

mgr inż. Weronika Bulejak

(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)

Wydział Chemiczny/ Katedra Technologii Chemicznej

(Wydział/Katedra/Zakład)

Politechnika Warszawska

(Uczelnia)

Warszawa, dn. 01.12.2025

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Ferroelektryczne kompozyty ceramika-polimer do zastosowań elektronicznych: projektowanie, otrzymywanie i właściwości”

promotor: **prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran**

drugi promotor: **prof. dr hab. Sylwester Rzoska**

Rozprawa doktorska poświęcona jest opracowaniu, syntezie i charakterystyce kompozytów ceramiczno-polimerowych na bazie tytanianu barowo-strontowego $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ (BST) oraz specjalnie zaprojektowanych dyspersji polimerowych, przeznaczonych do zastosowań w technologiach mikrofalowych, elektronice elastycznej oraz nowoczesnych systemach komunikacji bezprzewodowej. Celem pracy było kompleksowe zbadanie trzech kluczowych obszarów determinujących właściwości kompozytów dielektrycznych: struktury i chemii fazy ceramicznej, budowy molekularnej matrycy polimerowej oraz techniki formowania, a następnie określenie zależności pomiędzy tymi obszarami a końcowymi parametrami użytkowymi materiałów. Uzyskane wyniki pozwoliły nie tylko lepiej zrozumieć mechanizmy odpowiedzialne za zachowanie kompozytów BST/polimer, ale także opracować praktyczne rozwiązania technologiczne umożliwiające ich wykorzystanie w przyszłych urządzeniach mikrofalowych, elastycznych układach elektronicznych oraz technologiach addytywnych.

W pierwszym etapie przeprowadzono syntezę proszków BST metodą reakcji w fazie stałej, analizując wpływ polimorficznej odmiany prekursora TiO_2 (anataz i rutil) oraz temperatury syntezy na właściwości finalnego materiału. Badania BET, XPS, SEM oraz pomiary dielektryczne pozwoliły szczegółowo zrekonstruować zależności pomiędzy strukturą prekursora, przebiegiem reakcji oraz morfologią proszków BST. Stwierdzono, że zastosowanie anatazu prowadzi do otrzymania proszków o większej powierzchni właściwej, wyższym udziale defektów powierzchniowych – w tym jonów Ti^{3+} – oraz obniżonej energii przerwy wzbronionej. Z kolei BST otrzymany z rutylu charakteryzował się mniejszą liczbą centrów defektowych, bardziej regularną morfologią ziaren oraz większą stabilnością odpowiedzi dielektrycznej. Zależności te okazały się kluczowe dla późniejszego kształtowania polaryzacji międzyfazowej oraz stabilności parametrów dielektrycznych w kompozytach.

Równolegle opracowano wodorocieńczalne dyspersje polimerowe, różniące się udziałem jednostek akrylanowych i metakrylanowych, obecnością grup aromatycznych lub rozgałęzionych grup alkilowych, a także temperaturą zeszklenia. Przeprowadzona analiza wykazała, że segmentowa ruchliwość łańcucha polimerowego stanowi jeden z najważniejszych czynników wpływających na intensywność relaksacji α i β , straty dielektryczne oraz poziom stabilności odpowiedzi w szerokim zakresie częstotliwości. Polimery o większej elastyczności segmentowej pozwalały na uzyskanie podwyższonej przenikalności kompozytów, jednak kosztem wyższych strat. Polimery usztywnione – zawierające jednostki aromatyczne lub tert-butyłowe – charakteryzowały się niższą polaryzowalnością, lecz zapewniały większą stabilność temperaturową i częstotliwościową oraz niższe straty dielektryczne. Po raz pierwszy wykazano, że wpływ chemii polimeru na właściwości kompozytu jest równie istotny, co

modyfikacje parametrów syntezy fazy ceramicznej, co istotnie podkreśla znaczenie projektowania matrycy polimerowej w inżynierii nowych materiałów dielektrycznych.

