

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238754**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424818**

(22) Data zgłoszenia: **09.03.2018**

(51) Int.Cl.

**C08J 5/18 (2006.01)**

**C08L 23/06 (2006.01)**

**C08K 7/20 (2006.01)**

**B29D 7/01 (2006.01)**

**H01L 41/35 (2013.01)**

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**23.09.2019 BUP 20/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**04.10.2021 WUP 27/21**

(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 238754 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych.

Elementy piezoelektryczne z materiałów ceramicznych, służące między innymi do wytwarzania czujników odkształceń mechanicznych są szeroko stosowane w technice, np. do badania stanu budowli i różnych konstrukcji. Znajdują zastosowanie w elementach automatyki, jak np. wyposażenie manipulatorów przemysłowych, aparatów pomiarowych czy urządzeń diagnostyki ultradźwiękowej. Stosowanie elementów ceramicznych do powyższych zadań jest nieco ograniczone ze względu na niską wytrzymałość mechaniczną.

Zauważono, że niektóre materiały polimerowe wykazują interesujące właściwości dielektryczne oraz takie, jak elastyczność, niska gęstość, wytrzymałość na rozciąganie zginanie, możliwość przyjmowania różnych kształtów, znacznie rozszerzające zakres ich zastosowań 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 piroelektrycznego. W obu przypadkach właściwości piezoelektryczne i piroelektryczne folii uzyskuje się poprzez orientację folii (rozciąganie), podczas której faza  $\alpha$  struktury krystalicznej 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.

Z opisu patentowego PL 219473 znana jest folia o właściwościach piezoelektrycznych, wytworzona na bazie folii poliolefinowych (PE) lub polipropylenu (PP) i napełniacza glinokrzemianowego typu montmorylonit o budowie lamelarnej. Wytlóconą 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 kompozytu organiczno-ceramicznego oraz wykonanej z niego folii 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, orientuje się i poddaje polaryzacji. W sposobie tym osnową jest granulak polipropylenu (PP) o budowie regularnej (syndiotaktycznej lub izotaktycznej) i stopniu krystalizacji  $\leq 60\%$ . Do takiego granulatu dodaje się modyfikator w postaci sproszkowanej mieszanki glinokrzemianowej, w ilości 1–20% masowych. Z ujednorodnionej kompozycji wytlócza 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 submikrokryształicznej 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. Ajji, D. Rodrigue, *Adv. Polym. Tech.* 2016, DOI: 10.1002/adv.21686 wynika, że tworzywa semikryształiczne o strukturze komórkowej charakteryzują się dobrymi właściwościami piezoelektrycznymi.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania folii polietylenowej (PE) z polietylenu o średniej gęstości (MDPE) lub wysokiej gęstości (HDPE). Nowa kompozycja charakteryzuje się właściwościami piezoelektrycznymi lepszymi od właściwości piezoelektrycznych folii z czystych poliolefin i jest porównywalna z powtarzalnymi właściwościami piezoelektrycznymi folii z poli(fluorku winylidenu) (PVDF).

Sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych według wynalazku polega na tym, że granulak polietylenu (PE), średniej gęstości (MDPE) lub dużej gęstości (HDPE) miesza się z mikrokulkami szklanymi uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu\text{m}$ , twardości 5–6 według skali Mohsa,

które wprowadza się do osnowy polimerowej w ilości 0,1–15,0 części wagowych w stosunku do granulatu polietylenu PE, którą to mieszaninę dozuje się do wylączarki ślimakowej i przy użyciu głowicy formującej w znany sposób wytłacza się do postaci wstęgi typu *cast*, po czym tak uformowaną wstęgę folii poddaje się ponownemu podgrzewaniu do temperatury 105°C, jednoosiowemu rozciąganiu mechanicznemu w stosunku 3 : 1 o stopniu wykryształizowania folii powyżej 70%, a następnie polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/μm w czasie około 1 godz., w temperaturze nie przekraczającej 90°C, następnie folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu (P), w zakresie 0–120 kPa, przy czym w temperaturze otoczenia uzyskuje się wartość napięcia piezoelektrycznego (U) na poziomie 25–40 V, zaś gęstość ładunku piezoelektrycznego (q) wynosi  $\geq 300$  pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość piezoelektrycznego współczynnika ładunku ( $d_{33}$ ) wynosi 40–60 pC/N, zaś wartość piezoelektrycznego współczynnika napięcia ( $g_{33}$ ) wynosi 3–4 Vm/N.

