

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Rozprawa doktorska

Dyscyplina naukowa – inżynieria chemiczna
Dziedzina nauk – nauki inżyniersko-techniczne

mgr inż.

Weronika Bulejak

Ferroelektryczne kompozyty ceramika-polimer do zastosowań
elektronicznych: projektowanie, otrzymywanie i właściwości

Promotorzy

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

prof. dr hab. **Sylwester Rzoska**

PODZIĘKOWANIA

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność wszystkim osobom, które wspierały mnie w trakcie przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej:

Panu Profesorowi Mikołajowi Szafranowi za liczne inspirujące dyskusje, motywację do rozwoju nie tylko naukowego, ale także osobistego, za nieustającą wiarę w moje możliwości, słowa otuchy, które pomagały mi pokonywać wszelkie trudności, a także za to, że zawsze chętnie dzielił się Pan Profesor ze mną swoją wiedzą i doświadczeniem.

Panu Profesorowi Sylwestrowi Rzosce za nieocenione wsparcie merytoryczne, wszelkie wskazówki i cenne dyskusje, które znacząco przyczyniły się do powstania tej pracy, a także za życzliwość i wyrozumiałość.

Pani Profesor Paulinie Wיעięńskiej za ogromną pomoc i słowa wsparcia, które wielokrotnie motywowały mnie do działania, a także za wiele cennych wskazówek, które pomagały mi doskonalić mój warsztat naukowca.

Panu dr inż. Piotrowi Wיעięskiemu za pomoc w przeprowadzeniu obserwacji przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej na potrzeby niniejszej rozprawy oraz za cenne rady i krytyczne uwagi, które motywowały mnie do spojrzenia na problemy badawcze z nowej perspektywy.

Asi Tańskiej za to, że mogłyśmy wspólnie przejść drogę doktoratu, mierząc się z wyzwaniem ramię w ramię, wspierając i motywując się nawzajem. Dziękuję również za przyjaźń, która dodawała mi siły w trudnych momentach.

Michałowi Kukielskiemu za wprowadzenie mnie w świat ceramiki oraz za pomoc i wsparcie.

Członkom Zespołu Materiałów Ceramicznych i Kompozytowych: Pawłowi, Radkowi, Ani, Leszkowi, Monice, Blance, Oli i Zosi za możliwość pracy w przyjaznej atmosferze, a także całą okazaną pomoc i życzliwość.

Pani mgr inż. Ewie Bobryk i dr inż. Emilii Pawlikowskiej za liczne cenne dyskusje i wskazówki udzielone mi podczas realizacji badań do niniejszej rozprawy.

Członkom Zespołu X-PressMatter Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk: Joannie Łoś, Szymonowi Starzonkowi i Aleksandrowi Szpakiewicz-Szatanowi za pomoc w wykonaniu analiz metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

Profesorowi Yevhen'owi Yashchyshyn'owi i dr inż. Konradowi Godziszewskiemu za pomoc w wykonaniu pomiarów rekonfiguracji folii kompozytowych, a także za możliwość zbadania potencjału aplikacyjnego opracowanych przeze mnie materiałów.

Pracownikom Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego: Profesorowi Dariuszowi Kajewskiemu, Profesorowi Krystianowi Rolederowi oraz dr hab. Jerzemu Kubackiemu za pomoc w wykonaniu badań metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz charakterystyki dielektrycznej wytworzonych przeze mnie materiałów.

Dr inż. Aleksandrze Świdorskiej, Profesorowi Pawłowi Parzuchowskiemu oraz Profesorowi Gabrielowi Rokickiemu za pomoc w realizacji badań dotyczących syntezy i charakterystyki polimerów.

Profesorowi Tomaszowi Gołofitowi za pomoc w przeprowadzeniu analizy termicznej otrzymanych przeze mnie materiałów.

Profesorowi Feng Gao wraz z Zespołem, szczególnie Shuhang Liu i Mingyu Peng za ogromną pomoc podczas mojego stażu badawczego w Northwestern Polytechnical University w Xi'an.

Moim Studentkom Milanie i Kasi za zaangażowanie i entuzjazm do badań oraz za cały wspólnie spędzony czas w laboratorium.

Pracownikom i Doktorantom Katedry Technologii Chemicznej za okazane mi wsparcie, życzliwość i przyjazną atmosferę pracy.

Rodzinie, szczególnie Rodzicom i Bratu, a także moim Przyjaciółom za bezwarunkowe wsparcie i nieustającą wiarę we mnie, które motywowały mnie do działania i podnosiły na duchu.

STRESZCZENIE

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 osnowy 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 rutilu 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 wodorozcieńczalne 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 osnowy 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 osnowy 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 osnowy 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

ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on the development, synthesis, and characterization of ceramic-polymer composites based on barium-strontium titanate $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ (BST) and specially designed water-borne polymer dispersions intended for use in microwave technologies, flexible electronics, and modern wireless communication systems. The primary objective of the work was to thoroughly investigate three key areas that determine the performance of dielectric composites: the structure and chemistry of the ceramic phase, the molecular architecture of the polymer matrix, and the processing technique. The relationships between these factors and the final functional properties of BST/polymer composites were then identified. The results provide new insight into the mechanisms governing composite behaviour and offer practical technological solutions enabling their use in future microwave devices, flexible electronic components, and additive manufacturing technologies.

The first stage involved the synthesis of BST powders via a solid-state reaction, with a focus on analysing how the polymorphic form of TiO_2 precursor (anatase or rutile) and the synthesis temperature influence the properties of the resulting ceramic phase. BET, XPS, SEM, and dielectric measurements enabled a detailed reconstruction of the links between precursor structure, reaction course, and microstructural features of the BST powders. It was found that synthesis from anatase leads to powders with a larger specific surface area, a higher density of surface defects – including Ti^{3+} centres – and a reduced band gap. Conversely, BST obtained from rutile exhibited fewer defect centres, more regular grain morphology, and improved

dielectric stability. These relationships proved crucial for shaping interfacial polarization and dielectric stability in the later-prepared composites.

In parallel, a series of water-thinnable polymer dispersions was developed, differing in acrylate and methacrylate content, the presence of aromatic or branched alkyl groups, and glass-transition temperature. The analysis showed that the segmental mobility of the polymer chains is one of the most significant factors influencing the intensity of α and β dielectric relaxations, dielectric losses, and the stability of the dielectric response over a wide frequency range. Polymers with higher segmental flexibility enabled composites with increased permittivity, although at the expense of higher dielectric losses. Rigid polymers – containing aromatic or tert-butyl groups – displayed lower polarizability but offered enhanced thermal and frequency stability, along with reduced losses. Crucially, it was shown that the impact of polymer chemistry on composite performance is comparable to the influence of BST synthesis parameters, demonstrating the essential role of polymer-matrix design in the engineering of advanced dielectric materials.

In the next phase, composite dispersions were prepared for three distinct forming techniques. The first was classical tape casting, enabling the fabrication of thin and homogeneous films. The second was photo-tape casting, a photopolymerization-based approach in which particular attention was paid to curing kinetics and polymerization shrinkage. The third technique – fused deposition modeling (FDM) – required the development of a process for producing a composite filament. Achieving a stable BST/polymer filament with reproducible rheology, sufficient mechanical strength, and structural stability was one of the major technological accomplishments of this work, enabling 3D printing of components with complex geometries. Very few studies describe BST-based composite filaments for FDM, and the results presented here open new opportunities for designing dielectric elements for additive manufacturing.

The fabricated composites were subjected to an extensive microstructural analysis, including density and porosity measurements, SEM observations, and detailed dielectric investigations. It was demonstrated that the wetting of BST grains by the polymer matrix and the uniformity of ceramic distribution depend strongly on polymer chemistry. Polymers containing aromatic and tert-butyl groups formed more compact and homogeneous structures around BST particles, resulting in reduced porosity and enhanced dielectric stability. In composites processed by the photo-tape casting method, interfacial cracking caused by

polymerization shrinkage was observed, highlighting the need for further optimization of monomer composition and curing parameters.

Dielectric studies revealed a complex interplay between the structure of the ceramic phase, the polarizability and segmental mobility of the polymer matrix, and the microstructure resulting from the chosen processing method. Composites based on low-polarizability polymers exhibited the highest temperature and frequency stability, whereas those incorporating more flexible polymers showed increased permittivity but also higher losses. These findings confirm that achieving optimized dielectric performance requires coordinated and simultaneous control over the ceramic phase, polymer architecture, and processing conditions.

The final achievement of the dissertation was the development of three distinct forming techniques – tape casting for thin films, photo-tape casting for photopolymerizable structures, and FDM enabling additive manufacturing of three-dimensional components. This versatility allows BST/polymer composites to be tailored to a wide range of applications, from lightweight and flexible dielectrics, through UV-cured structures with precisely defined geometry, to 3D-printed components for microwave devices and antenna systems.

In summary, the research confirms that the properties of ceramic–polymer composites arise from the intricate interactions between the ceramic phase structure, the chemical characteristics of the polymer matrix, and the chosen forming technique. The comprehensive design strategy – integrating powder synthesis, polymer development, and processing optimization – provides a complete model for engineering BST/polymer composites with controlled permittivity, low dielectric losses, and high stability. The materials developed in this work meet the requirements of modern high-frequency technologies, and the results form a strong foundation for further advancements toward composites with improved dielectric performance and expanded functionality for electronic, telecommunication, and additive-manufacturing applications.

Keywords: ceramic-polymer composites, barium strontium titanate, colloidal processing, tape casting, 3D printing

SPIS TREŚCI

PODZIĘKOWANIA	3
STRESZCZENIE	7
ABSTRACT	11
1. WPROWADZENIE	19
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	21
2.1. TYTANIAN BAROWO-STRONTOWY	21
2.1.1. Właściwości fizykochemiczne tytanianu barowo-strontowego.....	21
2.1.2. Metody syntezy tytanianu barowo-strontowego	27
2.2. POLIMERY WYKORZYSTYWANE DO ZASTOSOWAŃ ELEKTRONICZNYCH ..	32
2.2.1. Poli(flourek winylidenu).....	33
2.2.2. Poliakrylany	36
2.2.3. Poliuretany	40
2.3. KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER	43
2.3.1. Właściwości i zastosowania kompozytów ceramika-polimer	43
2.3.2. Środki preadhezyjne.....	44
2.3.3. Zalety i ograniczenia dotychczas stosowanych materiałów	46
2.4. METODY FORMOWANIA MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH	48
2.4.1. Klasyfikacja metod formowania kompozytów.....	48
2.4.2. Metoda odlewania folii	49
2.4.3. Metoda osadzania topionego materiału	50
2.5. FOTOPOLIMERYZACJA MAS LEJNYCH	53
2.5.1. Fotopolimeryzacja mechanizmem rodnikowym.....	53
2.5.2. Fotopolimeryzacja mechanizmem kationowym.....	55
2.6. PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ	58
3. TEZA I CEL PRACY.....	61
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	62
4.1. MATERIAŁY STOSOWANE W BADANIACH	62

4.1.1.	Materiały wykorzystane do syntezy tytanianu barowo-strontowego	62
4.1.2.	Materiały wykorzystane do syntezy wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych	63
4.1.3.	Dodatki wykorzystane w procesach formowania kompozytów	65
4.2.	METODYKA BADAŃ	69
4.2.1.	Analiza termiczna substratów i mieszanin reakcyjnych.....	69
4.2.2.	Synteza tytanianu barowo-strontowego.....	70
4.2.3.	Charakterystyka zsyntezowanych proszków.....	71
4.2.4.	Synteza wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych	72
4.2.5.	Charakterystyka otrzymanych dyspersji polimerowych.....	74
4.2.6.	Charakterystyka polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji	75
4.2.7.	Przygotowanie dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów.....	76
4.2.8.	Przygotowanie filamentu przeznaczonego do formowania kompozytów	77
4.2.9.	Charakterystyka dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów	77
4.2.10.	Formowanie kompozytów BST/polimer metodą tape casting i photo-tape casting.....	78
4.2.11.	Formowanie kompozytów BST/polimer metodą FDM.....	78
4.2.12.	Charakterystyka otrzymanych kompozytów	78
4.3.	WYNIKI I DYSKUSJA.....	82
4.3.1.	Analiza termiczna substratów i mieszanin reakcyjnych.....	82
4.3.2.	Charakterystyka otrzymanych proszków BST.....	85
4.3.3.	Charakterystyka otrzymanych dyspersji polimerowych.....	108
4.3.4.	Charakterystyka polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji	120
4.3.5.	Charakterystyka dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów ..	122
4.3.6.	Charakterystyka materiałów kompozytowych otrzymanych metodami tape casting i photo-tape casting.....	127
4.3.7.	Charakterystyka materiałów kompozytowych otrzymanych metodą FDM ..	143
5.	PODSUMOWANIE.....	160
6.	WNIOSKI	164

7. BIBLIOGRAFIA.....	166
WYKAZ SKRÓTÓW	184
WYKAZ SYMBOLI.....	186

1. WPROWADZENIE

Materiały ceramiczne od wieków stanowią fundament rozwoju cywilizacji, a ich znaczenie wciąż rośnie wraz z postępem technologicznym. Współczesny przemysł wymaga materiałów o właściwościach przewyższających te, które były dotychczas stosowane, zarówno pod kątem elektrycznym, mechanicznym, jak i optycznym. W szczególności sektor elektroniki mikrofalowej i telekomunikacji bezprzewodowej stawia wysokie wymagania dotyczące miniaturyzacji urządzeń, zwiększenia przepustowości kanałów komunikacyjnych oraz pracy w coraz wyższych zakresach częstotliwości, sięgających pasm terahercowych (THz). Spełnienie tych wymagań jest możliwe dzięki opracowywaniu nowych materiałów oraz technologii ich wytwarzania, w tym zaawansowanych kompozytów ceramiczno-polimerowych.

Do materiałów o kluczowym znaczeniu w elektronice mikrofalowej należy tytanian barowo-strontowy (BST), który zalicza się do grupy ferroelektryków. Materiały ferroelektryczne charakteryzują się spontaniczną polaryzacją elektryczną w określonym zakresie temperatur, której kierunek można zmieniać przy użyciu zewnętrznego pola elektrycznego. BST wyróżnia się wysoką wartością stałej dielektrycznej, niskimi stratami dielektrycznymi, stabilnością termiczną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Dzięki tym właściwościom materiał ten znalazł szerokie zastosowanie w urządzeniach mikrofalowych, systemach radarowych czy w telekomunikacji satelitarnej.

Jednakże czysty BST posiada ograniczenia w zastosowaniach wysokoczęstotliwościowych. W zakresie częstotliwości terahercowych i sub-terahercowych wykazuje on wysoką względną przenikalność elektryczną, a uzyskanie wysokiej przestrajalności wymaga stosowania dużego

natężenia pola elektrycznego. W praktyce ogranicza to jego użyteczność w miniaturowych przestrzajalnych układach mikrofalowych, w których istotne jest jednoczesne zachowanie niskich strat dielektrycznych i elastyczności materiału.

Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie kompozytów ceramiczno-polimerowych, w których ferroelektryczny proszek ceramiczny łączy się z polimerowym spoiwem. Takie kompozyty charakteryzują się synergicznym zestawem właściwości – wysoką elastycznością, odpornością na wibracje, niższą wartością przenikalności elektrycznej, przy zachowaniu zdolności sterowania stałą dielektryczną i niskich strat dielektrycznych. Polimery w kompozytach pełnią również dodatkowe funkcje: umożliwiają nadanie materiałowi pożądanego kształtu, pozwalają formować materiały kompozytowe w niższych temperaturach niż w przypadku otrzymywania spieków ceramicznych, a także wpływają na właściwości chemiczne i termiczne otrzymanego materiału.

Cienkie folie ceramiczno-polimerowe na bazie BST najczęściej wytwarzane są metodą *tape casting*, która pozwala na produkcję jednolitych warstw o kontrolowanej grubości. Istotnym etapem tej metody jest suszenie rozpuszczalnika, które determinuje jakość i jednorodność folii. Zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalnika może prowadzić do powstawania pustych przestrzeni i pęknięć w strukturze materiału. Aby zminimalizować te problemy, coraz częściej stosuje się fotoutwardzalne masy ceramiczno-polimerowe, które utwardzają się w procesie fotopolimeryzacji. Fotopolimeryzacja została zaadaptowana w wielu technikach formowania ceramiki, takich jak stereolitografia (SLA) czy cyfrowe przetwarzanie światła (DLP). Połączenie klasycznej metody formowania - *tape casting* - z fotopolimeryzacją pozwala uzyskać folie o wysokiej jednorodności strukturalnej, minimalnym skurczu i skróconym czasie produkcji.

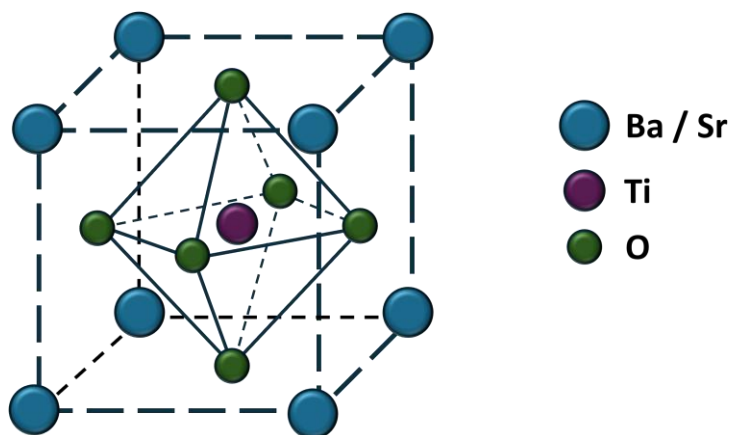
Otrzymywane w ten sposób kompozyty ceramiczno-polimerowe charakteryzują się stabilnością termiczną, trwałością, elastycznością, odpornością na wibracje oraz możliwością pracy w szerokim spektrum elektromagnetycznym. Dzięki tym właściwościom mają potencjał zastosowań w telekomunikacji satelitarnej, systemach radarowych, analizie materiałów i kontroli jakości. Wyzwania współczesnej elektroniki, takie jak miniaturyzacja urządzeń, zwiększenie przepustowości kanałów komunikacji i praca w wyższych zakresach częstotliwości, wymagają opracowania nowych materiałów ferroelektrycznych oraz technologii ich wytwarzania.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. TYTANIAN BAROWO-STRONTOWY

2.1.1. Właściwości fizykochemiczne tytanianu barowo-strontowego

Tytanian barowo-strontowy (BST) powstaje poprzez domieszkowanie tytanianu baru jonami strontu i posiada on strukturę perowskitu (ABO_3) przedstawioną na **Rysunku 1**. Tytanian baru (BT) jest jednym z najpopularniejszych dielektrycznych materiałów ceramicznych wykorzystywanych w elektrotechnice.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie struktury perowskitu (ABO_3) tytanianu barowo-strontowego.

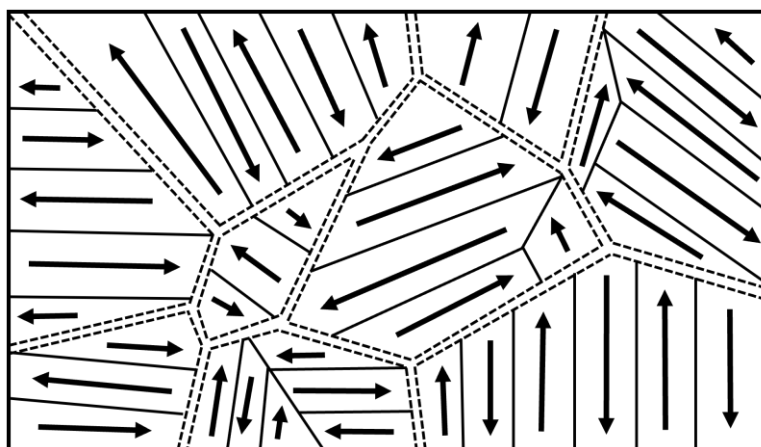
$BaTiO_3$ należy do ferroelektryków, czyli grupy materiałów, które w pewnym zakresie temperatur (poniżej temperatury Curie) wykazują spontaniczną polaryzację elektryczną, której kierunek może być sterowany poprzez przyłożenie odpowiedniego zewnętrznego pola elektrycznego. Każdy ferroelektryk należy jednocześnie do grupy piezoelektryków

i piroelektryków. Kryształy materiałów ferroelektrycznych nie posiadają środka symetrii, a ich polaryzacja spontaniczna zanika po przekroczeniu pewnej charakterystycznej dla nich temperatury nazywanej temperaturą Curie (T_c). W przypadku, gdy podczas chłodzenia materiał przechodzi przez kilka następujących po sobie przemian fazowych, temperaturą Curie nazywa się temperaturę pierwszej przemiany. W pobliżu temperatury T_c następuje gwałtowny wzrost, a po jej przekroczeniu gwałtowny spadek polaryzacji. Przekłada się to na możliwe do zaobserwowania zmiany wielu wielkości fizycznych, takich jak np. przenikalność elektryczna, przewodnictwo cieplne, rozszerzalność cieplna czy ciepło właściwe. Zmianie ulegają także rozmiary komórki elementarnej. Powyżej T_c materiał znajduje się w fazie paraelektrycznej, w której nie występuje polaryzacja spontaniczna. W tym zakresie temperatur przenikalność elektryczną opisuje się prawem Curie-Weissa, obowiązującym dla fazy paraelektrycznej powyżej temperatury krytycznej T_c (będącej w tym ujęciu przybliżeniem średniopolowym):

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

gdzie: C oznacza stałą Curie-Weissa, a T temperaturę materiału [1].

