

Badania wpływu napełniaczy mineralnych na strukturę i właściwości piezoelektryczne elektretów z poliolefin krystalicznych – podsumowanie projektu

Research on the effect of mineral fillers on the structure and piezoelectric properties of crystalline polyolefin electrets

Streszczenie

Celem projektu było wytworzenie i przebadanie folii poliolefinowych modyfikowanych napełniaczami mineralnymi o właściwościach piezoelektrycznych. Wymagało to modernizacji i wytworzenia nowych urządzeń przetwórczych oraz doboru warunków wytwarzania kompozytów, zwanych elektretami. Z kompozytów za pomocą wytłaczania wytworzono folię, którą poddano badaniom. Badania obejmowały charakterystykę struktury i właściwości fizykomechanicznych kompozytów metodami: skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, mikroskopia sił atomowych AFM, dyfrakcja rentgenowska XRD, analiza termogravimetryczna, pomiar kąta zwilżania i wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej oraz odporności fotochemicznej. Określono właściwości piezoelektryczne uzyskanych folii poprzez wyznaczenie stałej piezoelektrycznej ładunkowej d_{33} i stałej piezoelektrycznej napięciowej g_{33} spolaryzowanych kompozytów, zbadano trwałość piezoelektretów w czasie przechowywania w warunkach pokojowych.

Abstract

The objective of the project was manufacturing and testing of polyolefin films modified with mineral fillers showing piezoelectric properties. This involved modernisation and production of new processing machines and selection of new materials and processing conditions. The obtained films by extrusion method were subjected to following research methods: SEM, AFM, XRD, thermogravimetric analysis, contact angle, free surface energy and photochemical resistance. Piezoelectric charge constance d_{33} as well as piezoelectric voltage constance g_{33} have also been determined for polarized composites as well as durability of these parameters in time.

Bogusław Królikowski¹,
Halina Kaczmarek², Ewa Klimiec³

✉ boguslaw.krolikowski@impib.lukasiewicza.gov.pl

¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

² Wydział Chemii – Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

³ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

Łukasiewicz – IMPiB był odpowiedzialny za opracowanie warunków otrzymywania folii i składu kompozycji na bazie izotaktycznego polipropylenu (i-PP), polietylenu o dużej i średniej gęstości (HDPE, MDPE) z dodatkiem napełniaczy mineralnych takich, jak: Sillikolloid, perlit, Nanomer (montmorylonit), kulki szklane oraz kreda. Napełniacze wprowadzono do matrycy polimerowej w ilości 2,5; 5 i 10% wag. Odnośnikami były próbki polimerów niemodyfikowanych.

Polimerowe folie kompozytowe uzyskiwano w 2-etapowym procesie przetwórczym, tj.: podczas homogenizacji i otrzymywaniu granulatu w wytłaczarce dwu-ślismakowej współbieżnej (W2W) Buhler BTSK 20/40 oraz podczas wytłaczania wstęgi tworzywa w wytłaczarce jednoślismakowej Plasti-Corder PLV 151 Brabender, wyposażonej w głowicę płaskoszczelinową 170 mm typu cast.

Kolejnym etapem było orientowanie folii w procesie jednoosiowego rozciągania,

na urządzeniu skonstruowanym w Łukasiewicz – IMPiB, przy najkorzystniejszym stosunku rozciągania 3:1, w odpowiednio dobranych warunkach temperaturowych.

Próbki poddano koronowaniu za pomocą aktywatora, który stanowi integralną część urządzenia do orientowania folii. Skuteczność koronowania oceniano za pomocą szybkiego testu technicznego zwilżalności opisanego w dalszej części. Wytrzymałość mechaniczną uzyskanych

folii badano z wykorzystaniem aparatu TIRatest 27025 wg normy PN-EN ISO 527.

Prowadzono także oznaczenia zmian stopnia krystaliczności polimeru w wybranych kompozytach w procesie modyfikacji za pomocą analizy DSC.

Na Wydziale Chemii UMK przeprowadzono charakterystykę morfologii próbek wyjściowych (napelniaczy i polimerów). W przypadku kompozytów zbadano zarówno strukturę powierzchniową (z wykorzystaniem metod SEM, AFM), a na podstawie obrazowania kruchych przełamów, również budowę wewnętrzną. Wykazano powstawanie struktury komórkowej podczas orientacji jednoosiowej w kompozytach z dodatkiem napelniaczy mineralnych. Stwierdzono, że aglomeraty napelniaczy wypełniają pory (jamy) w matrycy polimeru, a ich wielkość jest optymalna przy 5% zawartości dodatku modyfikującego [1]. Uzupełniające badania SEM/EDX pozwoliły na zaobserwowanie cząstek napelniaczy również na powierzchni folii.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowo zdjęcia przełamów kruchych folii i-PP modyfikowanej 5% Silikolloidu P87, nieorientowanej i orientowanej.

