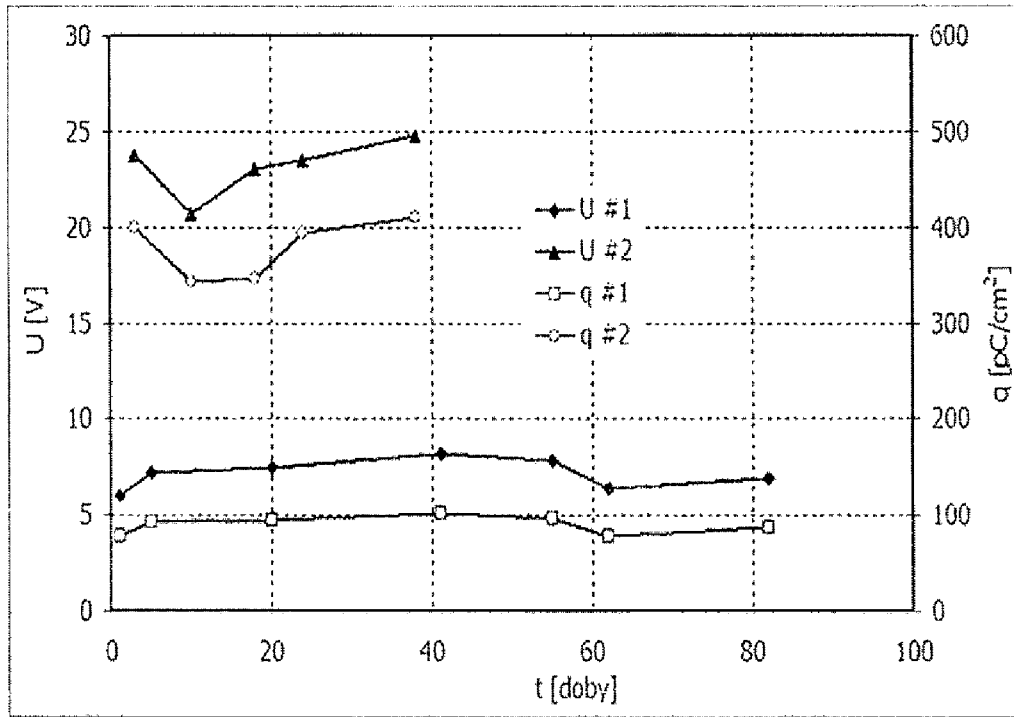


Fig. 1

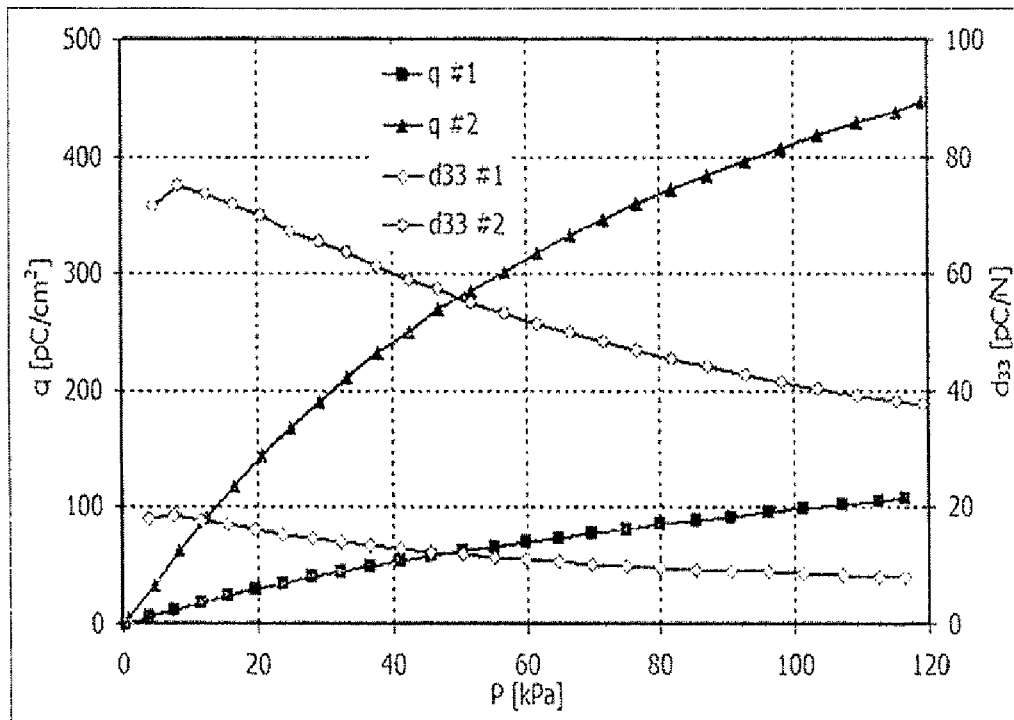


Fig. 2