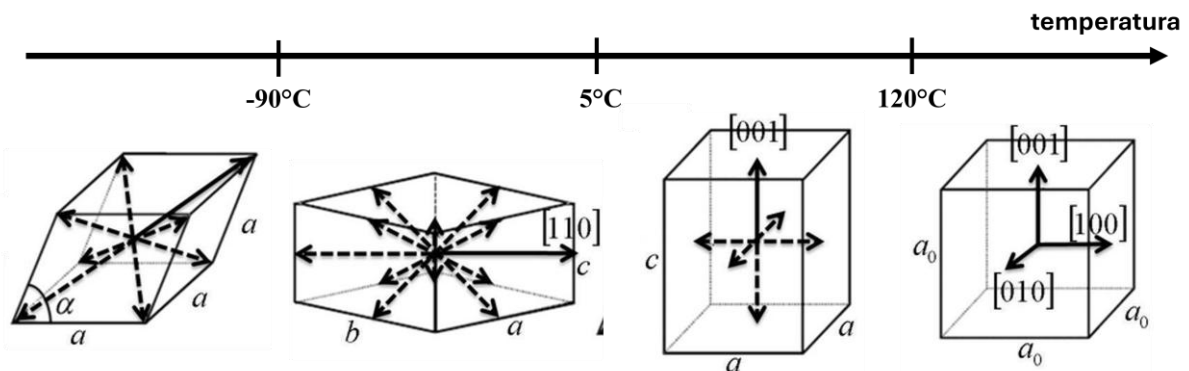
Ferroelektryczne materiały ceramiczne w fazie ferroelektrycznej ($T < T_c$) charakteryzują się złożoną mikrostrukturą (**Rysunek 2.**), zbudowaną z domen ferroelektrycznych, ścian domenowych, ziaren oraz granic międzyziarnowych. Domena ferroelektryczna jest to jednorodny obszar makroskopowy. Polaryzacja spontaniczna ma w objętości całej domeny taki sam kierunek. Domeny, które różnią się od siebie wektorem polaryzacji są oddzielone od siebie ścianami domenowymi. Ściany rozdzielające poszczególne domeny mają grubość o rozmiarze kilku komórek elementarnych [2].



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury ferroelektryka w fazie ferroelektrycznej.

Podczas procesu chłodzenia tytanianu baru można zaobserwować trzy strukturalne przemiany fazowe pierwszego rodzaju zilustrowane na **Rysunku 3**:

- przemiana fazy regularnej ($Pm\bar{3}m$) w fazę tetragonalną ($P4mm$) zachodząca w temperaturze 120°C ;
- przemiana fazy tetragonalnej w fazę ortorombową ($Amm2$) zachodząca w temperaturze 5°C ;
- przemiana fazy ortorombowej w fazę romboedryczną ($R\bar{3}m$) zachodząca w temperaturze -90°C .

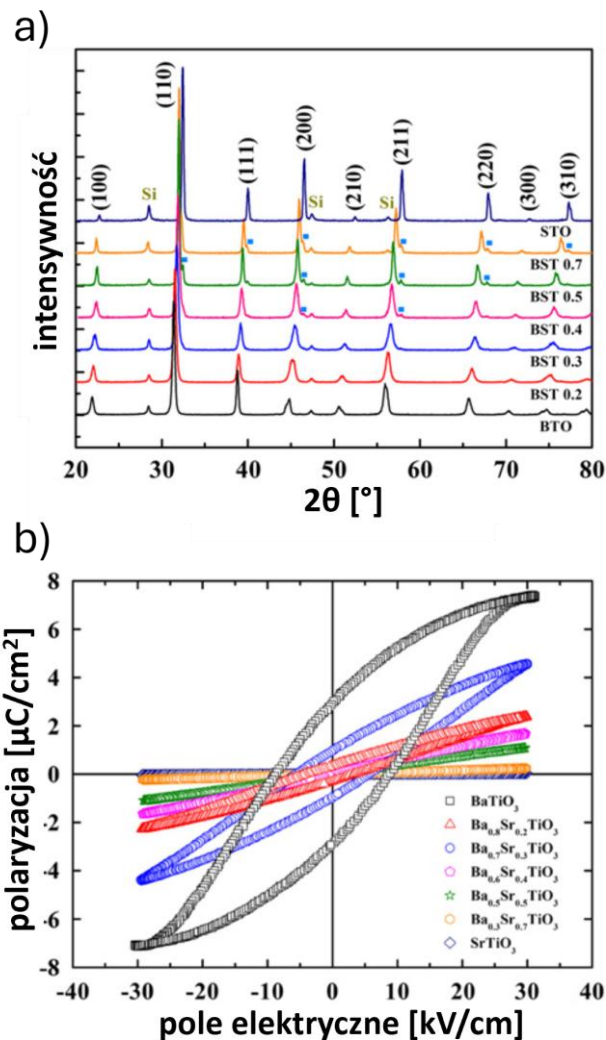


Rysunek 3. Temperaturowe przemiany fazowe tytanianu baru.

Temperatura pierwszej przemiany (120°C) jest temperaturą Curie tego materiału. Oznacza to, że wykazuje on najlepsze właściwości dielektryczne, w tym najwyższą przenikalność dielektryczną w temperaturze nieco poniżej 120°C . W temperaturze pokojowej natomiast, czyli temperaturze, w której pracuje większość urządzeń elektronicznych, jego przenikalność dielektryczna jest znacznie niższa. Właściwościami tytanianu baru można sterować poprzez odpowiednie podstawianie w miejsce jonów Ba^{2+} lub Ti^{4+} jonów o podobnych promieniach jonowych. Umożliwia to wytworzenie materiału o ściśle określonych właściwościach, dobranych do konkretnego zastosowania, co powoduje rozszerzenie jego możliwości aplikacyjnych [3].

Przykładowo zmianę właściwości materiału można uzyskać poprzez częściowe zastąpienie w podsieci A, kationu baru kationem strontu. Układ $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ charakteryzuje się nieograniczoną wzajemną rozpuszczalnością, co pozwala na otrzymywanie tytanianów o różnej stechiometrii. Jony te mają taką samą konfigurację walencyjną powłoki elektronowej, różnią się natomiast promieniem jonowym ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 13,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 11,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}$). Podstawienie kationu o mniejszym promieniu jonowym powoduje obniżenie wartości

średniego parametru komórki elementarnej. Zaobserwowano również, że domieszka jonów strontu powoduje rozmycie przemian fazowych materiału, a także zwiększenie gęstości akumulowanej energii [2]. Wraz ze wzrostem zawartości strontu następuje obniżenie temperatury Curie. Temperatura Curie tytanianu barowo-strontowego o stechiometrii $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (BST 35) wynosi 19°C . Dla $\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$ (BST 40) o większej zawartości strontu, T_c jest równa $1,4^\circ\text{C}$, natomiast dla $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$ (BST 50) przyjmuje ona wartość -59°C . Poprzez dobór odpowiedniej stechiometrii w $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ można bezpośrednio wpływać na właściwości otrzymywanego materiału co pozwala na dostosowanie go do danego zastosowania [4–9]. Zależność opisanych właściwości BST od stechiometrii przedstawiono na Rysunkach 4 i 5.



Rysunek 4. (a) Dyfraktogramy dla $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, (b) pętle histerezy polaryzacji dla $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [10].

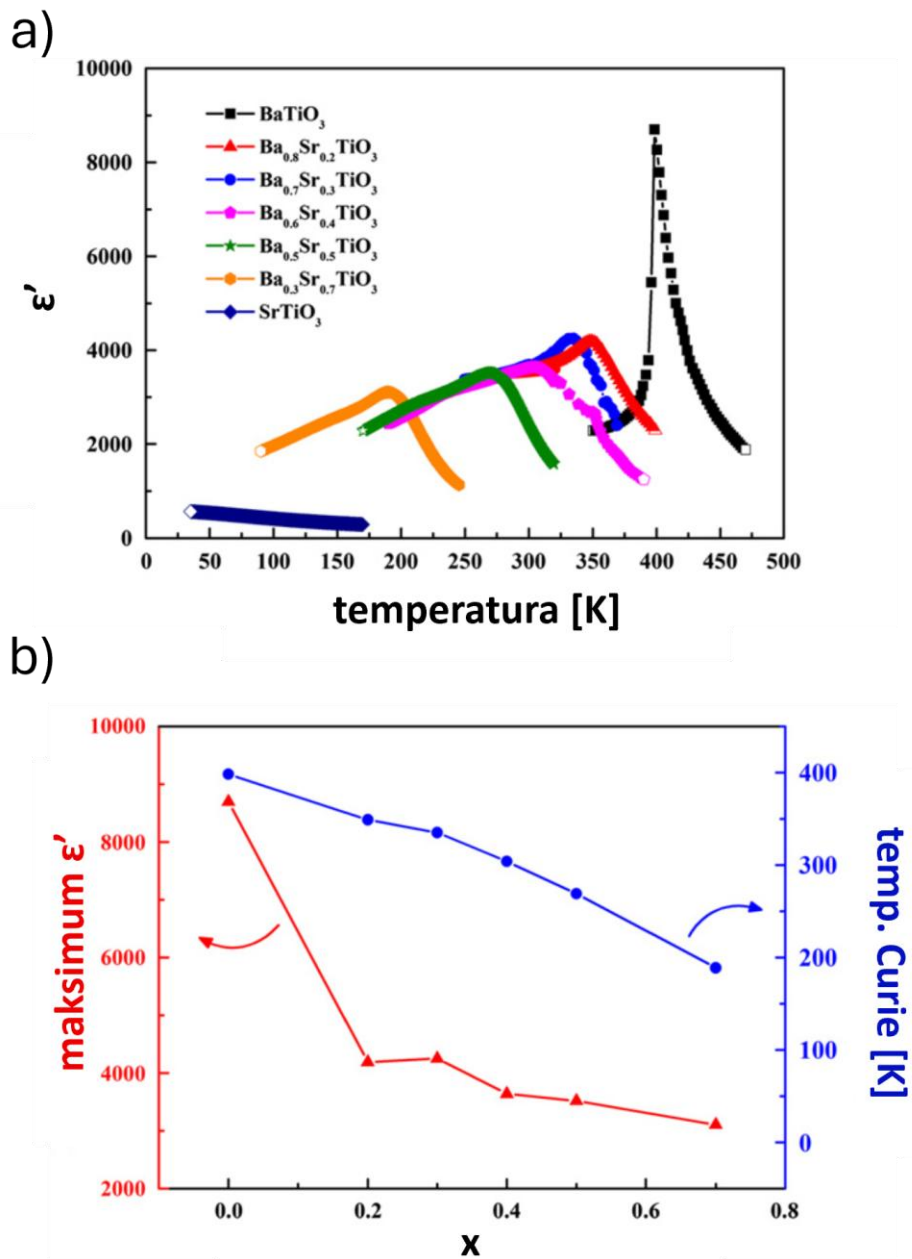
Na **Rysunku 4a** przedstawiono dyfraktogramy dla szeregu tytanianów barowo-strontowych o różnej stechiometrii $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Wszystkie próbki wykazują obecność jednofazowej struktury perowskitu, bez dodatkowych faz wtórnych, co potwierdza pełną rozpuszczalność wzajemną jonów Ba i Sr w badanym zakresie stechiometrii. Widoczna jest systematyczna zmiana położenia refleksów wraz ze wzrostem zawartości strontu piki przesuwają się w kierunku większych wartości kąta 2θ . Zjawisko to wynika ze zmniejszenia średniego parametru sieciowego, co jest konsekwencją podstawienia większych jonów Ba^{2+} ($r = 134$ pm) przez mniejsze jony Sr^{2+} ($r = 112$ pm). Otrzymane wyniki są zgodne z regułą Vegarda i potwierdzają możliwość kontrolowanego dostrajania parametrów strukturalnych poprzez zmianę stechiometrii.

Na **Rysunku 4b** zaprezentowano pętle histerezy polaryzacji (P–E) dla badanych materiałów $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Czysty $BaTiO_3$ w fazie ferroelektrycznej charakteryzuje się dobrze wykształconą, szeroką pętlą histerezy z dużą polaryzacją remanentną, co jest typowe dla klasycznego ferroelektryka. Wraz ze wzrostem udziału Sr w strukturze, pętle stają się coraz węższe, co wskazuje na zmniejszenie polaryzacji remanentnej oraz podatności dielektrycznej. Dla wysokich wartości x zachowanie materiału zbliża się do paraelektrycznego, z niemal liniową zależnością polaryzacji od pola elektrycznego. Wyniki te dowodzą, że zastąpienie Ba przez Sr prowadzi do osłabienia własności ferroelektrycznych i zwiększenia liniowości odpowiedzi dielektrycznej, co ma istotne znaczenie aplikacyjne np. w elementach pamięciowych czy kondensatorach o regulowanej przenikalności.

Na **Rysunku 5a** przedstawiono zależność przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury dla badanych materiałów. Dla czystego $BaTiO_3$ obserwuje się ostre maksimum w okolicach 400 K, odpowiadające temperaturze przemiany fazowej ferroelektrycznej w paraelektryczną. Wraz ze wzrostem udziału Sr, maksimum to przesuwa się w stronę niższych temperatur, a jego intensywność maleje.

Na **Rysunku 5b** zestawiono wartości maksymalnej przenikalności dielektrycznej (ϵ'_{max}) oraz temperatury Curie w funkcji zawartości Sr. Widoczny jest jednoznaczny trend spadku zarówno ϵ'_{max} , jak i temperatury Curie wraz ze wzrostem zawartości Sr, przy czym największa zmiana zachodzi już dla niewielkich podstawień ($x < 0,2$). Potwierdza to możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości dielektrycznych i ferroelektrycznych poprzez dobór odpowiedniej stechiometrii w układzie $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Z praktycznego punktu widzenia umożliwia to projektowanie materiałów o określonej temperaturze pracy i kontrolowanej

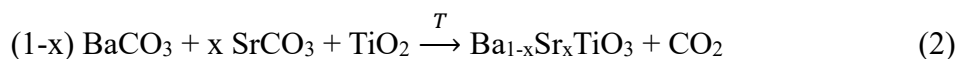
stabilności dielektrycznej, co jest kluczowe dla zastosowań w elektronice wysokiej częstotliwości, mikrofalowej oraz w elementach pamięciowych.



Rysunek 5. (a) zależność temperaturowa rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') przy częstotliwości $f = 30$ Hz dla $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, (b) maksymalna przenikalność dielektryczna (ϵ'') i temperatura Curie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [10].

2.1.2. Metody syntezy tytanianu barowo-strontowego

Jedną z najczęściej stosowanych metod syntezy tytanianu barowo-strontowego jest klasyczna metoda wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej [11]. Polega ona na bezpośrednim przereagowaniu substratów w postaci ciał stałych, zazwyczaj węglanu baru (BaCO_3), węglanu strontu (SrCO_3) oraz tlenku tytanu (TiO_2). Dobór odpowiednich proporcji węglanu baru i węglanu strontu umożliwia uzyskanie związku $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ o zaplanowanej stechiometrii, zgodnie z równaniem reakcji:



Pierwszym i niezwykle istotnym etapem procesu jest dokładne wymieszanie proszków substratów. Najczęściej stosuje się młynki kulowe pracujące na mokro, z dodatkiem etanolu lub izopropanolu jako medium, co pozwala na równomierne rozmieszczenie cząstek reagentów i zmniejszenie ich rozmiaru. Czas mielenia może wynosić od kilku do kilkunastu godzin, a stosowanie elementów mielących o różnej średnicy zwiększa efektywność procesu. Po odparowaniu rozpuszczalnika mieszaninę suszy się w temperaturze około 100°C i w wielu przypadkach prasuje w formie dysków, co poprawia kontakt między cząstkami i ułatwia dyfuzję w kolejnych etapach [12–15].

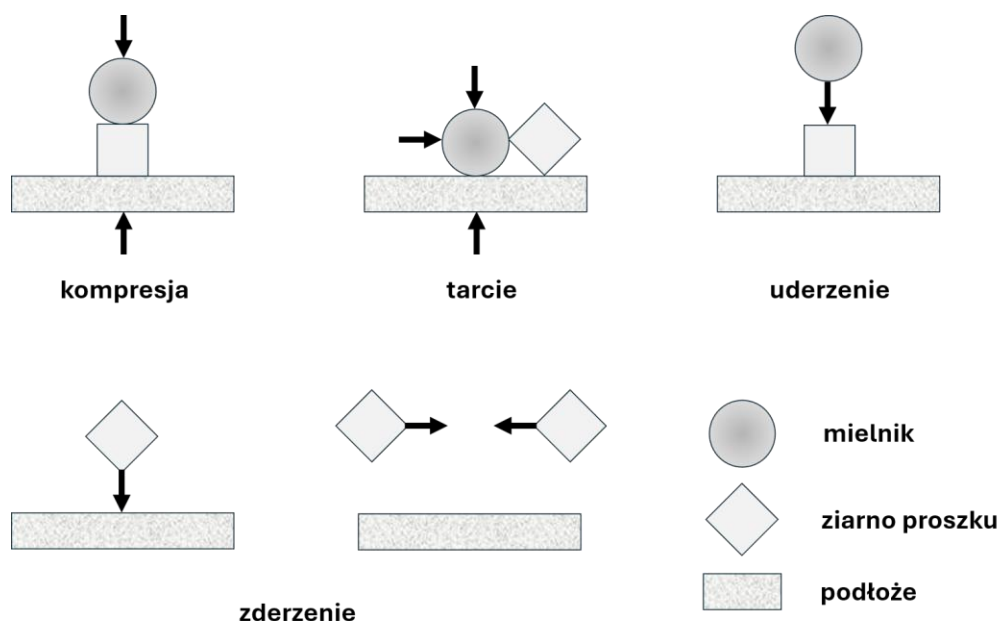
Syntezę właściwą prowadzi się podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze, najczęściej w zakresie $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Czas trwania tego etapu wynosi zwykle od 6 do 12 godzin, a jego zadaniem jest całkowita dekompozycja węglanów z wydzieleniem CO_2 , a następnie dyfuzja jonów Ba^{2+} , Sr^{2+} i Ti^{4+} , prowadząca do uformowania sieci perowskitowej. Reakcja przebiega stopniowo, początkowo z utworzeniem nietrwałych faz pośrednich, takich jak tytanian baru (BaTiO_3) czy tytanian strontu (SrTiO_3), które następnie mieszają się na poziomie sieci krystalicznej w jednorodny roztwór stały $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [16–18].

W celu poprawy jakości materiału i zapewnienia pełnej homogenizacji proces zwykle przeprowadza się wieloetapowo. Po pierwszym wygrzewaniu próbki są ponownie mielone, a następnie prasowane i wypalane po raz drugi, a czasem nawet trzeci. Taki sposób postępowania pozwala ograniczyć obecność faz resztkowych i uzyskać jednorodną mikrostrukturę. W zależności od planowanego zastosowania stosuje się także kontrolowaną atmosferę syntezy – najczęściej powietrze, choć w niektórych przypadkach, gdy istnieje ryzyko redukcji Ti^{4+} do Ti^{3+} , zaleca się prowadzenie procesu w warunkach lekko utleniających [19,20].

Charakterystyczną cechą metody reakcji w fazie stałej jest stosunkowo duży rozmiar uzyskiwanych ziaren, najczęściej powyżej 1 μm , a także skłonność do tworzenia twardych aglomeratów. Wynika to z faktu, że w wysokiej temperaturze intensywnie zachodzą procesy spiekania, a cząstki łączą się w trwałe skupiska trudne do późniejszego rozdrobnienia. Z tego powodu uzyskane proszki często wymagają intensywnego mielenia końcowego, aby uzyskać odpowiednią granulację do procesu prasowania i spiekania ceramiki [21,22].

Do najważniejszych zalet tej metody należy jej prostota, niski koszt substratów i aparatury, a także łatwość przygotowania serii próbek o różnej zawartości jonów Ba i Sr. Metoda ta umożliwia także syntezę dużych ilości materiału w krótkim czasie, co czyni ją korzystną w zastosowaniach przemysłowych. Wadami są natomiast konieczność stosowania wysokich temperatur, trudności w precyzyjnej kontroli rozkładu wielkości ziaren, a także ograniczona możliwość uzyskania proszków o nanometrowych rozmiarach. Niemniej jednak, ze względu na niski koszt, dużą skalowalność i powtarzalność, metoda reakcji w fazie stałej pozostaje podstawową techniką syntezy $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i w przemyśle [23,24].

Alternatywą dla klasycznej wysokotemperaturowej syntezy tytanianu barowo-strontowego jest metoda mechanochemiczna, opierająca się na intensywnym mieleniu substratów w wysokoenergetycznych młynach kulowych lub planetarnych. W odróżnieniu od tradycyjnych metod, energia potrzebna do zainicjowania procesu reakcji nie pochodzi wyłącznie z wysokiej temperatury, lecz w dużej mierze jest dostarczana w postaci energii mechanicznej, akumulowanej w ziarnach proszku podczas licznych zderzeń z mielnikami i ścianami reaktora, co schematycznie przedstawiono na **Rysunku 6**. W wyniku tych oddziaływań dochodzi do silnej aktywacji mechanicznej mieszaniny reagentów, której towarzyszą zjawiska, takie jak powstawanie defektów punktowych, dyslokacji, deformacji sieci krystalicznej, a nawet częściowa amorfizacja materiału. Skutkuje to znacznym wzrostem reaktywności proszków oraz obniżeniem bariery energetycznej dla zajścia reakcji w fazie stałej [3].



Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie oddziaływań mechanicznych występujących w trakcie obróbki mechanochemicznej w młynie kulowym.

Proces mechanochemiczny prowadzi się zwykle w obecności tlenku tytanu (TiO_2) oraz węglanów baru i strontu (BaCO_3 , SrCO_3), które stanowią substraty syntezy BST. Mieszaninę poddaje się mieleniu przez czas od kilkudziesięciu minut do kilku godzin, w zależności od rodzaju młyna, szybkości obrotowej, masy i średnicy kul mielących, a także stosunku masowego kul do proszku (z ang. *ball-to-powder ratio*, BPR). Parametry te mają kluczowe znaczenie dla skuteczności procesu – zbyt niska energia uderzeń nie zapewnia pełnej aktywacji proszków, natomiast zbyt intensywne mielenie może prowadzić do nadmiernego zanieczyszczenia materiału poprzez ścieranie elementów roboczych młyna. W wyniku mielenia mieszanina proszków ulega homogenizacji i znacznemu rozdrobnieniu, a w materiale powstają liczne defekty sieciowe, które obniżają energię aktywacji reakcji syntezy [25].

Sam proces mielenia rzadko prowadzi do uzyskania gotowego związku o strukturze perowskitu. Najczęściej pełni on rolę etapu aktywacji mechanicznej, po którym następuje kalcynacja mieszaniny w znacznie niższej temperaturze niż w przypadku klasycznej reakcji w fazie stałej. Dla BST typowe warunki obróbki cieplnej po aktywacji mechanicznej obejmują temperatury rzędu $800\text{-}900^\circ\text{C}$ i czasy wygrzewania od 2 do 6 godzin, co stanowi redukcję nawet o $200\text{-}300^\circ\text{C}$ w porównaniu z tradycyjną metodą. Przykładowo [26], dla układu $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$ wykazano, że wystarczy godzina intensywnego mielenia w wysokoenergetycznym młynie planetarnym, aby następnie otrzymać jednofazowy materiał perowskitowy już po kalcynacji w temperaturze 850°C . Co istotne, otrzymany produkt charakteryzował się właściwościami

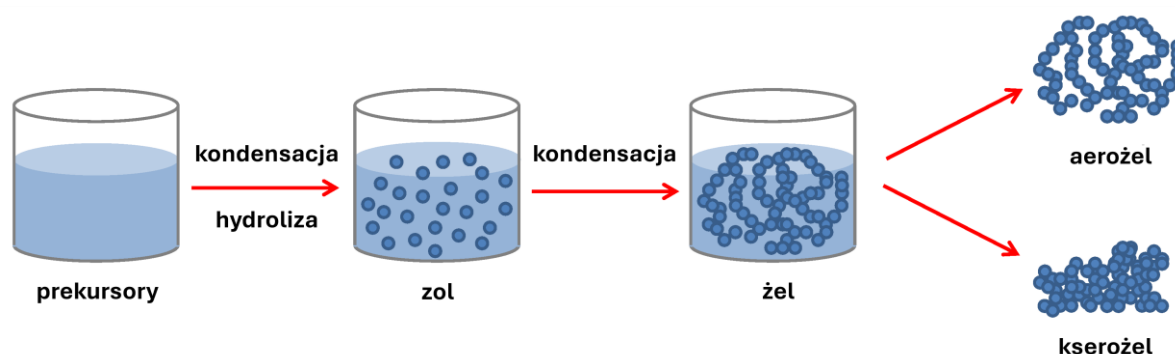
porównywalnymi z materiałem przygotowanym metodą klasyczną, choć w cytowanej pracy nie przedstawiono pełnej charakterystyki elektrycznej, ograniczając się jedynie do potwierdzenia struktury krystalicznej [3,27].

Zaletą metody mechanochemicznej jest przede wszystkim możliwość znacznego obniżenia temperatury syntezy, skrócenia czasu trwania procesu oraz uzyskania proszków o bardzo dobrym rozdrobnieniu, nierzadko w zakresie nanometrowym. Dzięki temu można w dużym stopniu kontrolować morfologię i mikrostrukturę proszków, co jest istotne dla późniejszych procesów spiekania i otrzymywania ceramiki. Ponadto technika ta umożliwia syntezę jednorodnych faz w krótszym czasie, co czyni ją bardziej energooszczędną niż klasyczna reakcja w fazie stałej [27,28].

Metoda mechanochemiczna nie jest jednak pozbawiona wad. Jednym z ograniczeń jest ryzyko zanieczyszczenia proszków cząstkami pochodzącymi z elementów mielących, zwłaszcza w przypadku intensywnego i długotrwałego mielenia. Problemem może być także trudność w precyzyjnej kontroli procesu, ponieważ intensywność i efektywność aktywacji zależy od wielu parametrów technologicznych, które nie zawsze łatwo zoptymalizować i odtworzyć w kolejnych próbach. Ponadto uzyskanie całkowicie jednofazowego materiału często wymaga dodatkowej kalcynacji, a więc metoda ta w praktyce stanowi raczej uzupełnienie klasycznych technik niż ich pełne zastępstwo. Niemniej jednak mechanochemiczna synteza BST jest obecnie intensywnie badana jako perspektywiczna technologia, pozwalająca na wytwarzanie materiałów o strukturze perowskitu przy mniejszym nakładzie energetycznym i potencjalnie lepszych właściwościach użytkowych.

Kolejną często stosowaną metodą syntezy tytanianu barowo-strontowego jest metoda zol-żel. Schematycznie proces otrzymywania tytanianu barowo-strontowego metodą zol-żel przedstawiono na **Rysunku 7**. Proces ten opiera się na otrzymaniu koloidalnej zawiesiny, czyli zolu, który następnie ulega żelowaniu w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji. W praktyce najczęściej stosowanym prekursorem tytanu jest tytanian tetraizopropylu $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. Ze względu na wysoką reaktywność wymaga on stabilizacji, zwykle przy pomocy kwasu octowego, który spowalnia proces hydrolizy. Źródłem jonów baru i strontu są zazwyczaj ich sole organiczne, przede wszystkim octan baru i octan strontu, dobrze rozpuszczalne w wodzie i alkoholach. Do przygotowania roztworu wykorzystuje się mieszaninę rozpuszczalników, takich jak kwas octowy, alkohol butylowy lub etanol oraz wodę destylowaną. Kluczowym momentem syntezy jest hydroliza alkoksydu tytanu, inicjowana poprzez kontrolowane

dodawanie wody destylowanej w obecności katalizatora, najczęściej kwasu azotowego. Istotny jest tutaj stosunek molowy wody do atomów tytanu, ponieważ determinuje on zarówno szybkość hydrolizy, jak i stopień kondensacji. Niewłaściwe warunki prowadzą do gwałtownego przebiegu reakcji, skutkującego powstawaniem niejednorodnych żeli i dużych aglomeratów [29–31].



Rysunek 7. Schemat prowadzenia syntezy metodą zol-żel [45].

Powstały zol pozostawia się w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej, zwykle 40-60°C, przez kilka do kilkunastu godzin, aż do uformowania przestrzennej sieci żelowej. W dalszej kolejności otrzymany żel poddaje się suszeniu w temperaturze 100-150°C przez około 24 godziny, co umożliwia usunięcie resztek rozpuszczalników i części ligandów organicznych. Po wysuszeniu, materiał przyjmuje postać kruchego, porowatego ciała stałego, które następnie poddaje się kalcynacji. Proces ten przeprowadza się w atmosferze powietrza w temperaturze 750-900°C przez 2-4 godziny. Celem tego etapu jest zarówno całkowite usunięcie pozostałości organicznych, jak i krystalizacja jednorodnej fazy perowskitu. Niższa temperatura krystalizacji, w porównaniu do metody klasycznej, stanowi jedną z głównych zalet tej techniki. Po wypaleniu materiał jest mielony, najczęściej w młynkach kulowych, co pozwala na rozbicie aglomeratów i uzyskanie jednorodnej granulacji [32–35].

W zależności od parametrów procesu, a zwłaszcza czasu kalcynacji i stosunku molowego reagentów, możliwe jest uzyskanie proszków o wielkości kryształitów mieszczącej się w zakresie od kilkunastu do kilkuset nanometrów. Droбноziarnista mikrostruktura zapewnia lepszą homogenizację oraz ułatwia zagęszczanie ceramiki. Należy jednak podkreślić, że w przypadku bardzo małych ziaren, poniżej około 50 nm, zanika forma ferroelektryczna BST, co ogranicza przydatność takich proszków w aplikacjach mikrofalowych i antenowych [36–39].

Metoda zol-żel posiada wiele zalet, spośród których najważniejsze to niższa temperatura krystalizacji, możliwość precyzyjnego kontrolowania stechiometrii oraz jednorodny skład chemiczny proszków wynikający z mieszania reagentów na poziomie molekularnym. Dodatkowo pozwala ona na otrzymywanie proszków o jednorodnym rozkładzie wielkości ziaren. Jednocześnie należy pamiętać o jej wadach, takich jak wysoki koszt prekursorów organicznych, złożoność i czasochłonność procesu, a także duża wrażliwość na warunki środowiskowe, w tym wilgotność i pH roztworu. Trudności związane z optymalizacją oraz skalowaniem procesu powodują także niską powtarzalność, co stanowi poważne ograniczenie w zastosowaniach przemysłowych [40–44].

2.2. POLIMERY WYKORZYSTYWANE DO ZASTOSOWAŃ ELEKTRONICZNYCH

W zaawansowanych technologiach ceramicznych wykorzystuje się wiele różnego rodzaju dodatków organicznych, takich jak spoiwa, upłynniacze czy plastyfikatory, które mają na celu nadanie materiałom odpowiednich właściwości lub ułatwienie procesu ich wytwarzania. Jednym ze stosowanych dodatków do ceramiki są spoiwa polimerowe, które mogą być wykorzystywane przy formowaniu materiałów ceramicznych wieloma metodami, takimi jak prasowanie, wytłaczanie czy odlewanie folii. Kluczowym problemem przy otrzymywaniu wyrobów ceramicznych jest dobór właściwego rodzaju spoiwa oraz optymalnej jego ilości. Odpowiedni dobór spoiwa pozwala na uzyskanie masy lejnnej o określonych właściwościach reologicznych, a także zwiększa wytrzymałość mechaniczną kształtek w stanie surowym. Najczęściej dodaje się je w formie roztworu, w roli rozpuszczalnika wykorzystując wodę lub rozpuszczalniki organiczne, albo w formie wodorozcieńczalnej dyspersji [46]. W ostatnich latach w rozwiązaniach technologicznych szczególną uwagę zwraca się na aspekty związane z ochroną środowiska i zasadami tzw. zielonej chemii. Dlatego coraz częściej w literaturze pojawiają się dyspersje polimerowe, które wykorzystują wodę jako rozpuszczalnik zamiast substancji organicznych. Rozpuszczalniki organiczne mają niższe temperatury wrzenia i zapobiegają hydratacji proszku ceramicznego, ale wymagają specjalnych środków ostrożności dotyczących toksyczności i łatwopalności. Zazwyczaj, w celu ograniczenia emisji toksycznych związków do środowiska, konieczne jest zastosowanie oczyszczania i recyrkulacji rozpuszczalników organicznych [47].

Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika ma wiele zalet, takich jak brak negatywnego wpływu na środowisko oraz niski koszt i łatwa dostępność. Spoiwa polimerowe wykorzystujące wodę w roli rozpuszczalnika można podzielić na dwie grupy: wodorozcieńczalne dyspersje oraz spoiwa rozpuszczalne w wodzie. W przypadku zastosowania spoiwa wodorozpuszczalnego często otrzymuje się kształtki o niskiej wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym, co utrudnia ich obróbkę przed spiekaniem. Dodatkowo, dla wielu spoiw wodorozpuszczalnych (takich jak np. poli(alkohol winylowy)) obserwuje się wzrost lepkości wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polimeru, w związku z czym polimery charakteryzujące się dużym ciężarem cząsteczkowym wymagają dodania do masy ceramicznej dużych ilości rozpuszczalnika [48].

Wodorozcieńczalne dyspersje są to koloidalne dyspersje hydrofobowych lub amfifilowych, najczęściej kulistych cząstek polimeru o wielkości w zakresie od 30 do 500 nm, rozproszonych w wodzie. Zastosowanie wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych, zamiast spoiw wodorozpuszczalnych, ma wiele zalet. Dyspersje mogą zawierać wysokie stężenie polimeru, przy zachowaniu jednocześnie niskiej lepkości, która nie zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru. Ponadto otrzymywane z nich materiały charakteryzują się wyższą wytrzymałością na rozciąganie oraz mniejszym wpływem na adsorpcję wody. Dyspersje polimerowe można w prosty sposób projektować na etapie syntezy, wybierając monomery zawierające określone grupy funkcyjne i dobierając ich odpowiednie ilości. Pozwala to na sterowanie właściwościami zarówno samego polimeru, jak i formowanego materiału ceramicznego [49].

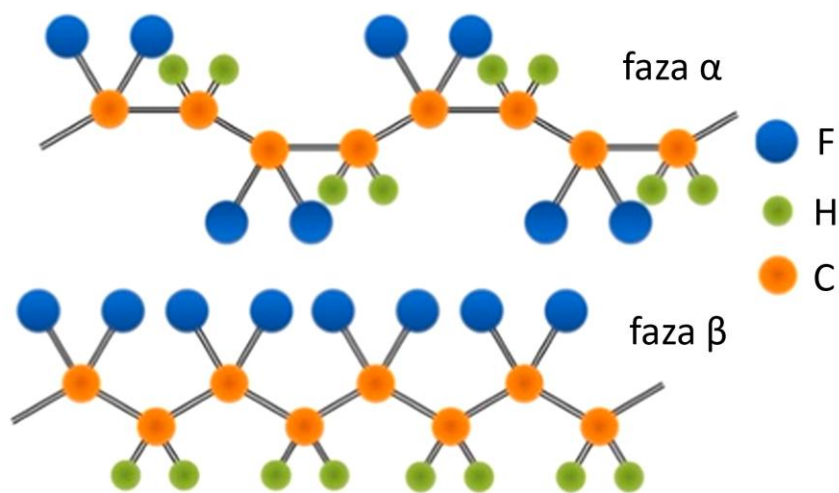
2.2.1. Poli(fluorek winylidenu)

Polifluorek winylidenu (PVDF) to polimer fluorowy, który zdobywa coraz większe uznanie w dziedzinie elektroniki ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, w tym wyjątkowe cechy dielektryczne. Materiał ten, będący półkryształicznym polimerem o strukturze liniowej, wyróżnia się wysoką odpornością chemiczną, termiczną oraz znaczącą stabilnością mechaniczną, co czyni go idealnym do różnorodnych zastosowań w nowoczesnej technologii [50,51].

Podstawową cechą, która przyciąga uwagę badaczy i inżynierów do PVDF, są jego właściwości dielektryczne, takie jak wysoka przenikalność dielektryczna, niska strata dielektryczna oraz zdolność do polaryzacji. Przenikalność dielektryczna PVDF wynosi zazwyczaj od 8 do 13, co jest wartością relatywnie wysoką w porównaniu z innymi polimerami. Jednym z najbardziej interesujących aspektów PVDF jest jego zdolność do wykazywania

piezoelektryczności oraz ferroelektryczności w odpowiednich warunkach, co otwiera drogę do zaawansowanych zastosowań w urządzeniach elektronicznych. Piezoelektryczność PVDF wynika z jego specyficznej struktury molekularnej, w której polarne grupy fluorowe wprowadzają asymetrię elektryczną, umożliwiając generowanie ładunku pod wpływem naprężeń mechanicznych. Właściwości te są dodatkowo wzmacniane przez proces orientacji molekularnej, który zwiększa uporządkowanie dipoli w materiale [52].

PVDF występuje w kilku odmianach polimorficznych, z których najważniejsze to odmiany alfa (α) i beta (β). Odmiana alfa jest fazą apolarną, która charakteryzuje się większą stabilnością termodynamiczną i występuje naturalnie w PVDF w stanie nieprzetworzonym. Strukturę alfa tworzą łańcuchy polimerowe ułożone w sposób spiralny, co skutkuje brakiem właściwości piezoelektrycznych i ferroelektrycznych. Natomiast odmiana beta, będąca fazą polarną, posiada łańcuchy polimerowe w konfiguracji trans, co nadaje jej wyjątkowe właściwości piezoelektryczne i ferroelektryczne. Odmiana beta jest szczególnie pożądana w zastosowaniach elektronicznych, takich jak czujniki czy przetworniki, ponieważ umożliwia generowanie ładunku elektrycznego pod wpływem naprężeń mechanicznych. Przejście z fazy alfa do beta można osiągnąć poprzez procesy orientacji molekularnej, takie jak rozciąganie mechaniczne lub polaryzacja w silnym polu elektrycznym, co dodatkowo zwiększa efektywność materiału w aplikacjach wymagających wysokiej czułości i precyzji. **Rysunek 8.** przedstawia różnicę strukturalną między polimorfami α i β PVDF [53].



Rysunek 8. Schemat struktur α i β PVDF [54].

W kontekście elektroniki PVDF znajduje zastosowanie w szerokim spektrum urządzeń i technologii. Jednym z najbardziej popularnych zastosowań są czujniki piezoelektryczne, które mogą być wykorzystywane do detekcji naprężeń mechanicznych, wibracji czy ciśnienia. Takie

czujniki znajdują zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, a także w medycynie, gdzie używane są w urządzeniach monitorujących pracę serca lub oddychanie. Dzięki niskim stratom dielektrycznym i wysokiej stabilności, PVDF jest również wykorzystywany w kondensatorach wysokiej pojemności, które są kluczowymi komponentami w systemach magazynowania energii oraz w układach impulsowych. Dodatkowo, PVDF znajduje zastosowanie w przetwornikach ultradźwiękowych, gdzie jego piezoelektryczne właściwości umożliwiają efektywną emisję i detekcję fal akustycznych, co ma znaczenie w diagnostyce medycznej oraz w systemach sonarowych [55]. W ostatnich latach rosnące zainteresowanie elektroniką elastyczną przyczyniło się do intensywnych badań nad zastosowaniem PVDF w tego typu technologiach. Polimer ten, dzięki swojej elastyczności oraz zdolności do pracy w szerokim zakresie temperatur, jest idealnym materiałem do produkcji czujników elastycznych. W połączeniu z jego biokompatybilnością, PVDF zyskuje na znaczeniu w opracowywaniu urządzeń monitorujących zdrowie. Ponadto, jego właściwości ferroelektryczne są wykorzystywane w pamięciach nieulotnych, gdzie PVDF służy jako medium przechowujące informacje w postaci stanów polaryzacji.

Istotnym kierunkiem badań nad PVDF jest modyfikacja jego właściwości chemicznych i fizycznych w celu zwiększenia funkcjonalności tego materiału w zaawansowanych zastosowaniach. Polimer ten charakteryzuje się wyjątkową odpornością chemiczną, co wynika z obecności silnych wiązań C-F w jego strukturze molekularnej. Te wiązania sprawiają, że PVDF jest niemal całkowicie odporny na działanie kwasów, zasad oraz rozpuszczalników organicznych, co czyni go wyjątkowym w kontekście stabilności chemicznej. Jednocześnie, dzięki swojej hydrofobowej naturze, PVDF wykazuje wysoką odporność na wilgoć i działanie czynników atmosferycznych. Te właściwości chemiczne są szczególnie istotne w aplikacjach wymagających trwałości w trudnych warunkach środowiskowych, takich jak systemy fotowoltaiczne, gdzie PVDF może służyć jako powłoka ochronna paneli słonecznych, zapobiegająca ich degradacji [56].

W kontekście badań naukowych nad PVDF, szczególnie obiecujące są prace nad jego modyfikacjami za pomocą nanomateriałów. Dodatek napelniający, takich jak nanorurki węglowe, grafen czy proszki ceramiczne, umożliwia znaczną poprawę jego właściwości dielektrycznych i mechanicznych. Na przykład, wprowadzenie tytanianu baru (BaTiO_3) do osnowy PVDF prowadzi do zwiększenia stałej dielektrycznej materiału, co jest szczególnie korzystne w zastosowaniach wymagających wysokiej pojemności elektrycznej [57]. Innym kierunkiem badań jest zastosowanie nanocząstek metalicznych, które mogą poprawiać

przewodność cieplną PVDF, czyniąc go bardziej efektywnym w układach elektronicznych generujących ciepło.

Dodatkowym aspektem interesującym badaczy jest zdolność PVDF do tworzenia nanostruktur i cienkich warstw za pomocą zaawansowanych technik przetwarzania. Elektroprzędzenie pozwala na wytwarzanie nanowłókien PVDF, które mogą być używane w aplikacjach, takich jak filtry powietrza, membrany separacyjne czy elastyczne elektrody. Z kolei technologia drukowania 3D umożliwia precyzyjne formowanie struktur z PVDF o skomplikowanej geometrii, co otwiera nowe możliwości w projektowaniu urządzeń elektronicznych i sensorów. Badania nad procesami orientacji molekularnej oraz nad kontrolą stopnia krystaliczności PVDF pozwalają na optymalizację jego właściwości piezoelektrycznych i ferroelektrycznych, co jest kluczowe dla zastosowań w dynamicznie rozwijającej się dziedzinie elektroniki elastycznej. Polimer ten charakteryzuje się ponadto stosunkowo wysoką gęstością, wynoszącą ok. $1,78 \text{ g/cm}^3$, oraz dobrą stabilnością chemiczną wynikającą z obecności wiązań C–F, które należą do najsilniejszych wiązań kowalencyjnych w chemii organicznej. PVDF posiada stosunkowo niską temperaturę zeszklenia ($T_g \approx -35$ do -40°C) oraz temperaturę topnienia w zakresie $170\text{-}180^\circ\text{C}$, co pozwala na jego łatwe przetwarzanie i formowanie.