Nieoczekiwanie okazało się, że powyższe parametry piezoelektryczne mogą ulec znacznemu podwyższeniu poprzez dodatkową operację wykonaną na próbkach folii, to jest orientowanie – jednoosiowe rozciąganie mechaniczne w stosunku 3 : 1 w ustalonych warunkach i parametrach technologicznych.

Przedmiot wynalazku objaśniają poniższe przykłady realizacji, nie ograniczając ich zakresu, dla których zgromadzono wykresy wartości napięcia U (V) w zależności od czasu przechowywania w temperaturze otoczenia dla próbek kompozytowych MDPE i HDPE z mikrokulkami szklanymi, nieorientowanych (N) i orientowanych (O). Nadto przedmiot wynalazku uwidaczniają wykresy gęstości ładunku piezoelektrycznego q (pC/cm<sup>2</sup>) w zależności od czasu przechowywania w temperaturze otoczenia dla tych samych próbek kompozytowych. Na Fig. 1 przedstawiono mikrokulki szklane w powiększeniu 25.000 x, na Fig. 2 – zależność napięcia piezoelektrycznego od czasu przechowywania próbek MDPE/mikrokulki szklane, na Fig. 3 – zależność wartości ładunku piezoelektrycznego od czasu przechowywania próbek, na Fig. 4 – zależność wartości napięcia od czasu przechowywania próbek HDPE/mikrokulki szklane, na Fig. 5 – zależność wartości ładunku od czasu przechowywania próbek HDPE/mikrokulki szklane, na Fig. 6 – zależność wartości napięcia i piezoelektrycznego współczynnika napięcia  $g_{33}$  od wartości naprężenia (P), na Fig. 7 – zależność wartości ładunku i piezoelektrycznego współczynnika ładunku (stałej dielektrycznej)  $d_{33}$  od wartości naprężenia (P).

#### Przykład I

Granulat polietylenu średniej gęstości (MDPE) w ilości 97,5 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6 μm, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 2,5 części wagowych wprowadza się do wylączarki jednoślindakowej w następujących warunkach: strefy grzewcze wylączarki – 225, 235, 235°C, temperatura głowicy płasko-szczelinowej typu *cast* – 245°C o wymiarach 150 × 0,5 mm, obroty ślimaka wylączarki – 75 sec<sup>-1</sup>. W ten sposób otrzymano folię MDPE w postaci wstęgi o wymiarach 140 × 0,120 mm.

Wstęgę folii poddano badaniom właściwości piezoelektrycznych. Aby uzyskać elektret oparty na MDPE, folię poddano polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/μm 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 wstęgę folii podgrzewa się do temperatury 105°C i poddaje się rozciąganiu jednoosiowemu w stosunku 3 : 1, uzyskując zmniejszenie grubości i przewężenie szerokości taśmy. Tak zmodyfikowaną folię poddaje się ponownej procedurze celem określenia wartości napięcia piezoelektrycznego. Folię poddaje się polaryzacji w stałym polu elektrycznym, umieszcza się między elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu w warunkach jak powyżej.

Wartość napięcia piezoelektrycznego (U) mierzona w czasie (t) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi 25 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego (q) wynosi ~400 pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3).

#### Przykład II

Granulat polietylenu średniej gęstości (MDPE) w ilości 95,0 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6 μm, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 5,0 części wagowych wprowadza się do wylączarki jednoślindakowej w warunkach technologicznych identycznych jak w przykładzie I.

Dalsze procedury związane z pomiarem parametrów piezoelektrycznych to jest napięcia i gęstości ładunku, jak również modyfikacją elektryczno-mechaniczną są takie same jak w przykładzie I. Wartość napięcia piezoelektrycznego (U) mierzona w czasie (t) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi

35 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi  $\sim 600$  pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3), natomiast wartość piezoelektrycznego współczynnika ładunku, tj. stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ) wynosi 60 pC/N, zaś wartość piezoelektrycznego współczynnika napięcia ( $g_{33}$ ) wynosi 4 Vm/N (Fig. 6 i Fig. 7).