Badania spektroskopowe w podczerwieni kompozytów prowadzono metodą ATR-FTIR

i Ramana. Wykorzystano je do badania struktury kompozytów i oddziaływań międzycząsteczkowych oraz w monitorowaniu zmian w próbkach zachodzących podczas napromieniania promieniami UV (fotostarzenia).

Oznaczenie stopnia krystaliczności (X) polimerów przeprowadzono także na podstawie pomiarów XRD, które pozwoliły na oszacowanie zakresu wartości X, wymaganego do powstawania trwałych elektretów. Wykazano, że istnieje zależność między parametrem X, a wartościami ładunku piezoelektrycznego – współczynnik d33. Stopień krystaliczności wyznaczony metodą XRD wykazuje taki sam trend, jak otrzymany z pomiarów DSC.

Określono odporność cieplną wszystkich układów metodami analizy termicznej (TG/DTG/DTA/DSC) i ustalono wpływ napelniaczy na właściwości termiczne kompozytów oraz oszacowanie zakresu podwyższonych temperatur, w których mogą być przetwarzane. W odrębnym eksperymencie wykazano dobrą stabilność termiczną kompozytów w warunkach izotermicznych (podczas ogrzewania próbek w stałej temperaturze w zakresie 100 – 200°C w czasie 8h).

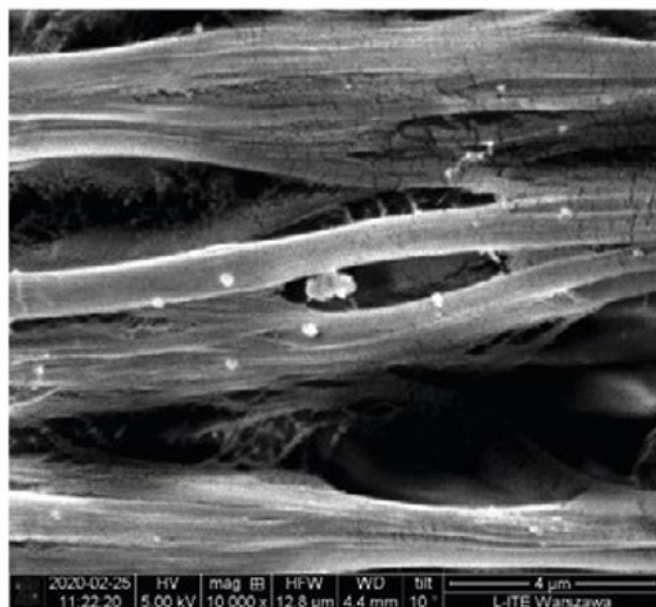
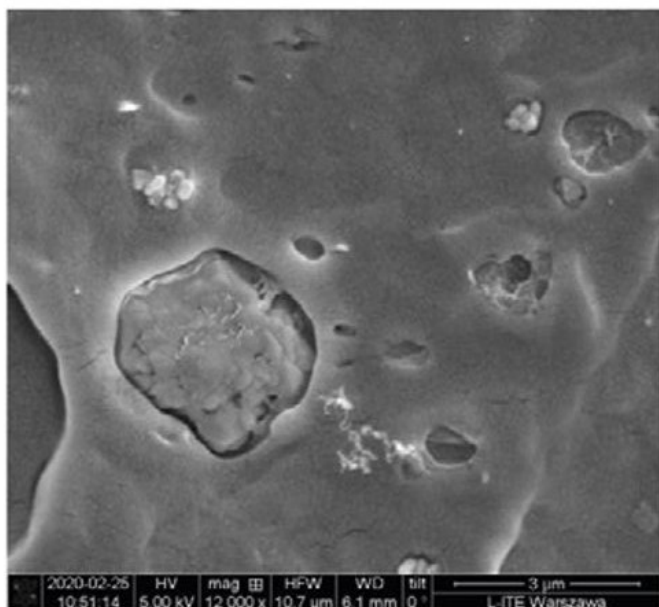
Zbadano właściwości powierzchniowe folii kompozytów metodą pomiarów kąta

zwilżania (Θ) za pomocą dwóch cieczy pomiarowych o różnej polarności (woda, diiodometan) oraz obliczenie swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) oraz jej składowej polarnej (g_s^p) i dyspersyjnej (g_s^d) metodą Owensa-Wendta, wg której $\gamma_s = g_s^p + g_s^d$.