2.2.2. Poliakrylany

Poliakrylany to syntetyczne polimery powstałe z estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego, które charakteryzują się szerokim wachlarzem zastosowań w nowoczesnej technologii, w tym w dziedzinie elektroniki. Ich unikalne właściwości fizykochemiczne, takie jak wysoka przenikalność dielektryczna, termostabilność, niska absorpcja wilgoci i możliwość modyfikacji strukturalnej, czynią je wyjątkowo atrakcyjnymi materiałami do produkcji elementów dielektrycznych. Te cechy sprawiają, że poliakrylany odgrywają kluczową rolę w projektowaniu i funkcjonowaniu urządzeń elektronicznych, szczególnie w kontekście miniaturyzacji oraz wzrostu wydajności tych systemów [58].

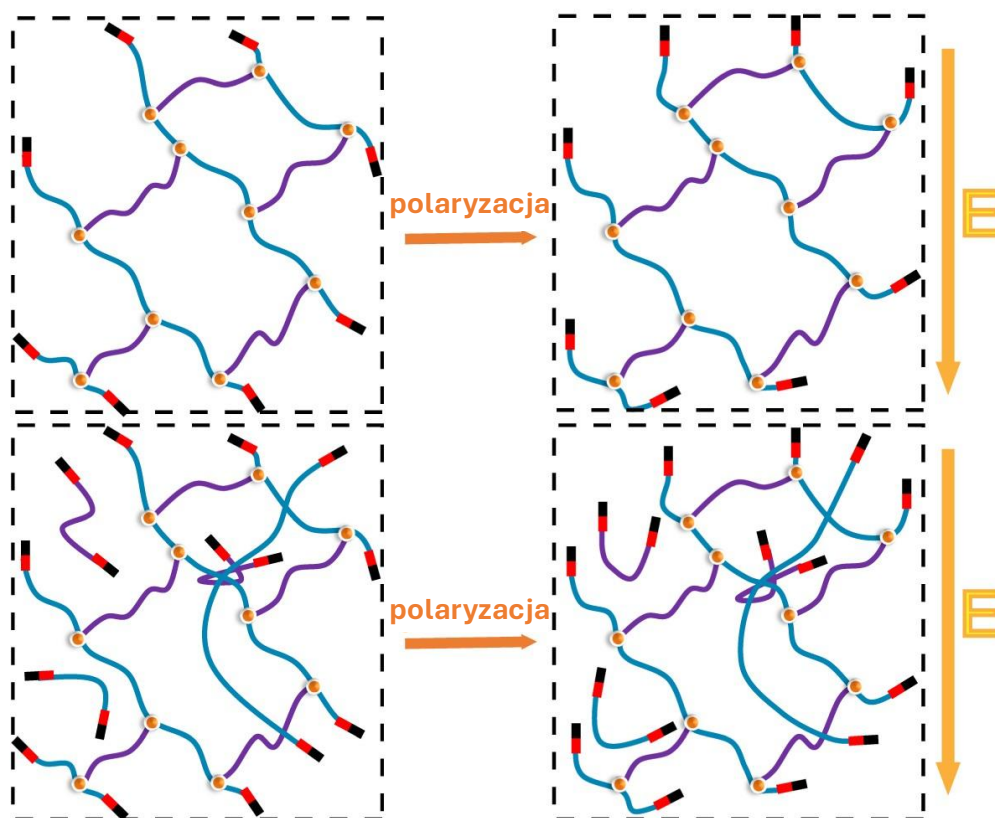
Wśród podstawowych cech poliakrylanów, które decydują o ich przydatności w roli materiałów dielektrycznych, znajduje się ich zdolność do utrzymywania wysokiej stałej dielektrycznej. Dla różnych form poliakrylanów wartości tej stałej w temperaturze pokojowej (25°C) przy częstotliwości 1 kHz wynoszą:

- polimetakrylan metylu (PMMA): około 3,3-3,9 [59],
- poliakrylan metylu (PMA): około 4,0 [60],
- elastomery akrylowe (np. VHB™ 4910): około 4,4 [58].

Wartości te mogą się różnić w zależności od struktury chemicznej, obecności grup funkcyjnych oraz innych czynników modyfikujących właściwości materiału.

Przenikalność dielektryczna jest kluczowym parametrem w projektowaniu komponentów, takich jak kondensatory, gdzie wydajność zależy od zdolności materiału do magazynowania ładunków elektrycznych. Poliakrylany mogą być chemicznie modyfikowane w celu zwiększenia ich stałej dielektrycznej, co pozwala na zastosowanie ich w kondensatorach cienkowarstwowych wykorzystywanych w mikroelektronice. Dodatkowo ich niskie straty dielektryczne minimalizują rozpraszanie energii, co ma kluczowe znaczenie dla poprawy efektywności energetycznej urządzeń elektronicznych [61–63].

Dodatkowo poliakrylany charakteryzują się znaczną podatnością na modyfikacje chemiczne, co umożliwia kształtowanie ich właściwości w zależności od wymagań aplikacyjnych. Poprzez wprowadzanie odpowiednich grup funkcyjnych do struktury polimeru możliwe jest zwiększenie polaryzacji segmentów łańcucha, a tym samym podwyższenie efektywnej stałej dielektrycznej materiału. Tego rodzaju modyfikacje pozwalają na projektowanie elastomerów akrylowych zoptymalizowanych pod kątem zastosowań w kondensatorach cienkowarstwowych, gdzie wymagana jest równowaga pomiędzy wysoką wartością stałej dielektrycznej, stabilnością mechaniczną oraz odpornością na warunki środowiskowe. **Rysunek 9.** przedstawia schematyczne porównanie procesu polaryzacji elastomeru akrylowego w zależności od ilości łańcuchów usieciowanych. W przypadku materiału o niskiej gęstości usieciowania, czyli przy ograniczonej liczbie wiązań sieciujących, łańcuchy polimerowe pozostają stosunkowo elastyczne, a dipole rozmieszczone wzdłuż łańcuchów mają dużą swobodę ruchu. W stanie bez przyłożonego pola elektrycznego ich orientacja jest losowa, jednak po przyłożeniu pola zaczynają ustawiać się zgodnie z jego kierunkiem, co prowadzi do efektywnej polaryzacji i wzrostu stałej dielektrycznej materiału [64].



Rysunek 9. Schematyczne porównanie procesu polaryzacji elastomeru akrylowego w zależności od ilości łańcuchów usieciowanych [58].

W przypadku materiału o wysokiej gęstości usieciowania sytuacja wygląda inaczej. Liczne punkty wiążące poszczególne łańcuchy znacznie ograniczają ich ruchliwość, przez co możliwości reorientacji dipoli są istotnie zmniejszone. Bez pola elektrycznego, tak jak w przypadku materiałów o niskiej gęstości usieciowania, dipole również pozostają nieuporządkowane, lecz po jego przyłożeniu ich ustawienie wzdłuż kierunku pola jest utrudnione. W rezultacie proces polaryzacji jest mniej efektywny, a uzyskana przenikalność dielektryczna niższa niż w przypadku materiału o luźniejszej strukturze sieciowej. Schemat wyraźnie ilustruje, że stopień usieciowania ma kluczowy wpływ na właściwości dielektryczne elastomerów akrylowych. Niska gęstość wiązań sieciujących sprzyja uzyskaniu wyższej polaryzacji i lepszemu gromadzeniu ładunku elektrycznego, natomiast nadmierne usieciowanie ogranicza tę zdolność, choć jednocześnie zwiększa stabilność mechaniczną materiału. Omawiane zależności mają istotne znaczenie w kontekście praktycznych zastosowań w mikroelektronice, gdzie elastomery akrylowe wykorzystuje się jako materiały dielektryczne w kondensatorach cienkowarstwowych. Zbyt słabe usieciowanie prowadzi do pogorszenia stabilności mechanicznej, co ogranicza trwałość i niezawodność urządzeń, natomiast

nadmierne usieciowanie redukuje polaryzację i obniża efektywną stałą dielektryczną. Właściwy dobór gęstości sieciowania pozwala zatem na uzyskanie kompromisu między wysoką zdolnością do magazynowania ładunku a odpornością mechaniczną materiału. Dzięki temu możliwe jest projektowanie kondensatorów o niskich stratach dielektrycznych i wysokiej efektywności energetycznej, co ma kluczowe znaczenie w nowoczesnych układach mikroelektronicznych, gdzie miniaturyzacja i niezawodność są priorytetowe [65].

Jednym z kluczowych parametrów determinujących użyteczność poliakrylanów jest wysoka stabilność termiczna, pozwalająca na zachowanie integralności strukturalnej i stabilnych właściwości elektrycznych w warunkach podwyższonej temperatury. W odróżnieniu od wielu innych polimerów, które ulegają degradacji w wyniku długotrwałej ekspozycji na ciepło, poliakrylany wykazują odporność na procesy depolimeryzacji i utleniania, co przekłada się na ich niezawodność w aplikacjach wymagających trwałości w ekstremalnych warunkach środowiskowych. Cecha ta jest szczególnie istotna w kontekście elektroniki wysokotemperaturowej, stosowanej w systemach motoryzacyjnych, lotniczych czy w urządzeniach energetyki wysokiej mocy, gdzie komponenty narażone są na znaczne obciążenia cieplne [60].

Istotnym aspektem charakteryzującym poliakrylany jest również niska higroskopijność, czyli ograniczona zdolność do absorpcji wilgoci z otoczenia. Parametr ten decyduje o stabilności właściwości dielektrycznych w warunkach podwyższonej wilgotności względnej, redukując ryzyko niepożądanych zjawisk przewodnictwa jonowego oraz pogorszenia izolacyjności elektrycznej. W efekcie poliakrylany wykazują odporność na zmienne warunki klimatyczne, co predestynuje je do zastosowań w środowiskach o dużej amplitudzie temperatury i wilgotności. Wysoka stabilność dielektryczna w środowisku wilgotnym stanowi istotną przewagę nad wieloma innymi polimerami, których właściwości ulegają pogorszeniu w obecności wody [109-116].

Na uwagę zasługują także właściwości mechaniczne poliakrylanów, w tym ich elastyczność oraz możliwość łatwego formowania cienkich warstw. Cienkowarstwowe dielektryki oparte na poliakrylanach mogą być efektywnie integrowane z technologiami wytwarzania mikro- i nanoelektroniki, pełniąc zarówno funkcję warstw izolacyjnych w kondensatorach, jak i powłok barierowych chroniących elementy układów przed wpływem czynników środowiskowych. Szczególnie istotnym parametrem w tym kontekście są niskie straty dielektryczne, umożliwiające minimalizację strat energii podczas pracy urządzeń. Wysoka

wydajność energetyczna, wynikająca z ograniczonego rozpraszania energii, ma kluczowe znaczenie w kontekście współczesnych trendów miniaturyzacji i zwiększania efektywności systemów elektronicznych [64,66].

Zastosowanie poliakrylanów w technologii dielektryków jest bardzo szerokie i obejmuje różnorodne komponenty elektroniczne. Jednym z kluczowych obszarów jest wykorzystanie ich w kondensatorach, które są nieodzownymi elementami obwodów elektronicznych. Poliakrylany umożliwiają tworzenie cienkowarstwowych warstw dielektrycznych, co jest istotne w kontekście miniaturyzacji urządzeń. Metody takie jak *spin-coating* pozwalają na precyzyjne nanoszenie cienkich warstw poliakrylanów, co znajduje zastosowanie w produkcji kondensatorów stosowanych w urządzeniach mobilnych, komputerach czy systemach komunikacyjnych [67]. Kolejnym istotnym zastosowaniem poliakrylanów jest ich wykorzystanie w roli izolatorów w układach scalonych. Dzięki swoim doskonałym właściwościom izolacyjnym poliakrylany są stosowane jako warstwy separujące między obwodami elektrycznymi, co pozwala na redukcję interferencji i zwiększenie wydajności systemów elektronicznych. Dodatkowo, w technologii elastycznej elektroniki, poliakrylany są używane jako podłoża dielektryczne. Ich elastyczność i możliwość formowania sprawiają, że znajdują zastosowanie w innowacyjnych urządzeniach, takich jak wyświetlacze OLED, urządzenia noszone (ang. *wearables*) czy sensory. Poliakrylany są również stosowane w czujnikach, gdzie pełnią funkcję materiałów dielektrycznych o wysokiej czułości na zmiany w otoczeniu. Takie czujniki znajdują zastosowanie w detekcji wilgotności, ciśnienia czy zanieczyszczeń środowiskowych, co czyni je istotnym elementem systemów monitorowania w różnych sektorach przemysłowych. Ponadto, trwają intensywne badania nad modyfikacją poliakrylanów, w tym wytwarzaniem kompozytów zawierających cząstki ceramiczne. Takie podejście pozwala na dalsze zwiększenie przenikalności dielektrycznej, jednocześnie zachowując elastyczność i lekkość materiału [68,69].

2.2.3. Poliuretany

Poliuretany są polimerami, które powstają w wyniku reakcji polioli z izocyjanianami. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, takie jak elastyczność, wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna, znalazły szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach technologii, w tym w elektronice. Jednym z kluczowych obszarów ich zastosowania są technologie dielektryków, gdzie ich właściwości mogą być optymalizowane pod kątem specyficznych wymagań urządzeń elektronicznych [70].

Podstawową zaletą poliuretanów jako materiałów dielektrycznych jest ich niska przewodność elektryczna, która pozwala na skuteczne izolowanie ładunków elektrycznych w układach elektronicznych. Materiały te mogą być łatwo modyfikowane na etapie syntezy poprzez dobór odpowiednich polioli i izocyjanianów, co pozwala na precyzyjne dostosowanie ich właściwości, takich jak przenikalność dielektryczna, odporność na starzenie czy wytrzymałość termiczna. Dzięki temu poliuretany mogą być stosowane w różnych temperaturach i środowiskach, co czyni je uniwersalnymi materiałami dielektrycznymi [71,72].

Jednym z najważniejszych zastosowań poliuretanów w technologii elektronicznej jest ich wykorzystanie w kondensatorach. W roli dielektryka poliuretany zapewniają doskonałe właściwości magazynowania ładunku, co jest kluczowe dla kondensatorów stosowanych w urządzeniach wymagających wysokiej gęstości energii. Dzięki możliwości nanoszenia poliuretanów w postaci cienkich warstw, techniki takie jak powlekanie lub formowanie natryskowe pozwalają na tworzenie ultracienkich warstw dielektrycznych, co sprzyja miniaturyzacji komponentów elektronicznych [73].

Poliuretany są również szeroko stosowane jako materiały izolacyjne w urządzeniach elektronicznych. Ich wysoka odporność chemiczna i termiczna sprawia, że są one idealne do ochrony obwodów drukowanych i komponentów elektronicznych przed wpływem środowiska, takiego jak wilgoć, kurz czy zmienne temperatury. Poliuretanowe powłoki ochronne są używane w technologii powlekania konformalnego, co pozwala na skuteczne zabezpieczenie układów scalonych i innych delikatnych elementów elektronicznych [74].

Dzięki elastyczności i odporności mechanicznej poliuretany są dobrym materiałem bazowym dla elastycznych podłoży dielektrycznych. Znajdują zastosowanie w różnego typu urządzeniach elektronicznych, wyświetlaczach, a także w czujnikach pojemnościowych. Ich zdolność do zachowania właściwości dielektrycznych pod wpływem odkształceń mechanicznych jest kluczowa w kontekście rozwoju urządzeń elastycznych [75].

Poliuretany znajdują również zastosowanie w systemach wysokiej wydajności, takich jak silniki elektryczne i generatory, gdzie pełnią funkcję materiałów izolacyjnych o wysokiej odporności na napięcia przebicia. Ich wyjątkowa wytrzymałość mechaniczna w połączeniu z dobrą izolacyjnością elektryczną sprawia, że są niezastąpione w środowiskach wymagających dużej trwałości i niezawodności. Dodatkowo ich niska absorpcja wilgoci zapobiega degradacji właściwości dielektrycznych w warunkach wysokiej wilgotności [123-127].

Pomimo licznych zalet poliuretanów, istnieją pewne wyzwania związane z ich stosowaniem w technologii dielektryków. Jednym z głównych problemów jest starzenie się materiału pod wpływem długotrwałego działania wysokich temperatur i pola elektrycznego, co prowadzi do obniżenia ich właściwości dielektrycznych. Kolejnym wyzwaniem jest ograniczona odporność na działanie promieniowania UV, które może powodować degradację strukturalną poliuretanów stosowanych w aplikacjach zewnętrznych. Dodatkowo, procesy syntezy poliuretanów często wymagają użycia izocyjanianów, które są substancjami toksycznymi i wymagają odpowiedniego zarządzania, aby minimalizować ich wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Ponadto, w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej w Zespole Profesora Rokickiego [76–78] opracowywane są nowatorskie technologie syntezy poliuretanów bez użycia izocyjanianów, co ma na celu zwiększenie bezpieczeństwa i zrównoważenia procesów chemicznych. Działania te są kluczowe dla dalszego rozwoju i szerszego zastosowania poliuretanów w elektronice.

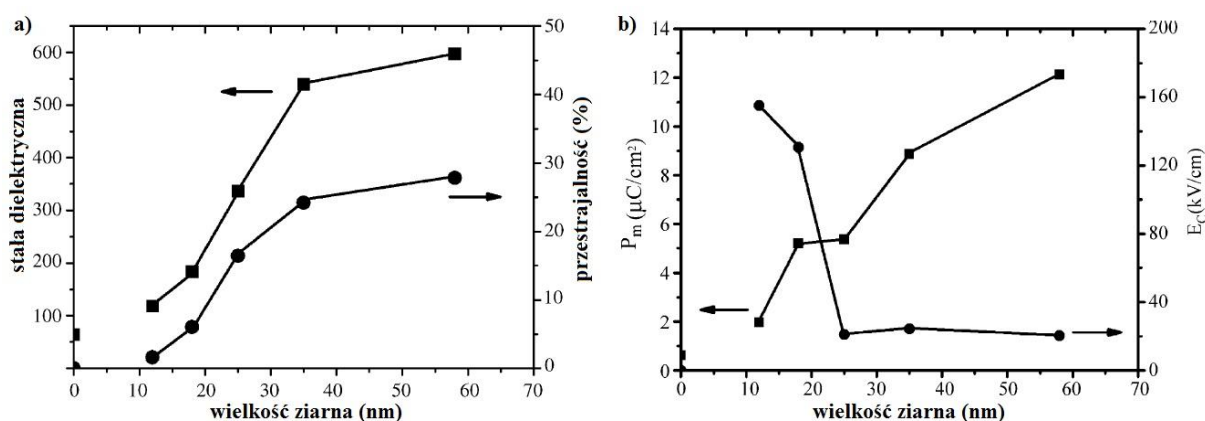
Rozwój technologii poliuretanów w elektronice jest ściśle związany z badaniami nad ich właściwościami. W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się modyfikacjom nanostrukturalnym poliuretanów, które pozwalają na zwiększenie ich stałej dielektrycznej bez pogorszenia elastyczności i innych pożądaných cech. Na przykład wprowadzenie do osnowy poliuretanowej nanocząstek ceramicznych lub przewodzących umożliwia tworzenie materiałów o hybrydowych właściwościach, które mogą znaleźć zastosowanie w zaawansowanych układach elektronicznych.

Przyszłość poliuretanów w technologii elektronicznej wydaje się być bardzo obiecująca. Postępująca miniaturyzacja urządzeń oraz rozwój technologii takich jak Internet rzeczy (ang. *Internet of Things* - *IoT*) i elastyczna elektronika zwiększają zapotrzebowanie na materiały o doskonałych właściwościach dielektrycznych, które jednocześnie są elastyczne, trwałe i odporne na trudne warunki środowiskowe. Ponadto, rosnące zainteresowanie zrównoważonym rozwojem prowadzi do badań nad biodegradowalnymi poliuretanami, które mogą zmniejszyć wpływ produkcji elektroniki na środowisko naturalne.