#### Przykład III

Granulat polietylenu średniej gęstości (MDPE) w ilości 90,0 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu$ m, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 10,0 części wagowych wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej w warunkach technologicznych identycznych jak w przykładzie I.

Dalsze procedury związane z pomiarem parametrów piezoelektrycznych to jest napięcia i gęstości ładunku jak również modyfikacją elektryczno-mechaniczną są takie same jak w przykładzie I. Wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) mierzona w czasie ( $t$ ) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi 25 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi 300 pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3).

Jak widać z Fig. 2 i 3 próbki orientowane (O) stabilizują się po ok. 5 dniach. Podobnie zachowują się próbki nieorientowane (N) z zawartością 2,5 i 5,0 części wagowych, jednakże piezoelektryczność próbki z 10 częściami wagowymi napelnacza stale spada.

Najwyższe wartości napięcia i ładunku piezoelektrycznego wykazuje kompozycja MDPE z 5,0 częściami wagowymi napelnacza. Wartości obu parametrów są blisko dwukrotnie lepsze niż w przypadku kompozycji z 2,5 i 10,0 częściami wagowymi zawartości napelnacza w matrycy MDPE.

Należy podkreślić, że próbka folii MDPE z 10 części wagowych napelnacza nie daje się polaryzować ze względu na mikro-nieciągłości w materiale tak zwane przebiccia.

#### Przykład IV

Granulat polietylenu dużej gęstości (HDPE) w ilości 97,5 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu$ m, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 2,5 części wagowych wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej w warunkach technologicznych identycznych jak w przykładzie I.

Dalsze procedury związane z pomiarem parametrów piezoelektrycznych to jest napięcia i gęstości ładunku jak również modyfikacją elektryczno-mechaniczną są takie same jak w przykładzie I. Wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) mierzona w czasie ( $t$ ) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi 25 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi  $\sim 400$  pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3).

#### Przykład V

Granulat polietylenu dużej gęstości (HDPE) w ilości 95,0 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu$ m, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 5,0 części wagowych wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej w warunkach technologicznych identycznych jak w przykładzie I.

Dalsze procedury związane z pomiarem parametrów piezoelektrycznych to jest napięcia i gęstości ładunku jak również modyfikacją elektryczno-mechaniczną są takie same jak w przykładzie I. Wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) mierzona w czasie ( $t$ ) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi 35 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi  $\sim 600$  pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3), natomiast wartość piezoelektrycznego współczynnika ładunku, tj. stałej dielektrycznej ( $d_{33}$ ), wynosi 40 pC/N, zaś wartość piezoelektrycznego współczynnika napięcia ( $g_{33}$ ) wynosi 3 Vm/N (Fig. 6 i Fig. 7).

#### Przykład VI

Granulat polietylenu dużej gęstości (HDPE) w ilości 90,0 części wagowych wymieszany z uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu$ m, twardości 5–6 według skali Mohsa mikrokulkami szklanymi w ilości 10,0 części wagowych wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej w warunkach technologicznych identycznych jak w przykładzie I.

Dalsze procedury związane z pomiarem parametrów piezoelektrycznych to jest napięcia i gęstości ładunku jak również modyfikacją elektryczno-mechaniczną są takie same jak w przykładzie I. Wartość napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) mierzona w czasie ( $t$ ) 40–50 dób w temperaturze otoczenia wynosi 25 V (Fig. 2), zaś wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi 300 pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 3).

Na Fig. 4 przedstawiono wartości napięcia piezoelektrycznego ( $U$ ) dla kompozycji HDPE/mikrokulki szklane, mierzoną w czasie ( $t$ ) 80–110 dób w temperaturze otoczenia, która po stabilizacji wynosi

17 V dla nieorientowanych próbek folii i powyżej 25 V dla próbek orientowanych, zaś ustabilizowana wartość gęstości ładunku piezoelektrycznego ( $q$ ) wynosi 200 pC/cm<sup>2</sup> (Fig. 5) dla próbek nieorientowanych i ponad 400 pC/cm<sup>2</sup> dla orientowanych próbek folii.