Oszacowano stabilność fotochemiczną próbek z wykorzystaniem komory klimatycznej Suntest, wyposażonej w lampę ksenonową emitującą promieniowanie zbliżone do światła słonecznego, co umożliwia ocenę odporności na fotostarzenie w warunkach zbliżonych do naturalnych. Ponadto badano wpływ wysokoenergetycznego promieniowania UV z wykorzystaniem rtęciowych lamp bakteriobójczych (stosowanych do sterylizacji materiałów o przeznaczeniu medycznym).

Systematyczne studia literaturowe pozwoliły na opracowanie obszernego przeglądu na temat polimerów piezoelektrycznych. Stan aktualnej wiedzy potwierdza celowość prowadzonych badań pod kątem produkcji tanich, elastycznych i łatwych w przetwarzaniu tworzyw piezoelektrycznych do zastosowań w mikroelektronice oraz biomedycynie.

Łukasiewicz – IMiF prowadził dobór optymalnych warunków polaryzacji folii



Rys. 1. Zdjęcie przełomu folii i-PP napelnionej 5 % wag. Silikolloidu P87, a – folia nieorientowana – N, b – folia orientowana 3:1 – O

kompozytowych. Warunkiem koniecznym było zachowanie odporności układów na przebicie elektryczne.

Dokonał także oceny właściwości piezoelektrycznych folii. Mierzono wielkość ładunku (q) i napięcia (U) piezoelektrycznego powstającego przy różnych naprężeniach mechanicznych próbek (P) (w zakresie od 0 do 120 kPa).

Wyznaczono ładunkowe i napięciowe wartości współczynników piezoelektrycznych d_{33} [pC/N] i g_{33} [Vm/N] dla różnych zakresów naprężeń: $d_{33} = q/P$, $g_{33} = U/P \cdot d$, gdzie d – grubość próbki. Współczynnik d_{33} wybrano jako reprezentatywny do porównywania właściwości próbek o różnym składzie.

Dokonano oceny trwałości właściwości piezoelektrycznych kompozytów polimerowych w czasie kondycjonowania próbek w temperaturze pokojowej w czasie do 1200 dni metodą badania prądów termostymulowanych (TSDC). Wyznaczono temperatury T_m , dla których gęstość prądów rozładowania jest największa. Obliczono przybliżoną wartość energii aktywacji procesu depolaryzacji wybranych próbek, które okazały się najlepszymi piezoelektrykami.

Uzyskane wyniki

Ustalono, że optymalne warunki otrzymywania kompozytów poliolefin przeznaczonych na piezoelektrety są następujące: temperatura głowicy wylączarki w zakresie 185-195°C (MDPE), szybkość obrotów w zakresie 200-300 s-1. Otrzymano folie kompozytów o szerokości 140 mm i grubości ok. 0,1-0,2 mm. Badania wstępne pozwoliły wyselekcjonować najlepsze z punktu widzenia właściwości piezoelektrycznych napelniacze (wyliminowano glinokrzemiany typu Nanomer i kredy). Stwierdzono, że najkorzystniejszy stopień orientacji folii wynosi 3:1.

Testy na rozciąganie pozwoliły stwierdzić, że dobre parametry mechaniczne i piezoelektryczne uzyskuje się dla próbek zawierających 5% wag. napelnia-

cza glinokrzemianowego. Mniejsza ilość (2,5%) wprowadzonego modyfikatora nie poprawia właściwości piezoelektrycznych kompozytów, natomiast 10% dodatek powoduje zbyt dużą niejednorodność, co wiąże się z brakiem powtarzalności właściwości. Dodatek napelniaczy w ilości 2,5-5% nieznacznie zmienia właściwości mechaniczne. Orientowanie próbek kompozytów w stosunku 3:1 poprawia wytrzymałość mechaniczną; moduł Younga może wzrastać nawet ok. 2-krotnie [2].

Kompozyty uzyskane w wyżej opisanych warunkach charakteryzowały się stopniem krystaliczności 60-70% i strukturą komórkową. Pomiary metodą DSC potwierdziły kierunek zmian stopnia krystaliczności wyznaczony metodą XRD, a obserwowane różnice w wartościach X wyznaczonych za pomocą obu metod wskazują na tworzenie się obszaru międzyfazowego (między fazą krystaliczną i amorficzną), w którym występuje uporządkowanie krótkiego zasięgu. To pośrednie, niedoskonałe uporządkowanie ma wpływ na procesy polaryzacji i stabilizacji elektretów w kompozytach.