2.3. KOMPOZYTY CERAMIKA-POLIMER

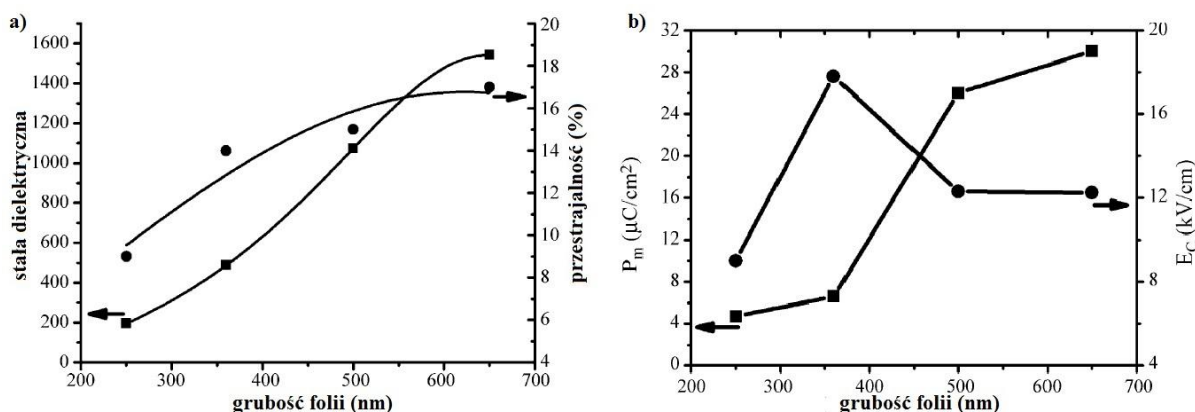
2.3.1. Właściwości i zastosowania kompozytów ceramika-polimer

W literaturze można znaleźć badania na temat wpływu różnych parametrów na właściwości cienkich folii opartych na tytanianie barowo-strontowym. W publikacji autorstwa H. Chen i współpracowników [79] zbadano wpływ wielkości ziarna tytanianu barowo-strontowego o stechiometrii $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$, na właściwości elektryczne otrzymanych z niego cienkich folii metodą rozpylania magnetronego, co zilustrowano na **Rysunkach 10 i 11**. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ziarna BST wzrasta przenikalność dielektryczna, przestrajalność, a także maksymalna polaryzacja materiału, natomiast koercja pola elektrycznego maleje wraz ze wzrostem wielkości ziarna. Małe ziarna są silnie zdefektowane, przez co zanikają ich właściwości ferroelektryczne, co powoduje pogorszenie właściwości elektrycznych otrzymanych z nich kompozytów.



Rysunek 10. a) Zależność stałej dielektrycznej i przestrajalności folii od wielkości ziarna BST, b) zależność P_m – polaryzacji maksymalnej i E_c – koercji pola elektrycznego od wielkości ziarna BST [79].

Zauważono również, że zarówno przenikalność dielektryczna, przestrajalność jak i maksymalna polaryzacja wzrastają wraz ze wzrostem grubości folii. Przyczyną wzrostu tych wielkości może być zwiększająca się zawartość fazy ferroelektrycznej w grubszych foliach.



Rysunek 11. a) Zależność przenikalności dielektrycznej i przeźroczalności folii od ich grubości, b) zależność P_m – polaryzacji maksymalnej i E_c – koercji pola elektrycznego od grubości folii [79].

Materiały ferroelektryczne są obecnie wykorzystywane do wielu różnych celów, zwłaszcza jako elementy urządzeń mikroelektronicznych. Materiały ferroelektryczne w postaci cienkich folii można wykorzystać między innymi jako przełączniki, detektory światła i wszelkiego rodzaju urządzenia automatyczne. Obecnie tytanian barowo-strontowy jest bardzo często wykorzystywany w przemyśle ze względu na jego pożądane we współczesnej elektronice właściwości. Do zastosowań BST można zaliczyć: pamięci dynamiczne DRAM, filtry mikrofalowe, detektory podczerwieni i dielektryczne przesuwniki fazowe. Badanie wykazały, że dzięki wykorzystaniu właściwości optycznych i elektrycznych cienkowarstwowy BST może być stosowany również jako czujnik w aparacie do pomiarów saturacji krwi tlenem [80].

Przy pomocy techniki drukowania strumieniowego możliwe jest wytwarzanie kondensatorów zawierających kompozyty ceramika-polimer jako materiał dielektryczny, w których BST o stechiometrii $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ jest stosowany jako składnik ceramiczny, a poli(metakrylan metylu) (PMMA) jako polimer. Zastosowanie takich kompozytów umożliwia drukowanie kondensatorów na elastycznych podłożach [81].

2.3.2. Środki preadhezyjne

Integracja proszków ceramicznych o wysokiej przenikalności dielektrycznej, takich jak $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST), z osnowami polimerowymi stanowi jeden z najważniejszych kierunków badań nad kompozytami dielektrycznymi przeznaczonymi do zastosowań w kondensatorach cienkowarstwowych oraz w nowoczesnej mikroelektronice. Podstawową trudnością w tworzeniu takich układów jest różnica we właściwościach powierzchniowych i chemicznych pomiędzy fazą ceramiczną a polimerową. Proszki BST charakteryzują się wysoką energią

powierzchniową oraz obecnością grup hydroksylowych na powierzchni, co sprzyja ich aglomeracji i utrudnia ich równomierną dyspersję w osnowie polimerowej. Z kolei większość polimerów wykazuje ograniczoną zwilżalność i brak naturalnej kompatybilności chemicznej z ceramiką, co prowadzi do powstawania defektów strukturalnych, osłabionej adhezji oraz pogorszenia właściwości elektrycznych i mechanicznych materiału. W celu przezwyciężenia tych problemów stosuje się środki preadhezyjne, które pełnią rolę warstwy pośredniej pomiędzy fazą nieorganiczną a polimerową, stabilizując granicę faz, ułatwiając dyspersję proszku w osnowie oraz poprawiając transfer naprężeń i gromadzenie ładunku elektrycznego [82].

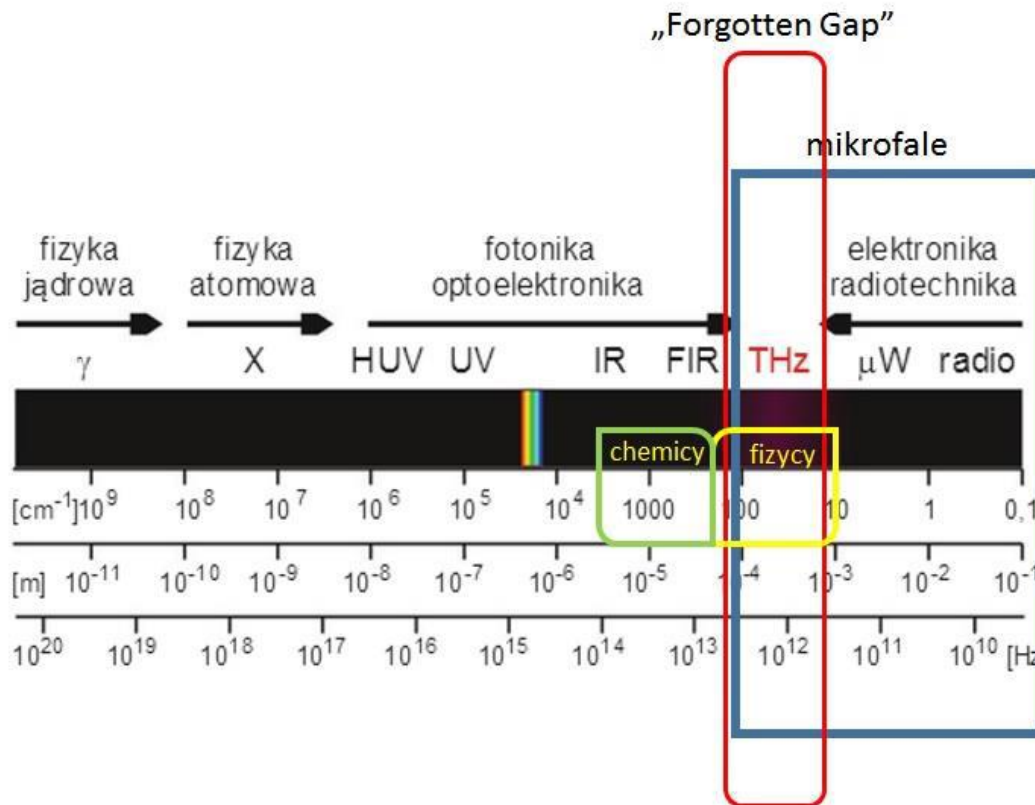
Najczęściej stosowaną grupą środków preadhezyjnych są związki silanowe. Ich skuteczność wynika z dwufunkcyjnej budowy cząsteczki: część alkoksylanowa reaguje z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni proszków BST, natomiast część organiczna (aminowa, epoksydowa czy metakrylanowa) tworzy wiązania chemiczne lub oddziaływania z osnową polimerową. Takie podwójne zakotwiczenie sprzyja tworzeniu stabilnej i trwałej granicy fazowej, redukując liczbę defektów oraz minimalizując ryzyko powstawania pustek i mikropęknięć. Efektywność silanów została potwierdzona w licznych badaniach nad kompozytami polimerowo-ceramicznymi. Przykładowo, w układzie epoksydowym z dodatkiem cząstek BaTiO_3 wykazano, że już niewielkie ilości silanów w zakresie 0,25-0,50%_{wag.} poprawiają dyspersję cząstek, zmieniają mikrostrukturę oraz korzystnie wpływają na właściwości dielektryczne kompozytu [83–85].

Obok silanów stosowane są również inne grupy preadhezyjnych środków modyfikujących. Do istotnych należą kompatybilizatory polimerowe, takie jak poli(kwas akrylowy), poliwinylpirolidon czy kopolimery blokowe, które zawierają segmenty hydrofilowe i hydrofobowe zdolne do interakcji zarówno z powierzchnią ceramiczną, jak i z osnową organiczną. Ich zastosowanie poprawia dyspersję cząstek BST, ogranicza aglomerację i pozwala na lepsze dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej poszczególnych składników, co ma znaczenie dla stabilności materiału w szerokim zakresie temperatur. Inną metodą jest wykorzystanie ligandów i surfaktantów organicznych, które adsorbują się na powierzchni proszku BST, obniżają jego energię powierzchniową i zwiększają zwilżalność przez polimer. Rozwiązanie to ogranicza ryzyko powstawania porów i poprawia jednorodność kompozytu. W literaturze pojawiają się także doniesienia o stosowaniu nanocząstek jako warstw pośrednich. Tlenki metali, grafen czy nanorurki węglowe, wprowadzone pomiędzy proszek BST a polimer, nie tylko zwiększają kompatybilność fazową, ale również poprawiają

przewodnictwo cieplne i wytrzymałość mechaniczną kompozytu, tworząc trójfazowe układy o poszerzonym zakresie funkcjonalności [86,87].

2.3.3. Zalety i ograniczenia dotychczas stosowanych materiałów

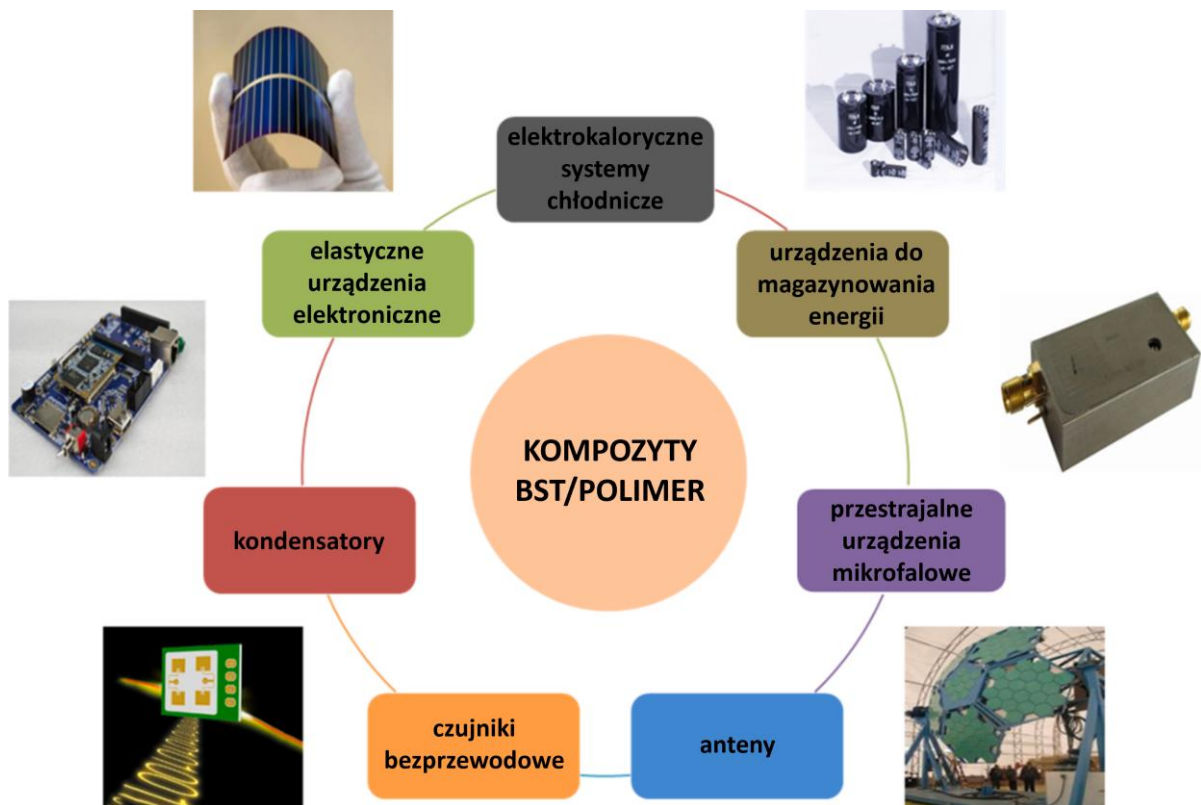
Wykorzystywanie wyższych częstotliwości, np. z zakresu sub-THz, wiąże się z potrzebą opracowania nowych materiałów, które charakteryzowałyby się odpowiednimi właściwościami pozwalającymi na pracę w danym zakresie częstotliwości (**Rysunek 12.**).



Rysunek 12. Zakres częstotliwości, w którym operują urządzenia opierające się na technikach optycznych, terahercowych i radiowych [88].

Obecnie w zakresie częstotliwości sub-THz prowadzone są prace nad takimi rozwiązaniami jak LTCC (ang. *Low Temperature Cofired Ceramic*) – ceramika współwypalana niskotemperaturowo i LCP (ang. *Liquid Crystal Polimer*) – polimery ciekłokrystaliczne, które mogą służyć do tworzenia materiałów wielowarstwowych. Niestety omawiane technologie, do wytworzenia przestrajalnych urządzeń antenowych, wymagają dodatkowych elementów półprzewodnikowych lub elektromechanicznych. W częstotliwościach sub-THz zastosowanie takich elementów jest skomplikowane, kosztowne i wiąże się z niską wydajnością. Rozwiązaniem tego problemu, może być wykorzystanie materiału przestrajalnego, a do

najbardziej obiecujących grup takich materiałów należą ferroelektryki i ciekłe kryształy (LC). Można je również stosować w połączeniu z innymi materiałami, np. LCP w celu utworzenia struktur wielowarstwowych, w których jedna z warstw jest przestrajalna. Bardzo ważne jest, aby takie materiały charakteryzowały się wysoką przestrajalnością, małą stratnością oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jednym ze sposobów spełnienia powyższych wymagań jest wytworzenie odpowiednich kompozytów ceramiczno-polimerowych składających się z ferroelektrycznych proszków ceramicznych i polimerów [89–92]. Przykładowe zastosowania kompozytów BST/polimer przedstawiono na **Rysunku 13**.



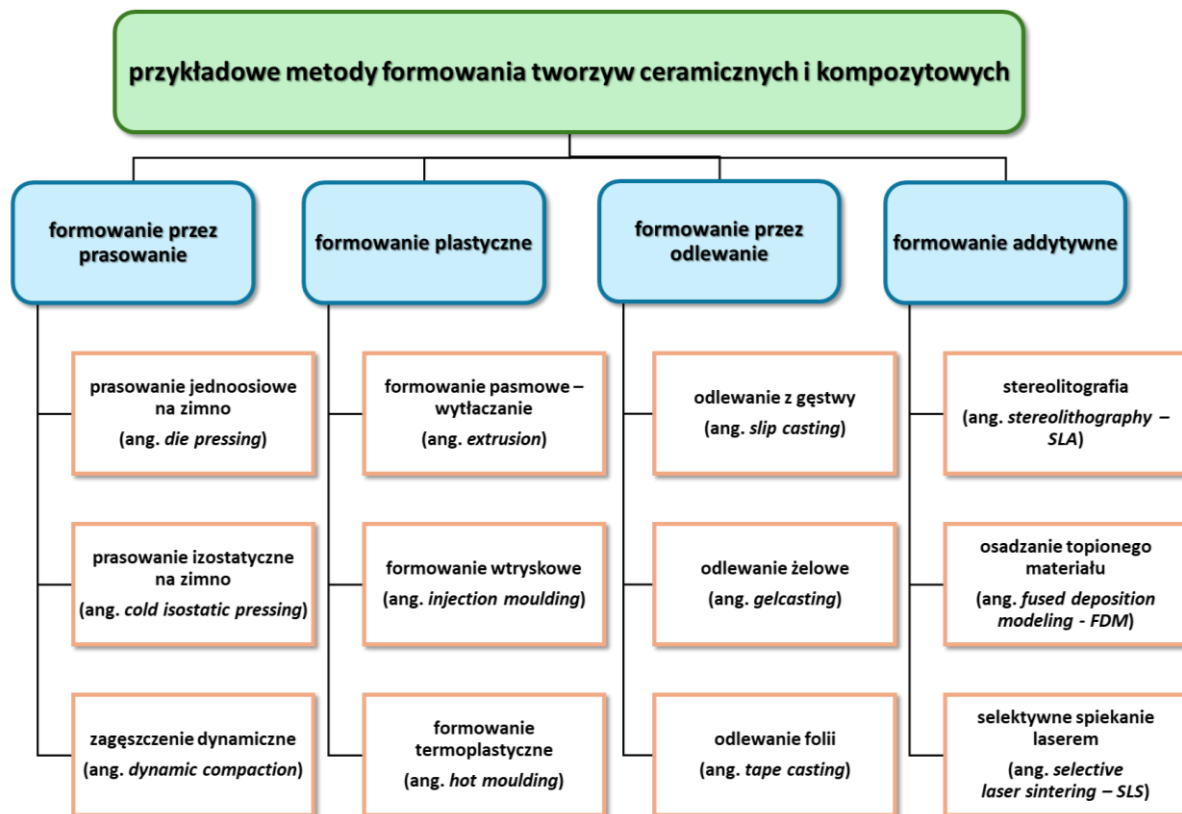
Rysunek 13. Przykładowe zastosowania kompozytów BST/polimer [56].

Kompozyty ceramiczno-polimerowe na bazie BST charakteryzują się zdolnością do pracy w szerokim spektrum elektromagnetycznym. Mogą dzięki temu znaleźć zastosowanie w analizie chemicznej, obrazowaniu materiałów, kontroli jakości, systemach ochrony oraz w telekomunikacji intersatelitarnej. Materiały kompozytowe z BST mają duży potencjał aplikacyjny do zastosowań w układach mikrofalowych, takich jak różnego rodzaju anteny oraz urządzenia radiokomunikacyjne [93–98].

2.4. METODY FORMOWANIA MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

2.4.1. Klasyfikacja metod formowania kompozytów

Formowanie stanowi jeden z najistotniejszych etapów w procesie wytwarzania wyrobów ceramicznych i kompozytowych, podczas którego nieskonsolidowany materiał wyjściowy zostaje przekształcony w spójny, zagęszczony półfabrykat o określonej geometrii i pożądanej mikrostrukturze. Wybór odpowiedniej metody formowania zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i jakość surowca wyjściowego, geometria oraz właściwości finalnego produktu, wielkość partii produkcyjnej, dostępne zaplecze technologiczne, a także aspekty ekonomiczne i środowiskowe [99,100]. Wśród metod otrzymywania ceramiki zaawansowanej i materiałów kompozytowych można wyróżnić cztery główne grupy formowania, które wraz z przykładami zilustrowano na **Rysunku 14**.



Rysunek 14. Podział metod formowania tworzyw ceramicznych i kompozytowych wraz z przykładami.

Zastosowanie właściwej techniki formowania odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu parametrów mechanicznych i funkcjonalnych wyrobów ceramicznych. W związku z tym, dobór metody powinien być poprzedzony szczegółową analizą właściwości materiału oraz oczekiwań dotyczących finalnego produktu [101].

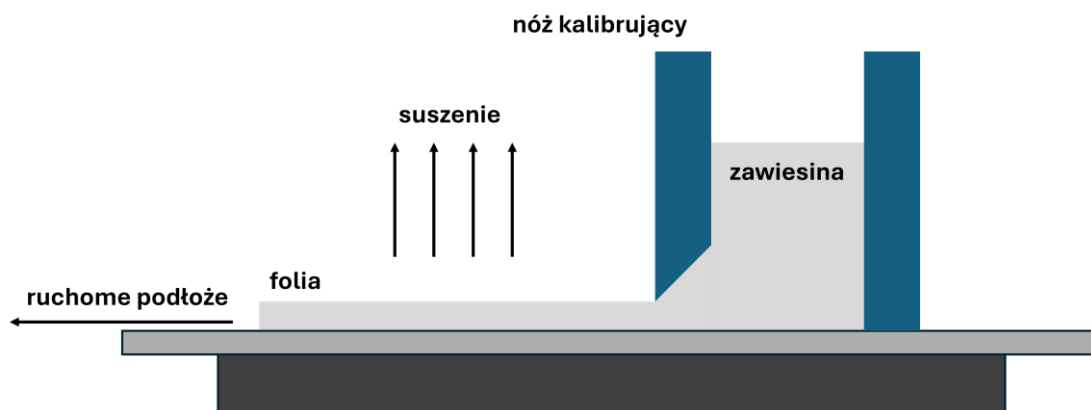
2.4.2. Metoda odlewania folii

Jedną z najbardziej popularnych metod otrzymywania kompozytów ceramika-polimer do zastosowań elektronicznych jest metoda *tape casting*, czyli odlewania folii. W celu uformowania wyrobu tą metodą należy przygotować masę lejną, w której skład wchodzi najczęściej: proszek ceramiczny, rozpuszczalnik, upłynniacz i spoiwo [102].