Orientowane próbki folii wykazują blisko dwukrotnie wyższe wartości napięcia i ładunku piezoelektrycznego w czasie niż próbki nieorientowane. Kompozycje foliowe z 5,0 i 10,0 częściami wagowymi zawartości napełniacza w postaci mikrokulek szklanych wykazują bardziej stabilne zachowanie się ww. właściwości niż próbki z zawartością 2,5 części wagowych tego napełniacza. Należy także podkreślić, że w długim okresie czasu, obejmującym ok. 110–120 dób w przypadku kompozycji HDPE/mikrokulki szklane wartości obu parametrów stabilizują się, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia aplikacyjnego prezentowanych kompozycji.

W obu przypadkach kompozycje o zawartości 5 części wagowych napełniacza w osnowie polimerowej wykazują najbardziej obiecujące wyniki właściwości piezoelektrycznych.

Poniżej, odpowiednio na Fig. 6 i 7 przedstawiono porównanie wartości współczynników modułów piezoelektrycznych: wartości piezoelektrycznego współczynnika napięcia  $g_{33}$  i wartości piezoelektrycznego współczynnika ładunku  $d_{33}$  dla reprezentatywnych kompozycji foliowych MDPE/mikrokulki szklane i HDPE/mikrokulki szklane o zawartości 5 części wagowych napełniacza, nieorientowanych i orientowanych w zależności od wartości przyłożonego naprężenia.

Obecność napełniacza w osnowie ww. polimerów oraz orientowanie mechaniczne powodują wzrost krystaliczności prezentowanych kompozycji foliowych w porównaniu do czystych, nieorientowanych folii, co pokazuje wyraźnie poniższa tabela, która przedstawia wyniki badań XRD folii MDPE i HDPE oraz ich kompozycji z dodatkiem 5 części wagowych mikrokulek szklanych.

Tabela

Tworzywo foliowe	Stopień krystaliczności %
Nieorientowane (N)	
MDPE	52,2
MDPE + 5 cz. wag. mikrokulek szklanych	43,6
HDPE	57,4
HDPE + 5 cz. wag. mikrokulek szklanych	56,6
Orientowanie (O) 3:1	
MDPE	75,4
MDPE + 5 cz. wag. mikrokulek szklanych	77,3
HDPE	71,3
HDPE + 5 cz. wag. mikrokulek szklanych	80,7

Wynalazek został objaśniony za pomocą wybranych przykładów realizacji. Możliwe są jego dalsze modyfikacje, nie ograniczające się do zawartej istoty ujawnionej w opisie wynalazku.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania folii polietylenowej o właściwościach piezoelektrycznych, **znamienny tym**, że granulaty polietylenu (PE), średniej gęstości (MDPE) lub dużej gęstości (HDPE) miesza się z mikrokulkami szklanymi uprzednio wysuszonymi w temperaturze 100°C przez okres 30 min o średnim rozkładzie wielkości mikrokulek wynoszącym 5–6  $\mu\text{m}$ , twardości 5–6 według skali Mohsa, które wprowadza się do osnowy polimerowej w ilości 0,1–15,0 części wagowych w stosunku do granulatu polietylenu PE, którą to mieszaninę dozuje się do wylączarki ślimakowej i przy użyciu głowicy formującej w znany sposób wytłacza się do postaci wstęgi typu *cast*, po czym tak uformowaną wstęgę folii poddaje się ponownemu podgrzewaniu do temperatury 105°C, jednoosiowemu rozciąganiu mechanicznemu w stosunku 3 : 1 o stopniu wykryształizowania folii powyżej 70%, a następnie polaryzacji w stałym polu elektrycznym 100 V/ $\mu\text{m}$  w czasie około 1 godziny w temperaturze nie przekraczającej 90°C, następnie folię umieszcza się pomiędzy elektrodami stykowymi i poddaje się naprężeniu (P), w zakresie 0–120 kPa, przy czym w temperaturze otoczenia uzyskuje się wartość napięcia piezoelektrycznego (U) na poziomie 25–40 V, zaś gęstość ładunku piezoelektrycznego (q) wynosi  $\geq 300$  pC/cm<sup>2</sup>, natomiast wartość piezoelektrycznego współczynnika ładunku ( $d_{33}$ ) wynosi 40–60 pC/N, zaś wartość piezoelektrycznego współczynnika napięcia ( $g_{33}$ ) wynosi 3–4 Vm/N.