Pomiary kąta zwilżania potwierdziły charakter hydrofobowy próbek i wykazały niewielki wpływ napelniaczy na właściwości powierzchniowe kompozytów.

Stwierdzono, że stabilność fotochemiczna kompozytów na bazie PE jest bardzo dobra. W i-PP zaobserwowano pewien wzrost wydajności procesów fotooksydacyjnych w obecności napelniaczy i wskutek orientowania. We wszystkich badanych próbkach wykryto te same fotoprodukty.

Za pomocą spektroskopii FTIR wykazano, że pomiędzy składnikami kompozytu praktycznie nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, co jest spowodowane ich różną naturą chemiczną (PE, PP są hydrofobowe, podczas gdy glinokrzemiany są znacznie bardziej polarne). Jest to też przyczyną słabej adhezji (lub jej braku) między napelnia-

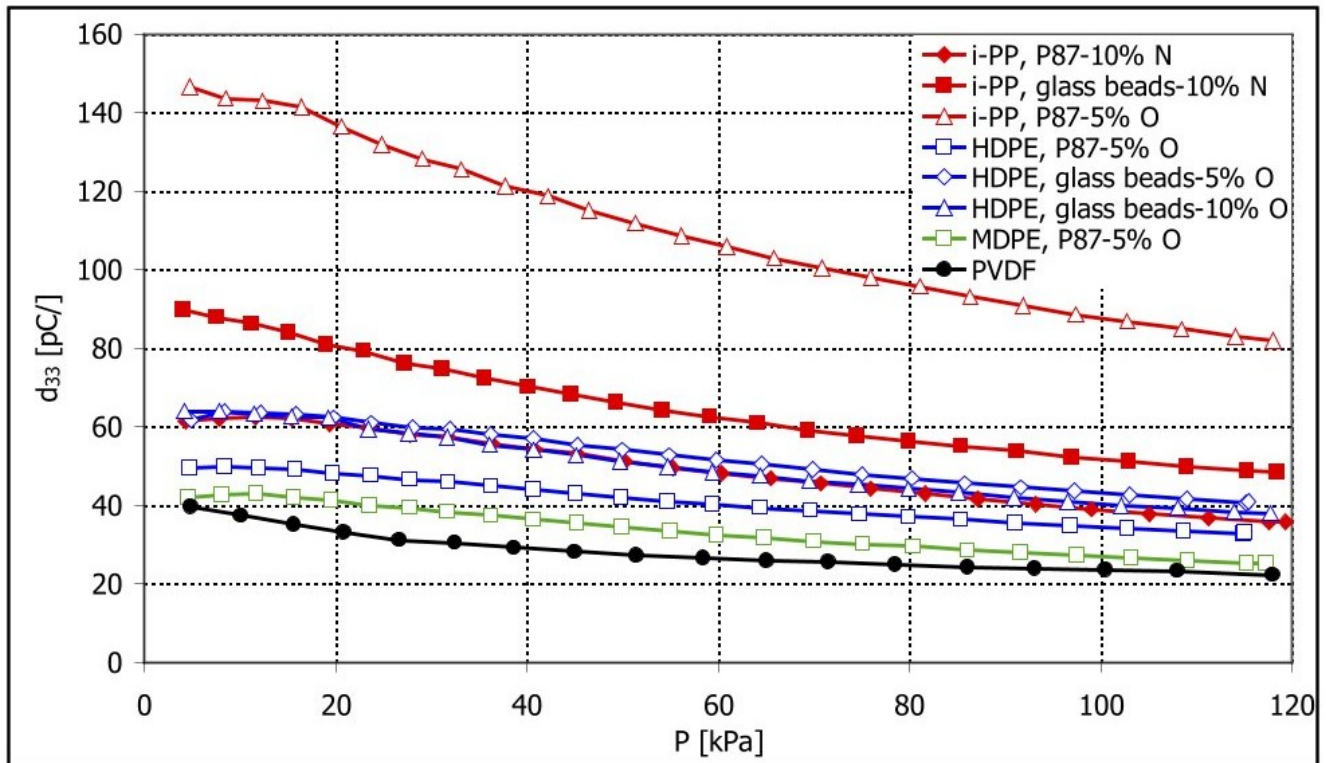
czem a matrycą, dzięki czemu powstają „puste” przestrzenie (jamy wypełnione powietrzem), a na granicy faz gromadzą się ładunki elektryczne.