Rozpuszczalnik powinien posiadać niską lepkość i niską temperaturę wrzenia, natomiast nie powinien reagować z proszkiem ceramicznym. Biorąc pod uwagę kwestie ochrony środowiska i bezpieczeństwo, coraz częściej rozpuszczalniki organiczne zastępuje się wodą. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego upłynniacza możliwe jest uzyskanie stabilnej zawiesiny o wysokiej zawartości fazy stałej, przy jednoczesnym zachowaniu niskiej lepkości, co jest ważne, ponieważ w przypadku kompozytów ceramika-polimer, stężenie fazy stałej decyduje o wartości przenikalności dielektrycznej materiału. Spoiwo odpowiada za wytrzymałość mechaniczną folii po odparowaniu rozpuszczalnika, a także za jej elastyczność [103,104]. Spoiwa polimerowe stosowane w metodzie *tape casting* powinny spełniać następujące wymagania:

- wysoka masa cząsteczkowa polimeru zapewniająca wysoką twardość i wytrzymałość mechaniczną;
- niska temperatura zeszklenia zapewniająca elastyczność po odparowaniu rozpuszczalnika;
- dobra mieszalność z wodą;
- umożliwienie odpowiedniej homogenizacji proszku ceramicznego [105].

Schematycznie proces otrzymywania folii metodą *tape casting* został przedstawiony na **Rysunku 15**.



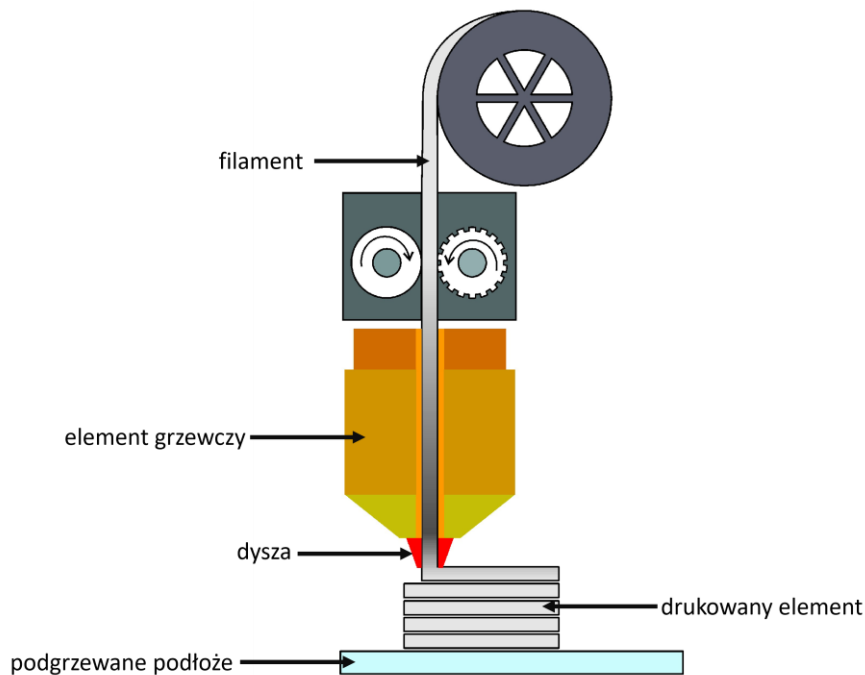
Rysunek 15. Schemat otrzymywania tworzyw metodą odlewania folii (ang. *tape casting*).

W celu otrzymania folii metodą *tape casting* masę lejną wylewa się na podłoże, po czym, przy pomocy noża kalibrującego, formuje się folię o założonej grubości, którą następnie się suszy. Istnieje również drugi wariant tej metody, w którym na nieruchome podłoże wylewa się zawieszinę, a następnie, przesuwający się na odpowiedniej wysokości nóż kalibrujący rozprawdza równomiernie zawieszinę formując folię. Metoda ta pozwala na otrzymywanie cienkich, elastycznych, a także wielkopowierzchniowych folii ceramicznych. Grubość folii regulowana jest automatycznie lub ręcznie przy pomocy noża kalibrującego. Najczęściej mieści się ona w przedziale 0,1-1,0 mm przy szerokości do 2 m [47]. Ważny podczas procesu wytwarzania folii ceramicznych jest dobór właściwego podłoża, tak aby łatwo można było oddzielić je od folii, a także odpowiednie prowadzenie procesu suszenia tak, aby zapobiec pękaniu folii. Po właściwym przeprowadzeniu procesu odlewania, folia ceramiczna powinna łatwo odseparowywać się od podłoża oraz wykazywać dostateczną wytrzymałość i elastyczność [106–108].

2.4.3. Metoda osadzania topionego materiału

Metoda osadzania topionego materiału, znana również jako *Fused Deposition Modeling* (FDM), jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych technologii przyrostowych stosowanych do wytwarzania materiałów kompozytowych. FDM zyskało popularność dzięki swojej wszechstronności, stosunkowo niskim kosztom procesu oraz możliwości tworzenia złożonych geometrii przy minimalnym zużyciu materiału [54,109].

Metoda FDM polega na osadzaniu warstwowo roztopionego materiału termoplastycznego, który jest wyciskany przez dyszę drukarki i precyzyjnie nakładany na powierzchnię stolika zgodnie z zaprojektowanym modelem CAD. Proces rozpoczyna się od podgrzania materiału bazowego, najczęściej w postaci filamentu, do temperatury powyżej jego punktu topnienia. Roztopiony materiał jest następnie wyciskany przez dyszę i formowany w cienkie warstwy, które po ostygnięciu tworzą finalny kształt obiektu [110]. Schematycznie sposób działania drukarki FDM został przedstawiony na **Rysunku 16**.



Rysunek 16. Schematyczne przedstawienie idei metody osadzania topionego materiału [111].

W przypadku materiałów kompozytowych, filamenty mogą być wzbogacone wzmocnieniami, takimi jak włókna węglowe, szklane czy aramidowe. Alternatywnie, w bardziej zaawansowanych systemach FDM, stosuje się jednoczesne osadzanie dwóch różnych materiałów: osnowy polimerowej i włókien wzmacniających, co pozwala na uzyskanie lokalnych wzmocnień w określonych obszarach struktury [112]. Proces FDM składa się z następujących etapów:

1. przygotowanie modelu CAD: model obiektu jest projektowany w programie komputerowym i przekształcany na instrukcje maszynowe (G-code) przy użyciu specjalistycznego oprogramowania do "cięcia" (ang. *slicing*);
2. podgrzewanie i osadzanie materiału: filament jest podgrzewany do odpowiedniej temperatury, a następnie precyzyjnie osadzany przez dyszę na platformie budowy;
3. warstwowe budowanie obiektu: materiał jest nakładany warstwa po warstwie, a każda warstwa stapia się z poprzednią, tworząc jednolitą strukturę;
4. schładzanie i stabilizacja: po zakończeniu drukowania obiekt schładza się do temperatury pokojowej, aby uzyskać stabilność wymiarową i pełną wytrzymałość mechaniczną.

Metoda FDM jest szczególnie atrakcyjna w produkcji kompozytów z osnową polimerową ze względu na możliwość łatwego wprowadzania wzmocnień włóknistych do materiału bazowego. Dzięki temu można uzyskać komponenty o znacznie wyższej wytrzymałości i sztywności w porównaniu z tradycyjnymi tworzywami sztucznymi [113].

Do zalet metody FDM zaliczają się:

- prostota i dostępność: technologia jest łatwa w użyciu i szeroko dostępna, co obniża bariery wejścia w zakresie produkcji materiałów kompozytowych;
- minimalizacja odpadów: warstwowe nakładanie materiału pozwala na precyzyjne wykorzystanie surowca;
- elastyczność projektowania: możliwość tworzenia złożonych geometrii bez potrzeby stosowania dodatkowych form czy narzędzi;
- kompatybilność z różnorodnymi materiałami: technologia umożliwia stosowanie szerokiej gamy polimerów oraz kompozytów z wypełnieniami włóknistymi [114].

Natomiast do wad metody FDM zaliczają się:

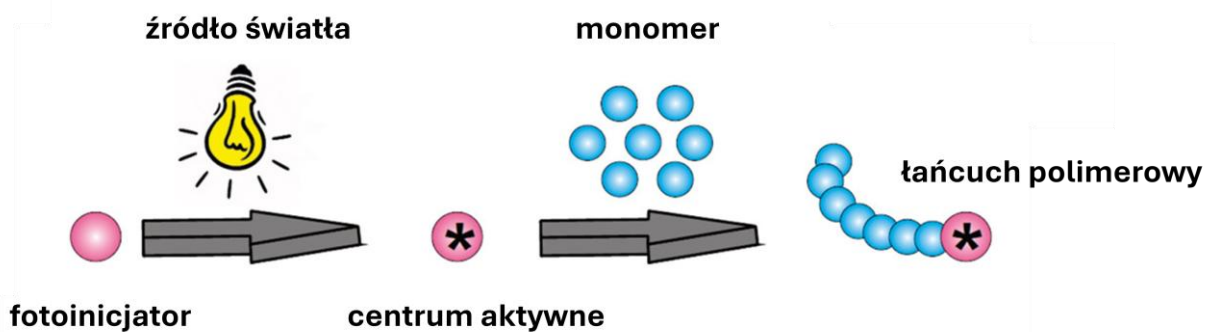
- niska prędkość produkcji: proces budowy warstwa po warstwie jest czasochłonny, zwłaszcza przy dużych i złożonych obiektach;
- ograniczona wytrzymałość międzywarstwowa: w niektórych przypadkach połączenia między warstwami mogą być słabsze, co wpływa na ogólną wytrzymałość obiektu;
- jednolitość właściwości mechanicznych: wprowadzenie wzmocnień włóknistych może prowadzić do anizotropii, co wymaga precyzyjnego projektowania;
- wymagania termiczne: precyzyjne utrzymanie temperatury jest kluczowe, a błędy w kontroli temperatury mogą prowadzić do wad w strukturze [115].

2.5. FOTOPOLIMERYZACJA MAS LEJNYCH

2.5.1. Fotopolimeryzacja mechanizmem rodnikowym

Fotopolimeryzacja mechanizmem rodnikowym umożliwia wytwarzanie materiałów polimerowych o zróżnicowanych właściwościach. Proces ten znajduje szeroką gamę zastosowań, począwszy od powłok ochronnych, przez materiały kompozytowe i kleje, aż po druk 3D. Jego popularność wynika z możliwości inicjowania polimeryzacji w sposób kontrolowany za pomocą światła, co pozwala na selektywne utwardzanie materiałów w ściśle określonych obszarach, z zachowaniem wysokiej precyzji i efektywności [116].

Mechanizm fotopolimeryzacji opiera się na inicjacji reakcji chemicznej pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, zazwyczaj w zakresie ultrafioletu (UV) lub światła widzialnego. Kluczowymi składnikami tego procesu są monomery lub oligomery zawierające wiązania podwójne, fotoinicjatory zdolne do absorpcji światła i generowania wolnych rodników oraz odpowiednie źródło światła. Reakcja rozpoczyna się od absorpcji promieniowania przez fotoinicjator, który ulega wzbudzeniu i rozpadowi, co prowadzi do powstania rodników. Te z kolei inicjują reakcję polimeryzacji łańcuchowej, w której wiązania podwójne monomerów zostają otwarte, umożliwiając propagację procesu i tworzenie sieci polimerowej [117].



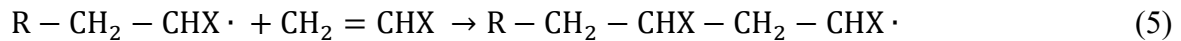
Rysunek 17. Schemat procesu fotopolimeryzacji [118].

Następnie ma miejsce propagacja, w której rodniki atakują wiązania podwójne monomerów, prowadząc do wzrostu łańcuchów polimerowych. Na końcu procesu następuje terminacja, czyli zakończenie reakcji, zwykle w wyniku rekombinacji rodników lub ich dezaktywacji przez inne czynniki chemiczne [119].

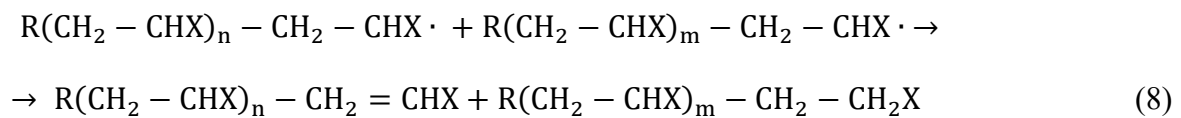
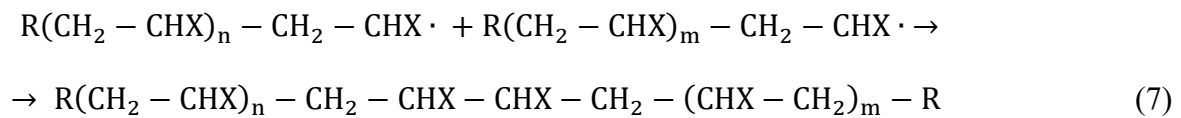
Inicjacja:



Propagacja:



Terminacja:



Materiałami stosowanymi w fotopolimeryzacji są przede wszystkim akrylany i metakrylany, które charakteryzują się wysoką reaktywnością i zdolnością do tworzenia usieciowanych struktur. Fotoinicjatory, takie jak benzoiny, acetofenony czy fosfiny, odpowiadają za inicjację procesu. Ich dobór zależy od długości fali światła stosowanego w procesie, a rozwój fotoinicjatorów czułych na światło widzialne zwiększa przyjazność środowiskową tej technologii [120].

Technologia ta oferuje wiele zalet, takich jak szybkość procesu, możliwość lokalnej kontroli utwardzania, efektywność energetyczna oraz szeroki zakres zastosowań. Utwardzanie inicjowane światłem przebiega w bardzo krótkim czasie, często w ciągu kilku sekund, a możliwość precyzyjnego kierowania światłem pozwala na utwardzanie wybranych obszarów materiału. Dodatkowo, proces wymaga znacznie mniejszej ilości energii niż metody termiczne, co czyni go bardziej efektywnym [112-118]. Technologia ta znajduje zastosowanie w produkcji powłok ochronnych, zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, a także w medycynie i przemyśle elektronicznym. Mimo licznych zalet, fotopolimeryzacja ma również swoje wady. Jednym z problemów jest to, że promieniowanie UV ma ograniczoną zdolność penetracji w głąb materiału, co może prowadzić do niepełnego utwardzenia w przypadku wytwarzania grubszych warstw. Nadmierna ekspozycja na światło może również powodować degradację

materiałów lub ich przebarwienia. Dodatkowym wyzwaniem jest koszt niektórych fotoinicjatorów, który może znacząco wpływać na sumaryczne koszty produkcji [121].

Zastosowania fotopolimeryzacji są bardzo różnorodne. W druku 3D technologia ta jest wykorzystywana w stereolitografii (ang. *Stereolithography* - SLA) oraz w metodzie cyfrowego przetwarzania światła (*Digital Light Processing* - DLP), gdzie precyzyjne utwardzanie warstw umożliwia tworzenie obiektów o wysokiej rozdzielczości. Powłoki ochronne wytwarzane tą metodą charakteryzują się dużą trwałością i odpornością na zużycie, co znajduje zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i elektronicznym. Fotopolimery są również szeroko stosowane jako kleje przemysłowe oraz biomateriały, na przykład w stomatologii czy przy produkcji implantów [96-99].

Naukowcy pracują nad nowymi fotoinicjatorami aktywowanymi światłem widzialnym lub podczerwonym, co pozwoli na obniżenie kosztów procesu i zwiększenie jego bezpieczeństwa. Ponadto, rozwijane są hybrydowe systemy fotopolimeryzacyjne, które łączą tę metodę z innymi technikami, takimi jak polimeryzacja kationowa, aby uzyskać unikalne właściwości materiałów. W kontekście zrównoważonego rozwoju podejmowane są próby zastosowania materiałów biodegradowalnych oraz ograniczenia ilości odpadów generowanych w procesie [76-88].

2.5.2. Fotopolimeryzacja mechanizmem kationowym

Fotopolimeryzacja kationowa jest procesem chemicznym, w którym promieniowanie UV inicjuje reakcję polimeryzacji monomerów winylowych za pomocą soli oniowych, które generują silnie kwasowy roztwór. Metoda ta, odkryta przez prof. Crivello [122] w latach 70. XX wieku, zyskała szerokie uznanie ze względu na swoje liczne zalety technologiczne i ekologiczne [123]. Proces fotopolimeryzacji kationowej rozpoczyna się od absorpcji promieniowania UV przez fotoinicjator. Rozpad wiązania w cząsteczce fotoinicjatora prowadzi do powstania kwasu protonowego, który inicjuje reakcję polimeryzacji. Mechanizm ten obejmuje kilka etapów: inicjację, propagację, terminację i przeniesienie łańcucha. W odróżnieniu od fotopolimeryzacji rodnikowej, w której przenoszone są wolne rodniki, w fotopolimeryzacji kationowej przenoszony jest ładunek między cząsteczkami monomerów. Głównymi fotoinicjatorami kationowymi są sole oniowe, takie jak sole jodoniowe i sulfoniowe. Cechują się one stabilnością termiczną oraz brakiem aktywności wobec monomerów w warunkach otoczenia, co czyni je idealnymi w systemach fotoutwardzalnych [124]. Jednak ich absorpcja światła zachodzi głównie w zakresie krótkich fal (220-280 nm), co stanowi

wyzwanie przy stosowaniu nowoczesnych źródeł światła, takich jak diody LED i lasery emitujące dłuższe fale (>320 nm). W rezultacie prowadzi się intensywne badania nad projektowaniem nowych fotoinicjatorów o poszerzonej absorpcji [125].

Fotopolimeryzacja kationowa posiada szereg istotnych zalet. Proces ten charakteryzuje się dużą szybkością reakcji, co skraca czas produkcji i pozwala na efektywne wykorzystanie energii. Brak wrażliwości na inhibicję tlenową sprawia, że w odróżnieniu od fotopolimeryzacji rodnikowej, fotopolimeryzacja kationowa nie jest hamowana przez obecność tlenu atmosferycznego, co umożliwia prowadzenie jej w atmosferze powietrza. Ponadto, metoda ta cechuje się możliwością kontynuowania reakcji po zakończeniu naświetlania UV dzięki obecności kwasu protonowego, który inicjuje tzw. polimeryzację żyjącą. Dodatkowo, fotopolimeryzacja kationowa charakteryzuje się małym skurczem polimeryzacyjnym, co ogranicza naprężenia wewnętrzne w materiale i sprzyja uzyskiwaniu struktur o lepszych właściwościach mechanicznych i adhezyjnych. Uniwersalność procesu pozwala na otrzymywanie różnorodnych struktur polimerowych o wysokiej wydajności sieciowania, a ekologiczność metody wynika z jej energooszczędności i bezrozpuszczalnikowego charakteru. Proces ten nie wymaga także podwyższonych temperatur, co redukuje koszty energetyczne i rozszerza zakres zastosowań [126].

Pomimo licznych zalet, fotopolimeryzacja kationowa posiada również pewne ograniczenia. Proces ten jest hamowany przez obecność zasad, takich jak aminy, co ogranicza dobór substratów i warunków reakcji. Ponadto, obecność wody w systemie spowalnia lub całkowicie zatrzymuje reakcję. Ograniczony wybór fotoinicjatorów kationowych oraz ich niewielka dostępność komercyjna stanowi kolejne wyzwanie. Dodatkowo, sole oniowe, które są najczęściej stosowanymi fotoinicjatorami, wykazują absorpcję w krótkim zakresie fal, co nie pokrywa się z widmem emisji nowoczesnych źródeł światła. W związku z tym rozwój nowych fotoinicjatorów, zdolnych do absorpcji światła o dłuższych falach, jest kluczowy dla dalszego postępu w tej dziedzinie [201-207].

Dzięki swoim unikalnym cechom, fotopolimeryzacja kationowa znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak produkcja powłok ochronnych na metalach, tworzywach sztucznych i drewnie, technologie druku 3D, a także medycyna, w tym wytwarzanie biomateriałów, cementów dentystycznych i materiałów implantacyjnych. Rozwój nowych fotoinicjatorów oraz zastosowanie nowoczesnych źródeł światła, takich jak diody LED, otwiera nowe możliwości dla tej technologii. Dzięki licznym zaletom oraz niewielkiemu wpływowi

na środowisko fotopolimeryzacja kationowa ma potencjał, aby stać się kluczowym narzędziem w produkcji polimerów o złożonych strukturach [208-214].

W **Tabeli 1.** zestawiono różnice pomiędzy polimeryzacją zachodzącą zgodnie z mechanizmem rodnikowym a kationowym.