Rysunki

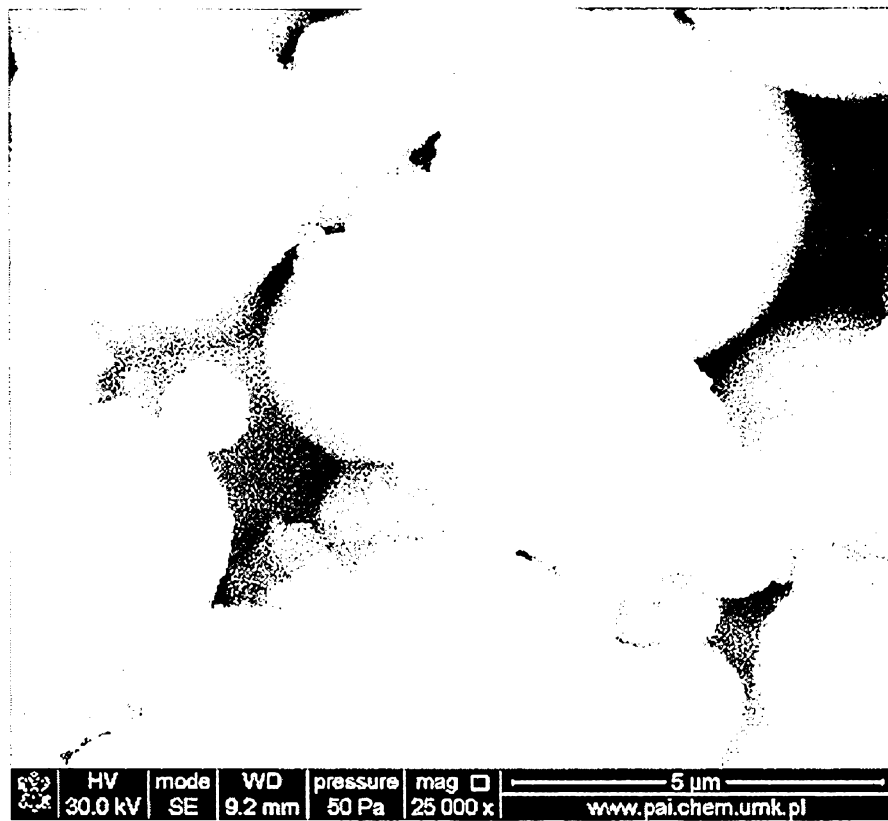


Fig. 1

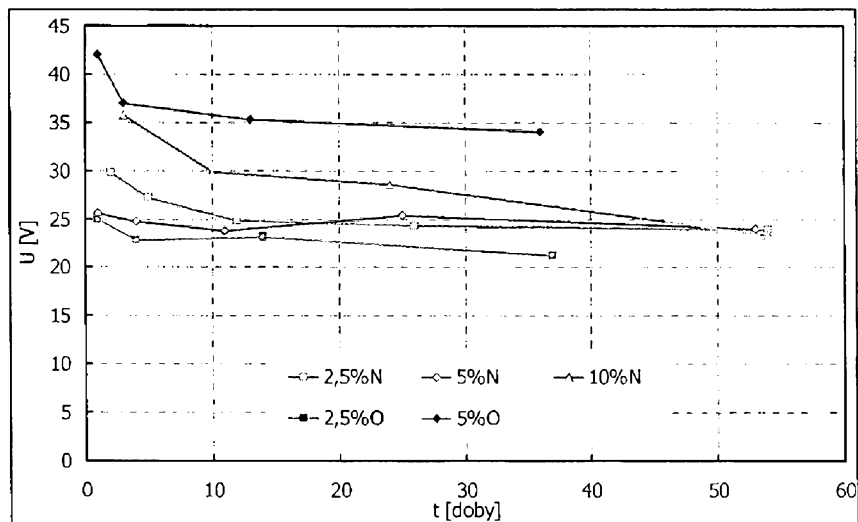


Fig. 2