Wykazano, że polaryzacja folii poliolefinowych i ich kompozytów za pomocą prądu stałego o natężeniu 100 V/ μ m w temp. 85°C w czasie 1h jest skuteczna i prowadzi w większości przypadków do uzyskania elektretów, czyli trwale spolaryzowanych materiałów.

Na rys. 2 zgromadzono wyniki zależności wartości współczynnika piezoelektrycznego ładunkowego d_{33} w zależności od naprężenia P dla najkorzystniejszych kompozycji polimerowych w odniesieniu do poli(flouorku winylidenu) PVDF.

Najlepsze wartości parametrów piezoelektrycznych wykazują kompozyty i-PP z dodatkiem Sillikoloidu-P87 i kulek szklanych. Oba napelniacze są glinokrzemianami różniącymi się budową i wielkością cząstek (Rys. 2). Wśród badanych próbek wyróżnia się i-PP z 5% udziałem Sillikoloidu (folia orientowana). Wartość d_{33} wynosi tu ok. 150 pC/N – 80 pC/N (przy zakresie naprężeń $P \sim 10 - 120$ kPa), stopień krystaliczności $X > 60\%$, moduł Younga > 1200 MPa. Sillikoloid składa się głównie z kaolinu i krystalicznej krzemionki o wielkości cząstek 0,5-20 μ m. W kompozycie powstaje struktura komórkowa, wnęki o średnicy ok. 2,5 μ m są częściowo wypełnione cząstkami napelniacza, który nie wykazuje adhezji do makrocząstek. Dzięki temu powstaje układ heterogeniczny zdolny do kumulowania ładunków elektrycznych wprowadzanych podczas polaryzacji.

Bardzo dobre parametry piezoelektryczne uzyskano w próbkach i-PP z dodatkiem 5-10% kulek szklanych odpowiednio: $d_{33} \sim 140 \rightarrow 70$ pC/N, $90 \rightarrow 50$ pC/N (przy zakresie naprężeń $P \sim 10 \rightarrow 120$ kPa). Te kompozyty również charakteryzuje duży moduł Younga (ponad 1100-1200 MPa), X powyżej ok. 70% i dobra sta-



Rys. 2. Przykładowe zależności współczynnika piezoelektrycznego d_{33} od naprężenia (P) kompozytów poliolefinowych o najlepszych właściwościach piezoelektrycznych i materiału referencyjnego – PVDF, glass beads – kulki szklane, N – folia nieorientowana, O – folia orientowana [3]

bilność termiczna. Ładunek piezoelektryczny (q) przyjmuje 3-4 razy większe wartości, a napięcie 4-5 razy większe niż w i-PP bez napelniaczy. W tym przypadku orientowanie próbek nie przynosi dalszej poprawy parametrów piezoelektrycznych, a nawet uniemożliwia ich pomiar z powodu przebicia prądu. Jest to spowodowane powiększaniem się wnek podczas rozciągania (choćby znacząco różnie E). Pomiary termicznie stymulowanej depolaryzacji (TSDC) wykazały, że depolaryzacja w tych próbkach zachodzi w temp. ok. 75-78°C, jedynie przy zawartości 10% napelniacza temperatura depolaryzacji obniża się, co jest spowodowane dużą heterogenicznością i większą zawartością dużych wnek. Energia aktywacji depolaryzacji wyznaczona z krzywych TSDC kompozytów i-PP wynosi ok. 4-4,5 eV.

Obiecujące właściwości piezoelektryczne charakteryzują również kompozyty na bazie HDPE i MDPE z dodatkiem napelniacza w postaci kulek szklanych, podczas gdy w obu czystych (niemodyfikowanych) polimerach obserwuje się

praktycznie brak trwałego efektu piezoelektrycznego. Parametry mechaniczne HDPE są słabsze niż w analogicznych kompozytach i-PP ($E \sim 560-600$ kPa w próbkach nieorientowanych i 715-860 kPa w foliach orientowanych). Dodatek napelniacza zmniejsza wartość modułu Younga, mniejszy jest też stopień krystaliczności ($\sim 57\%$ i $\sim 80\%$, odpowiednio przed i po orientacji). W tym przypadku parametry piezoelektryczne znacząco rosną w próbkach orientowanych. Największe wartości d_{33} wykazały orientowane kompozyty HDPE (70 \rightarrow 40 pC/N). Średnica jam w nieorientowanych foliach tych kompozytów wynosi średnio poniżej 5 μm , a po procesie orientacji długość tych wnek zwiększa się do ponad 20 μm .