Tabela 1. Zestawienie różnic pomiędzy polimeryzacją rodnikową a kationową.

cecha	polimeryzacja rodnikowa	polimeryzacja kationowa
rodzaj inicjatora	rodniki wolne (np. nadtlarki)	kationy lub związki generujące kationy (np. H^+ , $BF_3 \cdot OEt_2$, $AlCl_3$)
mechanizm	łańcuchowy: inicjacja \rightarrow propagacja \rightarrow terminacja (połączenie rodników lub przeniesienie łańcucha)	łańcuchowy: inicjacja \rightarrow propagacja \rightarrow terminacja lub przeniesienie ładunku; propagacja przy karbokationie
monomery	monomery z wiązaniami C=C, najlepiej niezastawione elektronowo (np. styren, akrylany, metakrylany, butadien)	monomery z grupami elektronodonorowymi stabilizującymi kation (np. izopren, styren, oksiran, winylowe z aktywnymi grupami)
polaryzacja wiązań	nie wymaga szczególnej polaryzacji; reagują wszystkie podwójne wiązania stabilizujące rodnik	monomer musi stabilizować kation (grupy elektronodonorowe przy węglu nienasyconym)
warunki reakcji	może zachodzić w różnych rozpuszczalnikach, także polarnych (woda, alkohol)	często rozpuszczalniki niepolarne, anhydryczne; wrażliwa na wodę i zasady
kontrola masy cząsteczkowej	trudniejsza; metody kontrolowane (ATRP, RAFT) umożliwiają lepszą kontrolę	możliwa przez inhibitory lub przeniesienia ładunku; trudniejsza przy silnie aktywnych monomerach
wrażliwość na zanieczyszczenia	wrażliwa na tlen i inhibitory rodników	bardzo wrażliwa na wodę, zasady, alkohole; reagenty protonowe mogą ulegać neutralizacji
przykłady produktów	polistyren, polimetakrylan metylu (PMMA), polietylen	poliizopren, poli(chloropren), polioksiran

2.6. PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ

Nieustanny rozwój technologii komunikacyjnych i elektronicznych, szczególnie w obszarze systemów telekomunikacyjnych, komputerowych oraz technologii łączności, wymaga nowych rozwiązań materiałowych, które umożliwią przesyłanie danych z rosnącą szybkością i w coraz wyższych pasmach częstotliwości. W odpowiedzi na te wyzwania naukowcy poszukują nowych materiałów, które będą w stanie efektywnie pracować w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur, zwłaszcza w pasmach gigahercowych i sub-terahercowych. Istotnym elementem takich technologii są materiały, które cechują się wyjątkowymi właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi, w tym ferroelektryki, które stanowią obiecującą grupę materiałów w kontekście rozwoju nowoczesnych urządzeń elektronicznych.

Ferroelektryki, w tym tytanian barowo-strontowy (BST), charakteryzują się doskonałymi właściwościami dielektrycznymi, zwłaszcza w pobliżu temperatury Curie, która jest zależna od stechiometrii materiału. Zmieniając proporcje baru i strontu w BST, możliwe jest uzyskanie materiału, którego temperatura Curie, a zatem też przenikalność dielektryczna będzie dostosowana do konkretnego zastosowania. Dzięki temu materiał ten znajduje szerokie zastosowanie w urządzeniach elektronicznych, które muszą działać w określonych zakresach temperatur.

Szerokim zainteresowaniem cieszą się również kompozyty, składające się z BST i polimeru, które łączą wysoką odpowiedź dielektryczną ferroelektryka z właściwościami mechanicznymi polimerów, takimi jak elastyczność, lekkość i łatwość formowania. W tym celu są wykorzystywane polimery, takie jak: polimery ciekłokrystaliczne (LCP), poli(fluorek winylidenu) (PVDF), poliuretany (PU) oraz poliakrylany (PA). Charakteryzują się one doskonałą zdolnością do formowania cienkowarstwowych struktur. Dodatkowo, polimery te są znane z ich wysokiej odporności na różnorodne warunki atmosferyczne, co czyni je odpowiednimi do zastosowań w elektronice, gdzie odporność na wilgoć, temperaturę czy promieniowanie UV jest kluczowa.

PVDF jest jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów w produkcji kompozytów ferroelektrycznych, zwłaszcza w połączeniu z tytanianem barowo-strontowym (BST). PVDF wykazuje bardzo dobre właściwości piezoelektryczne i ferroelektryczne, które sprawiają, że jest on dobrym materiałem do zastosowań, w których wymagana jest szybka odpowiedź na zmiany pola elektrycznego. Charakteryzuje się on także dobrymi właściwościami dielektrycznymi, co w połączeniu z BST umożliwia stworzenie materiałów o dużej pojemności

dielektrycznej, które mogą działać na bardzo wysokich częstotliwościach, a także w szerokim zakresie temperatur. PVDF jest stosowany w wielu aplikacjach elektronicznych, w tym w produkcji kondensatorów, czujników, a także w systemach energetycznych, w których wykorzystywana jest jego zdolność do generowania ładunków elektrycznych pod wpływem mechanicznych odkształceń. W kontekście materiałów kompozytowych PVDF może pełnić rolę stabilizatora mechanicznego, zapewniając elastyczność i trwałość struktur ferroelektrycznych. Jako materiał polimerowy, PVDF pozwala również na łatwiejsze formowanie urządzeń, które mogą być wykorzystywane w miniaturowanych urządzeniach elektronicznych, czujnikach oraz w układach mikrofalowych. Dodatkowo, dzięki swojej odporności na wysoką temperaturę, wilgoć i chemikalia, PVDF stanowi doskonałą opcję do pracy w trudnych warunkach środowiskowych, co jest niezbędne w wielu zastosowaniach elektroniki.

Poliuretany (PU) są kolejnymi polimerami, które znajdują zastosowanie w produkcji kompozytów ferroelektrycznych. Poliuretany charakteryzują się wyjątkową elastycznością, trwałością oraz odpornością na działanie mechanicznych i chemicznych czynników zewnętrznych. W kontekście elektroniki, poliuretany mogą być stosowane w różnych aplikacjach, w tym w produkcji elastycznych przewodów, czujników oraz materiałów, które muszą wykazywać odporność na deformacje i uszkodzenia mechaniczne. W połączeniu z BST, poliuretany mogą tworzyć kompozyty o wysokiej pojemności dielektrycznej oraz dobrych właściwościach ferroelektrycznych, które mogą pracować w szerokim zakresie częstotliwości.

Poliakrylany to kolejna grupa polimerów, które mogą być wykorzystywane w technologii materiałów ferroelektrycznych. Poliakrylany charakteryzują się dobrymi właściwościami izolacyjnymi, odpornością na działanie wielu chemikaliów oraz zdolnością do pracy w szerokim zakresie temperatur. Poliakrylany mogą być używane w produkcji cienkowarstwowych dielektryków oraz materiałów, które wykazują odporność na wysoką temperaturę i zmienne warunki atmosferyczne. W połączeniu z ferroelektrykami, takimi jak BST, poliakrylany mogą tworzyć materiały, które oferują dobrą stabilność termiczną oraz odporność na czynniki mechaniczne. Poliakrylany mogą być wykorzystywane w produkcji elastycznych urządzeń elektronicznych, takich jak czujniki, kondensatory czy elementy przechowujące energię, które wymagają zarówno dobrych właściwości dielektrycznych, jak i wytrzymałości mechanicznej. Dzięki tym właściwościom poliakrylany mogą stanowić cenną alternatywę w rozwoju kompozytów do zastosowań w systemach elektronicznych o wysokiej częstotliwości, w tym w układach radarowych i telekomunikacyjnych.

Dotychczasowe badania nad kompozytami ferroelektryczno-polimerowymi pokazują ich duży potencjał w zastosowaniach elektronicznych, jednak obecne rozwiązania nie w pełni odpowiadają wymaganiom nowoczesnych technologii wysokoczęstotliwościowych. Najczęściej wskazywane ograniczenia obejmują: ograniczoną stabilność dielektryczną w szerokim zakresie częstotliwości, zbyt długi czas relaksacji domen ferroelektrycznych w zewnętrznym polu elektrycznym, a także trudności w jednoczesnym uzyskaniu wysokiej przenikalności dielektrycznej i odpowiednich właściwości mechanicznych materiału. W literaturze rzadko spotyka się także systematyczne porównania wpływu rodzaju osnowy polimerowej oraz techniki formowania na końcowe właściwości kompozytów BST-polimer, mimo że te czynniki w sposób kluczowy determinują możliwość praktycznego wykorzystania materiałów. **Nowatorskość niniejszej rozprawy doktorskiej polega na kompleksowym podejściu do problematyki wytwarzania i charakterystyki kompozytów BST-polimer w kontekście ich zastosowań w elektronice wysokoczęstotliwościowej.** Po pierwsze, praca obejmuje syntezę BST o ściśle kontrolowanej stechiometrii i jego połączenie z różnymi polimerami (PVDF-ABS, PA), co pozwala na zbadanie zależności pomiędzy właściwościami proszku ceramicznego, rodzajem osnowy polimerowej a właściwościami dielektrycznymi kompozytu. Po drugie, w badaniach wykorzystano nie tylko klasyczną metodę formowania cienkwarstwowego (*tape casting*), lecz także jej modyfikacje z użyciem zjawiska fotopolimeryzacji (*photo-tape casting*) oraz technikę formowania przyrostowego (FDM), co nie było dotąd opisywane w literaturze dla tego typu kompozytów.

3. TEZA I CEL PRACY

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury naukowej przedmiotu, w pracy postawiono następującą tezę:

Budowa chemiczna polimeru wpływa na właściwości kompozytu ceramika–polimer, a odmiana polimorficzna tlenku tytanu oraz temperatura syntezy tytanianu barowo-strontowego w istotny sposób kształtują właściwości otrzymanego materiału.

W związku z tym, celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza polimerów o zróżnicowanej budowie chemicznej i różnych temperaturach zeszklenia oraz zbadanie wpływu odmiany polimorficznej tlenku tytanu i temperatury syntezy na właściwości tytanianu barowo-strontowego. Celem pracy było również opracowanie sposobu formowania kompozytów BST/polimer trzema metodami: odlewania folii (ang. *tape casting*), odlewania i fotoutwardzania folii (ang. *photo-tape casting*) oraz osadzania topionego materiału (ang. *fused deposition modeling – FDM*).

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. MATERIAŁY STOSOWANE W BADANIACH

4.1.1. *Materiały wykorzystane do syntezy tytanianu barowo-strontowego*

Pierwszą grupę materiałów wykorzystanych w badaniach stanowiły odczynniki chemiczne przeznaczone do syntezy tytanianu barowo-strontowego ($\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$) metodą reakcji w fazie stałej (**Tabela 2.**). Do syntezy zastosowano dwa różne tlenki tytanu: anataz oraz rutyl, które różniły się strukturą krystaliczną i właściwościami fizykochemicznymi, co pozwoliło na ocenę wpływu rodzaju tlenku tytanu na przebieg procesu syntezy i właściwości otrzymanych proszków. Jako źródła baru i strontu wykorzystano węglan baru (BaCO_3) oraz węglan strontu (SrCO_3), charakteryzujące się wysoką czystością.

Na etapie mielenia na mokro, niezbędnego do homogenizacji mieszaniny reakcyjnej i poprawy jej reaktywności, wykorzystano alkohol etylowy, który umożliwił równomierne rozproszenie cząstek proszków w młynie. Obecność alkoholu etylowego wspomagała proces rozdrabniania, ograniczała aglomerację cząstek oraz poprawiała jakość homogenizacji substratów, co było istotne dla efektywności późniejszej reakcji wysokotemperaturowej.

Tabela 2. Odczynniki wykorzystane do syntezy tytanianu barowo-strontowego.

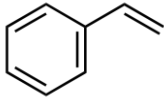
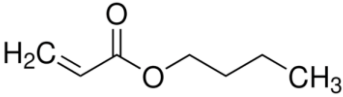
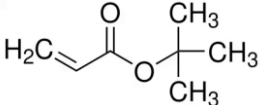
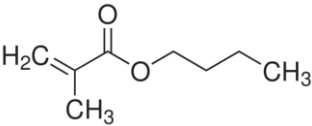
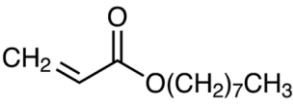
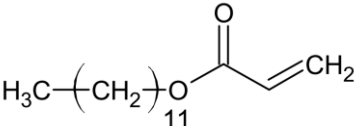
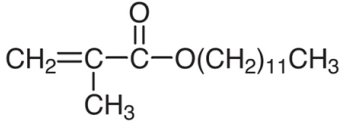
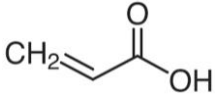
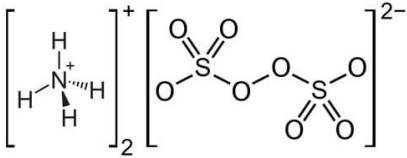
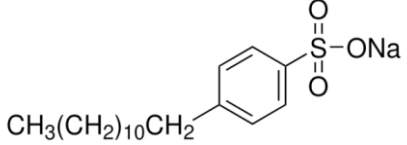
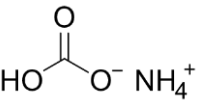
nazwa	wzór chemiczny	producent	czystość
tlenek tytanu (anataz)	TiO ₂	Sigma-Aldrich	99,8%
tlenek tytanu (rutyl)	TiO ₂	Sigma-Aldrich	99,8%
węglan baru	BaCO ₃	Chempur	cz.d.a.
węglan strontu	SrCO ₃	Chempur	cz.d.a.
alkohol etylowy	C ₂ H ₅ OH	POCH	cz.d.a.

4.1.2. Materiały wykorzystane do syntezy wodorocieńczalnych dyspersji polimerowych

Do syntezy wodorocieńczalnych dyspersji polimerowych wykorzystano zestaw monomerów oraz dodatków funkcjonalnych (**Tabela 3.**). Jako monomery zastosowano styren (ST), akrylan butylu (BA), akrylan tert-butylu (TBA), metakrylan butylu (BMA), akrylan oktylu (OA), akrylan dodecyłu (DA), metakrylan dodecyłu (DMA) oraz kwas akrylowy (AC). Wszystkie monomery pochodziły od firmy Sigma-Aldrich i charakteryzowały się wysoką czystością ($\geq 99\%$).

W procesie polimeryzacji zastosowano również dodatki pełniące funkcje pomocnicze: nadsiarczan amonu (APS), jako inicjator reakcji polimeryzacji, dodecylobenzenosulfonian sodu (DBS) jako emulgator stabilizujący dyspersję oraz wodorowęglan amonu (WA) pełniący rolę buforu pH, zapewniającego odpowiednie warunki reakcji. Dobór monomerów i dodatków został dokonany w taki sposób, aby uzyskać dyspersje o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i stabilności.

Tabela 3. Odczynniki wykorzystane do syntezy wodorocieńczalnych dyspersji polimerowych.

nazwa	wzór chemiczny	producent	czystość
styren (ST)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
akrylan butylu (BA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
akrylan tert-butylu (TBA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
metakrylan butylu (BMA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
akrylan oktylu (OA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
akrylan dodecyłu (DA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
metakrylan dodecyłu (DMA)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
kwasy akrylowy (AC)		Sigma-Aldrich	99%
nadsiarczan amonu (APS)		Chempur	cz.d.a.
dodecylbenzenosulfonian sodu (DBS)		Sigma-Aldrich	≥ 99%
wodorowęglan amonu (WA)		Chempur	cz.d.a.

4.1.3. Dodatki wykorzystane w procesach formowania kompozytów

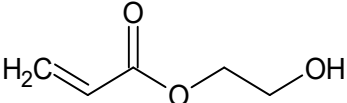
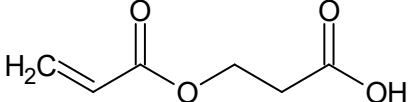
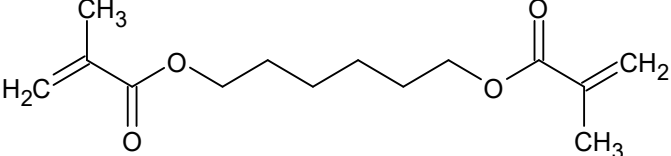
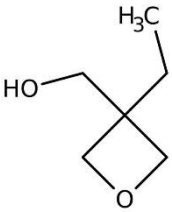
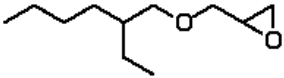
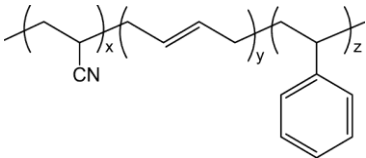
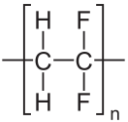
Do procesów fotopolimeryzacji oraz formowania filamentu metodą FDM wykorzystano zestaw monomerów i polimerów o różnorodnych właściwościach chemicznych i strukturalnych (**Tabela 4**). W fotopolimeryzacji kationowej zastosowano 3-etylo-3-oksetanometanol (Curalite Ox – COx) jako monomer sieciujący. Dodatkowo w tej metodzie stosowano monomery eterowe, takie jak eter glicydyloowo-butyloowy (BGE) oraz eter glicydyloowo-etyloheksyloowy (EHGE), które wpływały na elastyczność i właściwości mechaniczne powstałych materiałów.

W fotopolimeryzacji rodnikowej wykorzystano natomiast akrylan 2-karboksyetylu (CEA), akrylan 2-hydroksyetylu (HEA) oraz dimetakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), które umożliwiały szybkie sieciowanie w reakcji rodnikowej i kontrolę struktury polimeru.

W obu typach polimeryzacji polimery termoplastyczne, takie jak akrylonitryl-butadienstyren (ABS) oraz polifluorek winylidenu (PVDF), pełniły rolę materiałów bazowych do formowania filamentów metodą FDM.

Tak dobrany zestaw monomerów i polimerów pozwalał na kontrolę właściwości końcowych materiałów, w tym szybkości i rodzaju sieciowania, elastyczności, wytrzymałości mechanicznej oraz możliwości wytwarzania filamentów o jednorodnej strukturze, co było niezbędne do dalszych badań nad właściwościami fizykochemicznymi i aplikacyjnymi opracowanych materiałów.

Tabela 4. Monomery i polimery wykorzystane w badaniach

nazwa	wzór strukturalny	producent
akrylan 2-hydroksyetylu (HEA)		Sigma-Aldrich
akrylan 2-karboksyetylu (CEA)		Sigma-Aldrich
dimetakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA)		Sigma-Aldrich
3-etylo-3-oksetanometanol (Curalite Ox – COx)		Perstorp Specially Chemicals AB
eter glicydylo-etyloheksylo-owy (EHGE)		Sigma-Aldrich
akrylonitryl-butadien-styren (ABS)		Zhangmutou Special Plastic Lang Chemical Raw Material Business Department
polifluorek winylidenu (PVDF)		Shanghai Huayi 3F New Materials Co., LTD

W procesie formowania kompozytów zastosowano zestaw dodatków o zróżnicowanych funkcjach technologicznych (Tabela 5.). W metodach *tape casting* oraz *photo-tape casting* użyto związków pełniących rolę środków upłynniających, których zadaniem była poprawa stabilności zawiesin, obniżenie ich lepkości oraz równomierne rozproszenie cząstek stałych w ośrodku ciekłym. Wśród zastosowanych dodatków znalazły się: roztwór modyfikowanego kopolimeru styrenu i kwasu maleinowego (DisperBYK 190), roztwór soli estru kwasu poliestrowo-fosforowego (DisperBYK 103), kopolimer o dużej masie cząsteczkowej

(BYK 9075), 35% roztwór wodny soli amonowej (Duramax D-3005) oraz roztwór poli(akrylanu amonu) w wodzie (Dispex A40). Ich synergiczne działanie pozwalało uzyskać zawiesiny o odpowiednich właściwościach reologicznych, niezbędnych do otrzymywania jednorodnych i stabilnych folii ceramicznych.

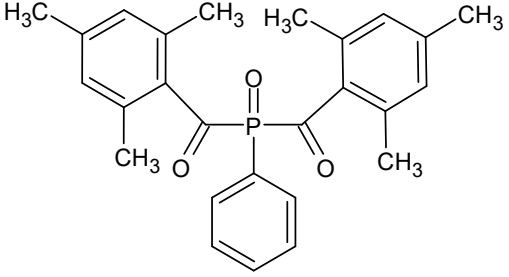
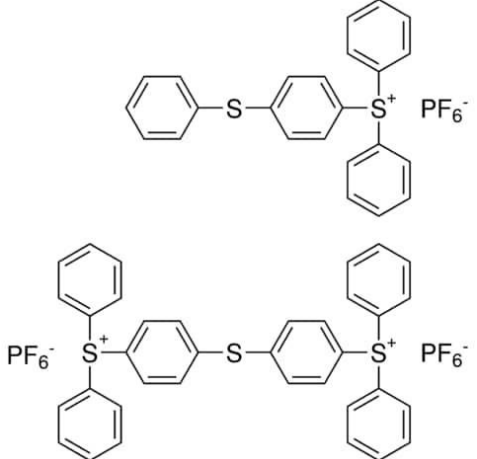
Z kolei w metodzie FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*) zastosowano 3-aminopropylotrietoksyilan (KH550), który pełnił rolę modyfikatora powierzchniowego. Związek ten, dzięki obecności grup silanowych i aminowych, umożliwiał poprawę adhezji na granicy faz polimer-ceramika, co sprzyjało lepszemu połączeniu składników kompozytu i poprawiało jego właściwości mechaniczne.