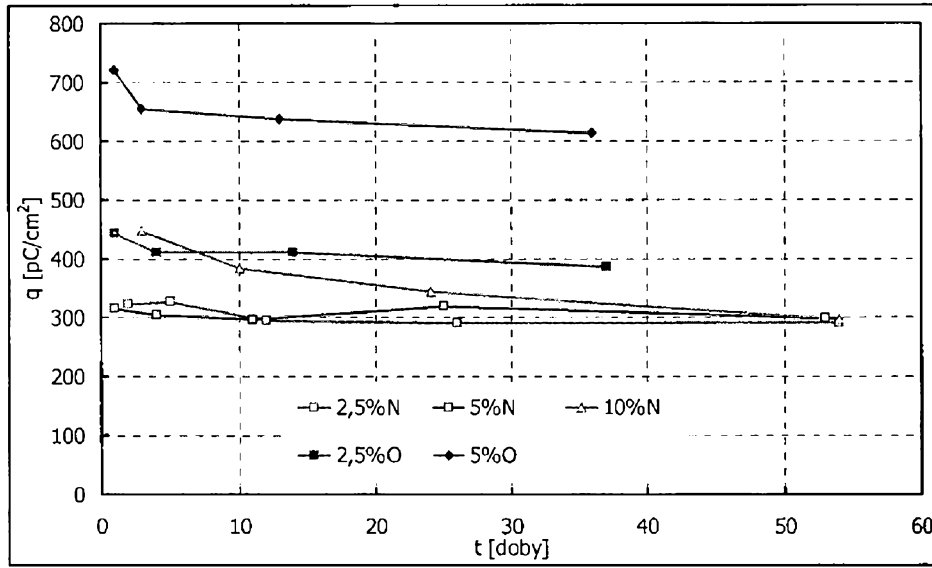


Fig. 3

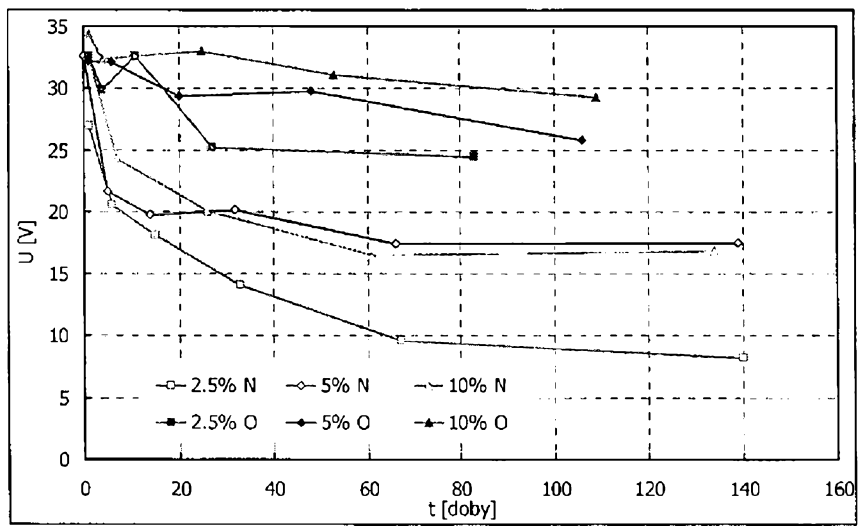


Fig. 4

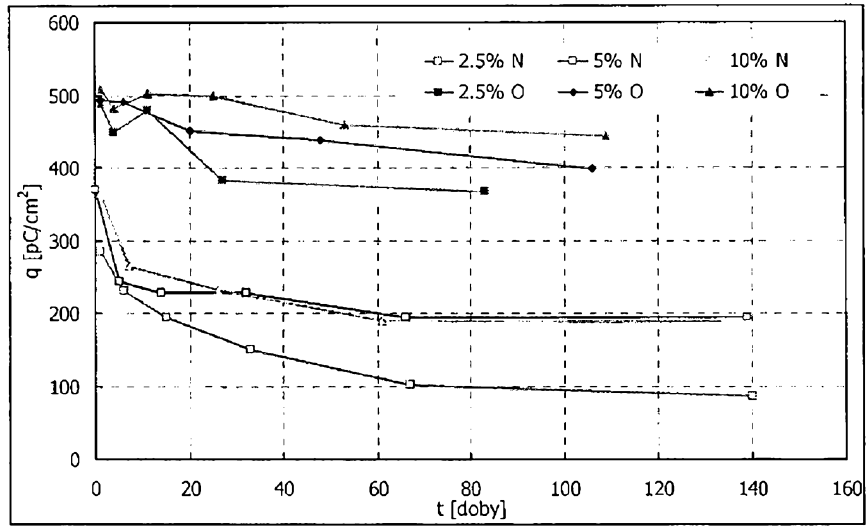