Porównując kompozyty HDPE z i-PP można stwierdzić, że mniejsza ilość jam powietrza w układach na bazie HDPE jest przyczyną mniejszych wartości współczynnika d_{33} .

Wyjątkowo dobre właściwości piezoelektryczne wykazała też orientowana folia MDPE z 5% zawartością kulek szkla-

nych ($d_{33} \sim 100 \rightarrow 60$ pC/N przy wzroście naprężenia), ale w tej próbce nieorientowanej wartości d_{33} są co najmniej dwukrotnie mniejsze. Natomiast w kompozycie MDPE z 10% zawartością tego napelniacza występowało przebicie elektryczne.

Kompozyty MDPE z kulkami szklanymi wykazują gorsze właściwości mechaniczne (mniejsze wartości E : w próbkach nieorientowanych 278-421 MPa, w orientowanych 748-771 MPa), a także mniejszy (niż w kompozytach HDPE) stopień krystaliczności (ok. 44-54% i 64-67% odpowiednio w foliach nieorientowanych i orientowanych).

W orientowanej folii MDPE z 5% udziałem Sillikolloidu obserwowano tworzenie się wnek tylko wokół większych aglomeratów napelniacza. Mała ilość jam powietrza wpływa na mniejszą wartość współczynnika d_{33} w porównaniu z pozostałymi foliami kompozytowymi (~ 40 pC/N dla mniejszych naprężeń i ~ 20 pC/N dla naprężeń większych).

Wpływ typu PE (HDPE, MDPE) na właściwości kompozytów wyjaśniono

na podstawie badań spektroskopowych. Szczegółowa analiza widm FTIR w obszarze deformacyjnych drgań CH_2 i CH_3 wykazała nieco większy stopień rozgałęzienia MDPE niż HDPE, co jest również przyczyną różnego stopnia krystaliczności tych polimerów. Natomiast ani typ PE, ani proces orientacji nie ma istotnego wpływu na stabilność termiczną i fotochemiczną badanych kompozytów.

Stosując montmorylonit i kredę jako napełniacze nie otrzymano wartości d_{33} wystarczających do zastosowań praktycznych, mimo tworzenia się struktury komórkowej w matrycy polimerowej. Właściwości piezoelektryczne w próbkach z tymi modyfikatorami były nietrwałe, a często niepowtarzalne.

Wartość względnej przenikalności dielektrycznej ϵ tych układów wynosi od 1.84 do 2.8. Jest kilkakrotnie mniejsza od wartości ϵ dla folii PVDF (~12). Mała wartość ϵ jest korzystna przy zastosowaniu na czujniki piezoelektryczne, ponieważ zapewnia stałość parametrów elektrycznych w szerokim przedziale częstotliwości.

Wykazano, że próbki poliolefin polaryzowane za pomocą wyładowań koronowych również wykazują efekt piezoelektryczny. Ten sposób polaryzacji zależy od chropowatości powierzchni; im mniejsza chropowatość, tym lepsze właściwości piezoelektryczne. Koronowanie okazało się skuteczną metodą aktywacji jedynie fil-

mów poliolefin bez dodatków napełniaczy. Optymalne parametry modyfikacji metodą wyładowań koronowych: moc – 40W, prędkość przesuwu folii – 3–5 m/min.

Badania przebiegu prądów termostymulowanych (TSDC) wykazały, że orientowane folie kompozytowe HDPE i MDPE z 5% zawartością Sillikolloidu mogą pracować w sposób ciągły do temperatury około 90°C. Wysoka temperatura depolaryzacji T_m dla tych folii (> 110°C), jest związana z dużą ilością fazy krystalicznej w materiale. Nieco słabszą odporność wykazały kompozyty i-PP, wśród których najwyższą wartością T_m charakteryzowała się folia orientowana z 5% Sillikolloidu. Układ ten w sposób ciągły może pracować do temperatury 77°C. Orientacja folii powoduje zwiększenie rozmiarów jam powietrza, co również zwiększa wytrzymałość temperaturową elektretów. Świadczy to o silniejszym pułpkowaniu ładunków elektrycznych [3].