Kolejna część badań dotyczyła przygotowania kompozytów BST/polimer przeznaczonych do trzech odmiennych technik formowania. Pierwszą z nich był klasyczny *tape casting*, umożliwiający otrzymanie cienkich i jednorodnych folii. Drugą – *photo-tape casting*, oparty na fotopolimeryzacji, w którym szczególną uwagę poświęcono kinetyce sieciowania oraz skurczowi fotopolimeryzacyjnemu. Trzecia technika – osadzanie topionego materiału (FDM) – wymagała opracowania procesu wytwarzania kompozytowego filamentu. Osiągnięcie stabilnego składu umożliwiającego przetwórstwo FDM stanowiło jedno z kluczowych osiągnięć rozprawy: filament BST/polimer cechował się powtarzalną reologią, dobrą wytrzymałością mechaniczną i stabilnością strukturalną, co pozwoliło na druk 3D elementów o skomplikowanej geometrii. Opracowanie takiego materiału jest niezwykle rzadko opisywane w literaturze i otwiera nowe możliwości projektowania komponentów dielektrycznych w technologiach addytywnych.

Otrzymane kompozyty poddano szerokiej analizie, obejmującej pomiary gęstości, porowatości, obserwacje SEM oraz szczegółowe analizy właściwości dielektrycznych. Stwierdzono, że stopień zwilżenia cząstek BST przez polimer oraz jednorodność rozmieszczenia fazy ceramicznej zależą przede wszystkim od chemii polimeru. Polimery zawierające grupy aromatyczne i tert-butyłowe tworzyły wokół ziaren BST bardziej zwarty i jednorodny układ, co skutkowało niższą porowatością oraz stabilniejszą odpowiedzią dielektryczną. Z kolei w kompozytach formowanych techniką *photo-tape casting* zaobserwowano występowanie pęknięć międzyfazowych wynikających ze skurczu fotopolimeryzacyjnego, co jednoznacznie wskazuje na konieczność dalszej optymalizacji zarówno składu spoiwa, jak i warunków procesu utwardzania.

Badania dielektryczne kompozytów wykazały istnienie złożonego sprzężenia pomiędzy strukturą fazy ceramicznej, polaryzowalnością i segmentową ruchliwością matrycy polimerowej a mikrostrukturą wynikającą z wybranej metody formowania. Kompozyty oparte na polimerach o niskiej polaryzowalności charakteryzowały się najlepszą stabilnością temperaturową i częstotliwościową, natomiast kompozyty wykorzystujące polimery bardziej elastyczne wykazywały wyższą przenikalność dielektryczną, lecz także większe straty. Otrzymane wyniki potwierdziły, że uzyskanie kompozytów o zoptymalizowanych parametrach wymaga jednoczesnej i świadomej kontroli cech fazy ceramicznej, właściwości polimeru oraz parametrów technologicznych.

Zwieńczeniem rozprawy było opracowanie trzech różniących się zarówno zasadą działania, jak i zakresem zastosowań metod formowania: *tape casting*, *photo-tape casting* dla struktur fotoutwardzalnych oraz technologii FDM umożliwiającej przyrostowe wytwarzanie trójwymiarowych elementów. Osiągnięcia te pozwalają na dostosowanie kompozytów BST/polimer do potrzeb różnorodnych aplikacji – od lekkich i elastycznych dielektryków, przez fotoutwardzalne struktury o precyzyjnie kontrolowanej geometrii, aż po elementy 3D przeznaczone do urządzeń mikrofalowych i systemów antenowych.

Podsumowując, przeprowadzone badania potwierdziły, że właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych są efektem złożonych interakcji pomiędzy strukturą fazy ceramicznej, budową chemiczną matrycy polimerowej oraz metodą formowania. Zaprezentowane podejście badawcze – obejmujące jednoczesną kontrolę syntezy proszków, projektowania polimerów i technologii wytwórczych – stanowi kompletny model projektowania materiałów BST/polimer o kontrolowanej przenikalności, niskich stratach i wysokiej stabilności. Opracowane materiały spełniają wymagania nowoczesnych technologii wysokoczęstotliwościowych, a wyniki rozprawy tworzą solidne podstawy do dalszych prac nad kompozytami o jeszcze lepszych parametrach dielektrycznych oraz poszerzonej funkcjonalności stosowanej w elektronice, telekomunikacji i technologiach addytywnych.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-polimer, tytanian barowo-strontowy, formowanie z układów koloidalnych, odlewanie folii, druk 3D