Fig. 5

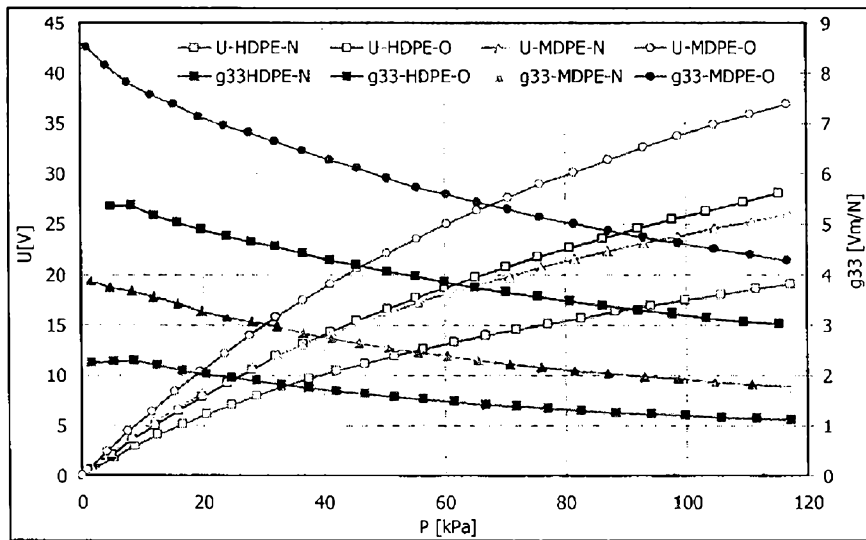


Fig. 6

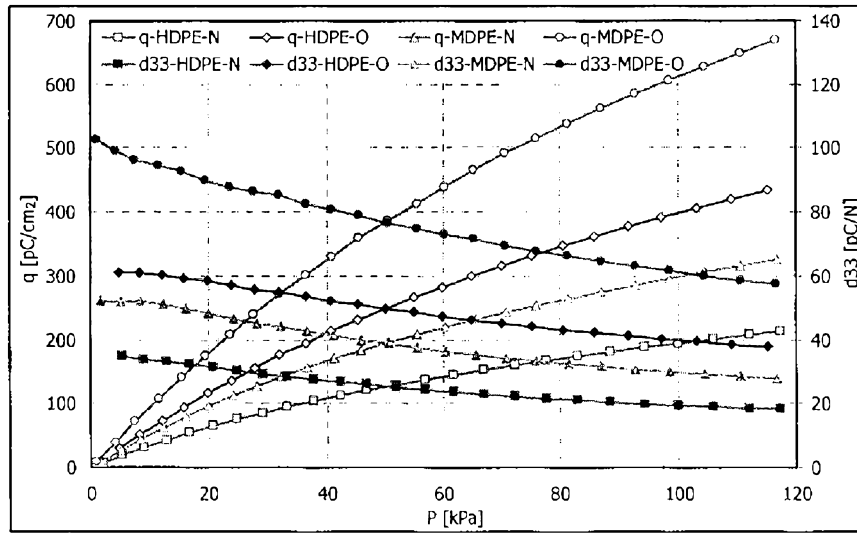


Fig. 7