Spektroskopia ultradźwiękowa umożliwiła wyznaczenie częstotliwości rezonansowych wybranych kompozytów (nieorientowane – N i orientowane – O folie i-PP z 5 i 10 % zawartością Sillikolloidu) oraz obliczenie parametrów akustycznych (prędkość fali, współczynnik sprężystości po grubości folii i impedancja akustyczna (Tab. 1). Badane folie charakteryzują się dobrą sprężystością, a zatem mogą być stosowane na czujniki nacisku w szerokim zakresie naprężeń oraz małą wartością im-

pedancji akustycznej, co kwalifikuje je na elementy czujnikowe, np. do mikrofonów.

Podstawowym parametrem determinującym możliwość badań folii tą techniką jest jej grubość. Im mniejsza grubość folii, tym wyższe są jej częstotliwości rezonansowe i odpowiednio zwiększone wymagania odnośnie pasma przenoszenia stosowanych głowic ultradźwiękowych.

Badania folii za pomocą szerokopasmowej spektroskopii ultradźwiękowej pozwalają na szybką kontrolę procesu wytwarzania folii i ocenę ich przydatności na sensory.

Podsumowując należy stwierdzić, że właściwości piezoelektryczne kompozytów polimerowych zależą od natury chemicznej i ilości składników, oddziaływań międzycząsteczkowych i morfologii folii. Niejednorodności w postaci cząstek napełniacza glinokrzemianowego i struktura komórkowa umożliwia powstawanie piezoelektretów w poliolefinach. Optymalny skład kompozytu i uporządkowanie makrocząsteczek w foliach, uzyskiwanych w ściśle określonych warunkach przetwórczych, przyczynia się do bardzo dobrych właściwości piezoelektrycznych, nawet lepszych niż w poli (fluorku winylidenu), który stosowany w praktyce jako piezoelektryk stanowi odnośnik dla nowych materiałów. Jednocześnie otrzymane kompozyty charakteryzuje duży moduł Younga, dobra elastyczność, odporność termiczna i fotochemiczna oraz właściwości hydrofobowe. Chociaż orientowanie folii poprawia stopień krystaliczności, jednocześnie powiększające się wewnętrzne pory często pogarszają właściwości mechaniczne.

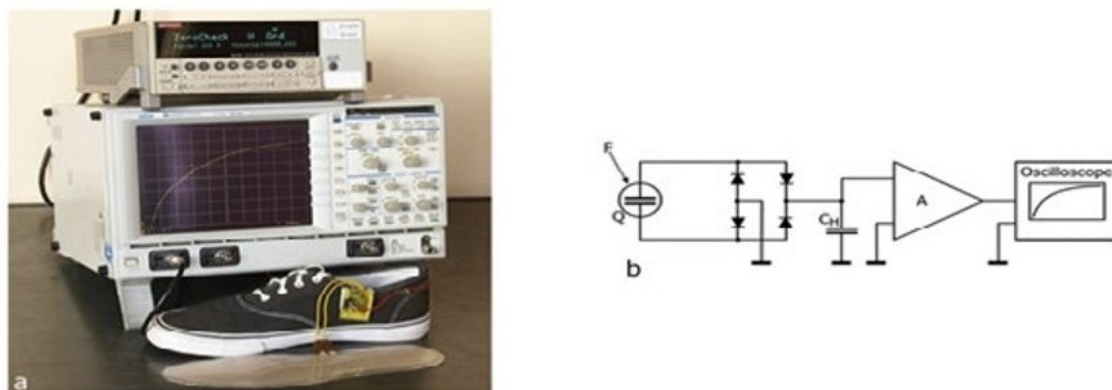
Wpływ na dyscyplinę

Przeprowadzone badania poszerzają wiedzę o piezoelektrycznych właściwościach kompozytów polimerowych na bazie poliolefin i napełniaczy mineralnych, w szczególności pozwalają ustalić niezbędne czynniki warunkujące uzyskiwanie piezoelektretów (zarówno strukturu-

Folia	ρ [kg/m ³]	d [μm]	v_l [km/s]	C ₃₃ [GPa]	Z _l [Mrayl]*
i-PP+5% Sillikolloidu – O	887 ± 13	25.0 ± 0.5	1.46 ± 0.41	1.90 ± 0.1	1.30 ± 0.1
i-PP+5% Sillikolloidu – N	970 ± 3	105.4 ± 1	1.98 ± 0.11	3.82 ± 0.2	1.92 ± 0.1
i-PP+10% Sillikolloidu – N	961 ± 4	113.0	2.12 ± 0.15	4.31 ± 0.2	2.03 ± 0.1
PVDF	1806 ± 8	105.0	1.79 ± 0.01	5.08 ± 0.1	3.24 ± 0.1

*rayl – jednostka impedancji akustycznej, kg/(m²s)

Tab. 1. Zestawienie parametrów akustycznych charakterystycznych dla spektroskopii ultradźwiękowej wytypowanych do badań próbek w porównaniu do folii PVDF, prędkość fali dźwiękowej – v_l , stała sprężystości przy ściskaniu – C_{33} , impedancja akustyczna folii – Z_l , gęstości folii – ρ , grubość folii – d , N – folia nieorientowana, O – folia orientowana



Rys. 3. a, b – Widok i schemat elektryczny zestawu pomiarowego sygnału elektrycznego i przetwornik elektro-mechaniczny w postaci wkładki do obuwia

ralne – stopień uporządkowania, budowa komórkowa, jak i warunki przetwórcze oraz sposób polaryzacji). Ponadto wykazano, że otrzymane kompozyty polimerowe charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, stabilnością termiczną i fotochemiczną, nie posiadają wad piezoelektrycznej ceramiki (kruchosc, trudności formowania) i z powodzeniem mogą stanowić alternatywę dla stosunkowo drogiego poli(fluorku winylidenu), stosowanego w praktyce. Badania pozwoliły wyselekcjonować układy, które z powodzeniem mogą być zastosowane do budowy czujników ruchu lub ciśnienia w przyrządach elektronicznych i medycznych, a także w personalnych urządzeniach do przetwarzania energii mechanicznej na impulsy elektryczne. Uzyskane wyniki mogą być inspiracją do dalszych badań w kierunku wdrożenia tych materiałów we współczesnych technologiach.

W ramach projektu, w oparciu o wytypowane najkorzystniejsze kompozycje polimerowe wykonano modele urządzeń, które mogą stanowić przykład zastosowania rozwiązań projektowych w przyszłości, a więc do pozyskiwania energii lub jako czujniki ruchu.

Przykładowy układ elektroniczny, przedstawiony na rys. 3, z elementem piezoelek-

trycznym opartym na nieorientowanej folii PP napełnionej 10% wag. Silikolloidu P87, umieszczonym w podeszwie buta zastosowano z dobrym skutkiem do pozyskiwania i gromadzenia energii w kondensatorze. Podobny układ z elementem piezo opartym na orientowanej folii PP napełnionej 5% wag. Silikolloidu P87 posłużył do budowy czujnika siły nacisku, zastosowanego m.in. do pomiaru pulsu [3].

Rozpowszechnianie wyników

W ciągu 4 lat prowadzenia projektu przygotowano 18 publikacji w wydawnictwach z listy filadelfijskiej, zaprezentowano plakaty i komunikaty na 9 zagranicznych konferencjach naukowych oraz uzyskano 3 patenty poszerzające istotnie wiedzę o dziedzinie tworzyw piezoelektrycznych. W zestawieniu literaturowym przedstawiono jedynie najbardziej znaczące publikacje w temacie tworzyw piezoelektrycznych.

Projekt był finansowany w ramach programu OPUS-9 nr 2015/17/B/ST8/03396, i realizowany w latach 2016–2020 przez Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników wspólnie z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika jako liderem i Łukasiewicz – Instytutem Mikroelektroniki i Fotoniki.

Literatura

1. Kaczmarek H., Chylińska M., Klimiec E., Królikowski B., Sionkowski G., and Machnik M., „Piezo-electrets from polypropylene composites doped with mineral fillers”, *Pure Appl. Chem.*, 2019, 91, 6, 967–982, DOI.org/10.1515/pac-2018-0702.
2. Kaczmarek H., Chylińska M., Królikowski B., Klimiec E., Bajera D., Kowalonek J.: “Influence of glass beads filler and orientation process on piezoelectric properties of PE composites”, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 2019, 30:21032-21047, DOI.org/10.1007/s10854-019-02473-9.
3. Klimiec E., Kaczmarek H., Królikowski B., Kołaczczynski G.: „Cellular polyolefin composites as piezoelectric materials. Properties and application”, *Polymers*, 2020, 12(11), 2698–2712, (DOI: 10.3390/polym12112698).
4. Klimiec E., Zachariasz P., Kaczmarek H., Królikowski B., Mackiewicz S.: “Elasticity investigation of thin cellular structure films for piezo electric sensors”, *Sensor Revue*, 2022, 42, 2, 204–213, (DOI: 10.1108/SR-07-2021-0220).