Tabela 5. Dodatki wykorzystane w procesie formowania kompozytów

nazwa handlowa	skład	producent
DisperBYK 190	roztwór modyfikowanego kopolimeru styrenu i kwasu maleinowego	BYK Additives & Instruments
DisperBYK 103	roztwór soli estru kwasu poliestrowo-fosforowego	BYK Additives & Instruments
BYK 9075	kopolimer o dużej masie cząsteczkowej	BYK Additives & Instruments
Duramax D-3005	35% roztwór wodny soli amonowej	DOW
Dispex A40	roztwór poli(akrylanu amonu) w wodzie	BASF
KH550	3-aminopropylotrietoksyilan	Jiangsu Chenguang Silane Co.

W procesach fotopolimeryzacji zastosowano dwa rodzaje fotoinicjatorów, dobrane w zależności od mechanizmu inicjacji reakcji (**Tabela 6.**). W przypadku fotopolimeryzacji rodnikowej użyto związku o nazwie handlowej Omnirad 819, charakteryzującego się głównymi pasmami absorpcji przy 295 nm oraz 370 nm. Inicjator ten zapewniał wysoką efektywność tworzenia wolnych rodników pod wpływem promieniowania UV, co umożliwiało szybkie i kontrolowane sieciowanie monomerów akrylanowych i metakrylowych.

Tabela 6. Fotoinicjatory stosowane w badaniach.

nazwa handlowa	wzór strukturalny	główne pasma absorpcji [nm]	producent
Omnirad 819		295 oraz 370	BASF
heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy (THA)		210 oraz 350	Sigma-Aldrich

Z kolei w przypadku fotopolimeryzacji kationowej zastosowano heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy (THA). Związek ten posiada pasma absorpcji przy 210 nm oraz 350 nm i pełni funkcję inicjatora generującego kationy, które zapoczątkowały proces polimeryzacji monomerów oksetanowych i eterowych. Dzięki temu możliwe było przeprowadzenie procesu sieciowania w układach kompozytowych wymagających kontrolowanego mechanizmu kationowego.

4.2. METODYKA BADAŃ

W niniejszym rozdziale przedstawiono procedurę badawczą zastosowaną podczas prowadzenia prac doświadczalnych, w ramach której wyróżnić można następujące etapy:

- analizę termiczną substratów i mieszanin reakcyjnych,
- syntezę proszków tytanianu barowo-strontowego o różnych stechiometriach i ich charakterystykę,
- syntezę wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych i ich charakterystykę,
- formowanie kompozytów metodami *tape casting*, *photo-tape casting* oraz FDM,
- charakterystykę wytworzonych materiałów.

4.2.1. Analiza termiczna substratów i mieszanin reakcyjnych

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę termiczną próbek, mającą na celu charakterystykę procesów fizykochemicznych zachodzących podczas kontrolowanego ogrzewania materiałów. Analiza termiczna jest techniką pozwalającą na określenie temperatur przemian, kinetyki reakcji oraz stabilności termicznej badanych próbek, a w połączeniu ze spektrometrią mas umożliwia identyfikację gazów uwalnianych w trakcie tych przemian.

Do badań wykorzystano trzy podstawowe typy krzywych termicznych: krzywą DTA (ang. *Differential Thermal Analysis*), krzywą TG (ang. *Thermogravimetric Analysis*) oraz krzywą DTG (ang. *Derivative Thermogravimetric Analysis*). Krzywa DTA powstaje w wyniku pomiaru różnicy temperatur pomiędzy próbką a materiałem odniesienia podczas kontrolowanego ogrzewania. Pozwala to na identyfikację procesów endo- i egzotermicznych zachodzących w próbce, w tym przemian fazowych oraz reakcji utleniania, redukcji i rozkładu termicznego. Krzywa TG natomiast przedstawia zmiany masy próbki w funkcji temperatury, co pozwala na obserwację spadków masy wynikających z odgazowania, rozkładu termicznego lub procesów redoks. Z krzywej TG wyznacza się krzywą DTG, czyli pochodną TG, która umożliwia precyzyjne określenie temperatury, w której zachodzi początek i koniec każdej przemiany związanej ze zmianą masy próbki.

Aby uzyskać informacje o składzie gazów wydzielanych podczas ogrzewania, analizę termiczną połączono ze spektrometrią mas. W badaniach wykorzystano aparaturę STA 449C sprzężoną ze spektrometrem mas QMS 403C firmy Netzsch. Każdą próbkę umieszczano w komorze analizatora STA i stabilizowano przez 60 minut w temperaturze 35°C, aby zapewnić

równowagę termiczną przed rozpoczęciem pomiaru. Następnie próbki ogrzewano do temperatury 1000°C z szybkością 5°C/min. Pomiar prowadzono w stałym przepływie mieszaniny gazów: syntetycznego powietrza (N₂:O₂ = 75:25) w ilości 60 ml/min oraz argonu jako gazu ochronnego w ilości 10 ml/min.

4.2.2. Synteza tytanianu barowo-strontowego

Tytanian barowo-strontowy o stechiometrii Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO₃ został zsyntetyzowany metodą klasyczną, czyli wysokotemperaturową reakcją w fazie stałej. Substratami w tej reakcji były węglan baru (BaCO₃), węglan strontu (SrCO₃) oraz tlenek tytanu (TiO₂). Równolegle przeprowadzono dwie reakcje różniące się rodzajem użytego tlenku tytanu: w pierwszej zastosowano rutil, a w drugiej anataz. W obu przypadkach wykorzystano takie same węglany baru i strontu.

Po odważeniu odpowiednich ilości substratów, mieszaniny umieszczano w młynie kulowym z tworzywa sztucznego i mieszano w urządzeniu BML-6 (firma Witeg) przez 7 godzin przy szybkości 300 obr./min. Proces mieszania odbywał się w obecności wody, etanolu oraz cyrkonowych mielników w kształcie walca, przy stosunku proszków:wody:etanolu:mielników wynoszącym 2,5:3:1:4. Po zakończeniu mielenia, homogeniczne mieszaniny proszków przenoszono do parownic i suszono w temperaturze 50°C przez 72 godziny.

Wysuszone proszki przenoszono następnie do tygli i poddawano procesowi syntezy wysokotemperaturowej w trzech temperaturach: 1190, 1260 i 1340°C przez 2 godziny w piecu HTF 1700 firmy Carbolite. Ogrzewanie i chłodzenie do temperatury syntezy przeprowadzano z szybkością 5°C/min. Reakcje przebiegały zgodnie z Równaniem 9:



Po ostudzeniu, produkty reakcji były rozdrabniane w młynku, a następnie poddawano je ponownemu mieleniu w młynach z tworzywa sztucznego w obecności wody i mielników, przy stosunku proszków:wody:mielników równym 1:1:3. Proces mielenia trwał 7 godzin przy szybkości 300 obr./min. Otrzymane masy przenoszono do parownic i suszono w temperaturze 50°C przez 72 godziny.

4.2.3. Charakterystyka zsyntezowanych proszków

4.2.3.1. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Do badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykorzystano dwa urządzenia: Rigaku MiniFlex II oraz Bruker D8 Advance, o promieniowaniu Cu-K α o długości fali odpowiednio $\lambda = 0,15406$ nm oraz $\lambda = 0,15418$ nm. Pomiary rejestrowane były w zakresie kątowym 2θ od 20° do 90° z krokiem $0,03^\circ$. Do identyfikacji faz wykorzystano programy: MDI Jade 7 (Materials Data Inc.) oraz Diffrac.Eva (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), a także dane wzorców rentgenowskich z baz danych: ICDD PDF-4+ 2020 oraz ICDD PDF-2.

4.2.3.2. Pomiary gęstości i powierzchni właściwej

Gęstość rzeczywistą badanych proszków oznaczono przy użyciu piknometru helowego AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics. Powierzchnię właściwą proszków wyznaczono metodą fizysorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu, stosując do tego urządzenie ASAP 2020 firmy Micromeritics. Całkowitą powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono na podstawie izoterm adsorpcji przy użyciu modelu Brunauera-Emmetta-Tellera (BET).

4.2.3.3. Badania potencjału zeta i wielkości cząstek

Średnią wielkość cząstek oraz rozkład wielkości cząstek badanych proszków wyznaczono przy użyciu analizatora Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Panalytical, wykorzystującego metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Pomiary potencjału zeta przeprowadzono na tym samym urządzeniu. Stężenie proszków w zawiesinie wodnej (woda dejonizowana MilliQ) wynosiło około 500 ppm. Przed każdym pomiarem próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez 5 minut w celu zapewnienia odpowiedniego rozproszenia cząstek. Wartość pH zawiesin mierzono przy użyciu pH-metru CO-501 (Elmetron, Polska) wraz z elektrodą IJ44A (Elmetron, Polska).

4.2.3.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Struktura elektronowa została zbadana metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) z wykorzystaniem spektrometru PHI 5700/660 firmy Physical Electronics, używającego monochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego Al K α o energii 1486,6 eV. Wszystkie widma fotoelektronowe zostały skalibrowane względem piku węgla C 1s przy energii wiązania 285 eV. Rozdzielczość energetyczna w zakresie XPS wynosiła około 0,35 eV. Badanie powierzchni proszków przeprowadzono przy standardowym

kącie emisji 45° . Struktura elektronowa próbek była analizowana w temperaturze pokojowej. Do kompensacji dodatniego ładunku powierzchniowego pojawiającego się na powierzchni materiałów izolacyjnych podczas naświetlania promieniowaniem rentgenowskim użyto działa elektronowego typu "float gun". Linie rdzeniowe stanów O 1s, Ti 2p, Sr 3d, Ba $3d_{5/2}$ oraz obszar pasma walencyjnego zostały zarejestrowane przy energii przelotowej 23,5 eV oraz kroku energetycznym odpowiednio 0,1 eV i 0,05 eV. Obliczenia stężenia atomowego przeprowadzono na podstawie analizy kształtu linii rdzeniowych zgodnie ze standardową procedurą programu Multipak (wersja 9.7.0.1). Dekonwolucję linii fotoemisji wykonano za pomocą funkcji rozszczepienia Doniacha-Sunjica, wykorzystując program Simpeak. Tło zostało odjęte metodą Shirleya.

4.2.3.5. Analiza mikrostruktury

Mikrostruktura otrzymanych próbek została określona na podstawie obserwacji mikroskopowych, które wykonano przy użyciu skaningowych mikroskopów elektronowych: Zeiss Ultra Plus, Hitachi SU8000 oraz ThermoFisher Helios 5 PFIB. Podczas obserwacji, zastosowano napięcia przyspieszające o wartościach równych: 15 kV, 5 kV lub 3 kV.

4.2.3.6. Analiza właściwości dielektrycznych

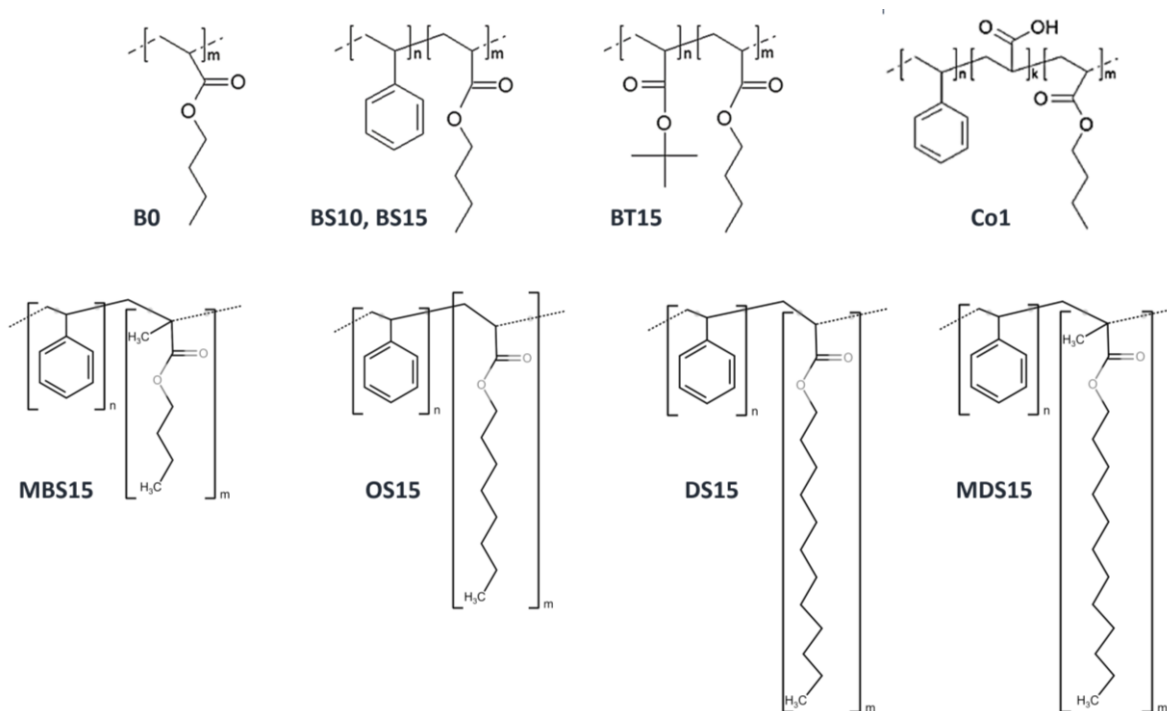
W celu zmierzenia właściwości dielektrycznych proszków, próbki sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 3 MPa. Aby zwiększyć wytrzymałość otrzymanych wyprasek, do proszków przed prasowaniem dodawano 10% roztwór PVA w ilości 7%_{wag.} w stosunku do masy proszku. Tak przygotowane próbki umieszczono pomiędzy okładkami kondensatora w module wysokotemperaturowym, umożliwiającym przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych.

Pomiary metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej za pomocą szerokopasmowego spektroskopu dielektrycznego pozwalają analizować właściwości dielektryczne badanej próbki w funkcji temperatury i częstotliwości pola elektrycznego. W wyniku tego możliwe jest uzyskanie informacji na temat budowy elektrycznej molekuł próbki, oddziaływań molekularnych oraz przejść fazowych. Analogiczne pomiary wykonywano również dla wybranych polimerów oraz próbek folii kompozytowych.

4.2.4. Synteza wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych

Syntezę wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych przeprowadzono z wykorzystaniem metody polimeryzacji emulsyjnej. Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności

250 ml, wyposażonym w termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną oraz szklaną rurkę umożliwiającą doprowadzanie azotu, który zapewniał obojętną atmosferę reakcji i ograniczał ryzyko niepożądanego autooksydacji monomerów. Wzory chemiczne syntezowanych polimerów przedstawiono na **Rysunku 18**.



Rysunek 18. Wzory chemiczne zsintezowanych polimerów.

Na początku do reaktora wprowadzano wodę dejonizowaną w ilości takiej, aby końcowa zawartość fazy polimerowej w dyspersji wynosiła 30%_{wag.}. Następnie dodawano odpowiednie ilości reagentów pomocniczych: inicjatora – nadtlenku amonu (APS) w ilości 1%_{wag.} w odniesieniu do sumarycznej masy monomerów, emulgatora – dodecylobenzenosulfonianu sodu (DBS) w ilości 2%_{wag.} oraz buforu pH – wodorowęglanu amonu (WA) w ilości 0,3%_{wag.}. Wszystkie składniki mieszano w temperaturze pokojowej z szybkością 800 obr/min przez 30 minut, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny.

Po tym etapie do układu wprowadzano odpowiednie ilości monomerów, których stosunki wagowe wykorzystane do syntezy poszczególnych dyspersji zestawiono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Zawartość poszczególnych monomerów w zsyntezowanych dyspersjach.

próbka	zawartość monomerów (%wag.)							
	BA	BMA	DMA	DA	OA	AC	ST	TBA
B0	100	0	0	0	0	0	0	0
BS10	90	0	0	0	0	0	10	0
BS15	75	0	0	0	0	0	15	0
BT15	75	0	0	0	0	0	0	15
Co1	73,5	0	0	0	0	1,5	25	0
MBS15	0	85	0	0	0	0	15	0
OS15	0	0	0	0	85	0	15	0
DS15	0	0	0	85	0	0	15	0
MDS15	0	0	85	0	0	0	15	0

Następnie reaktor ogrzewano przy pomocy łaźni olejowej do temperatury 70°C, w której prowadzono reakcję przez 5,5 godziny, przy ciągłym mieszaniu i stałym przepływie azotu. Po zakończeniu polimeryzacji układ chłodzono do temperatury pokojowej, utrzymując mieszanie jeszcze przez dodatkowe 30 minut w celu zapewnienia pełnej homogenizacji otrzymanych dyspersji.

4.2.5. Charakterystyka otrzymanych dyspersji polimerowych

Pomiar potencjału zeta oraz wielkości cząstek otrzymanych dyspersji przeprowadzono za pomocą analizatora Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Wielka Brytania). Temperaturę zeszklenia (T_g) polimerów po wysuszeniu określono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (DSC Q200, TA Instruments, USA). Pomiar przeprowadzono w atmosferze azotu w zakresie temperatur od -100 do 200°C, z szybkością nagrzewania 10°C/min.

Widma FTIR polimerów zarejestrowano przy użyciu spektrometru Nicolet iS5 Mid Infrared FT-IR, wyposażonego w bazę optyczną ATR iD7. Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Varian VXR o częstotliwości 400 MHz, stosując tetrametylosilan jako standard wewnętrzny oraz rozpuszczalnik deuterowany (CDCl_3). Analizę przeprowadzono przy

użyciu oprogramowania MestReNova. Średnią masę molową oraz rozkład mas cząsteczkowych polimerów określono metodą chromatografii żelowej (GPC). Pomiary GPC przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu Viscotek Malvern Company TDA 305 Triple Detector Array, wyposażonego w dwie kolumny Jordi Gel DVB (250 mm × 10 mm) w temperaturze 30°C, stosując 1% roztwór CH₃Cl w CH₂Cl₂. Do kalibracji użyto standardów polistyrenowych.

4.2.6. Charakterystyka polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji

4.2.6.1. Wyznaczenie skurczliwości badanych układów

Skurczliwość badanych układów wyznaczono na podstawie pomiarów ich gęstości. Gęstości masy fotoutwardzanej oraz już utwardzonej w wyniku procesu fotopolimeryzacji zmierzono za pomocą piknometru helowego AccuPyc 1340 Pycnometer firmy Micromeritics Instrument Corporation. Pomiar gęstości składał się z 10 cykli płukania helem oraz 10 cykli pomiarowych.

Z definicji, przy założeniu jednakowej masy próbek, skurcz polimeryzacyjny wyraża się zgodnie ze wzorem:

$$s = \frac{V_m - V_f}{V_m} * 100\%, \text{ gdzie:} \quad (10)$$

s – skurcz polimeryzacyjny [%];

V_m – objętość próbki masy fotoutwardzalnej [cm³];

V_f – objętość próbki folii kompozytowej [cm³].

Podstawiając do powyższego wzoru wzór na gęstość ($d = \frac{m}{V}$), skurcz polimeryzacyjny można wyrazić zgodnie ze wzorem:

$$s = \frac{d_f - d_m}{d_f} * 100\%, \quad (11)$$

gdzie:

d_f – gęstość piknometryczna próbki folii kompozytowej [g/cm³];

d_m – gęstość piknometryczna próbki masy fotoutwardzalnej [g/cm³].

4.2.6.2. Analiza właściwości dielektrycznych

Pomiary metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej układów organicznych przeprowadzono w zakresie częstotliwości $10^{-1} \text{ Hz} < f < 10^7 \text{ Hz}$ i w zakresie temperatur od -100°C do 100°C przy stałym napięciu 1 V. Próbki polimerowe umieszczono pomiędzy okładkami kondensatora o średnicy 10 mm i grubości 1 mm. Pomiary przenikalności w funkcji

temperatury pozwalają analizować czasy relaksacji, które związane są z przemianami strukturalnymi polimeru, zachodzącymi w trakcie prowadzenia pomiaru. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu spektrometru Novocontrol Alpha-A (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. KG, Montabaur, Niemcy), który umożliwia wysokorozdzielcze badania z dokładnością do 5-6 cyfr znaczących w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur. Kontrola temperatury była realizowana za pomocą systemu Novocontrol Quattro.

4.2.7. Przygotowanie dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów

Procedura przygotowania zawiesin do formowania kompozytów metodą *tape casting* polegała na umieszczeniu w naczyniu odważonych ilości rozpuszczalnika (woda dejonizowana MilliQ), środka dyspergującego (DISPERBYK-190, BYK) oraz zsyntetyzowanego spoiwa, a następnie mieszaniu ich przez 15 minut za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie do roztworu, małymi porcjami i przy ciągłym mieszaniu, dodawano proszek BST. Po wprowadzeniu całej ilości proszku zawiesiny mieszano przez 1 godzinę z szybkością 230 obr./min. Uzyskane zawiesiny homogenizowano za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego JY98-IIIN (Ningbo Scientz Biotechnology Co., Ltd., Chiny), mieszano dodatkowo przez 10 minut, a następnie odgazowywano przez 10 minut w eksykatorze podłączonym do pompy próżniowej.

Pierwszym etapem przygotowania fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej w metodzie *photo-tape casting* było odważenie odpowiedniej ilości monomeru lub mieszaniny monomerów wraz z dodatkami i umieszczenie ich w pojemniku z tworzywa sztucznego zawierającym mielniki cyrkonowe. Następnie dodawano odważoną ilość fotoinicjatora Omnirad 819 w ilości 3%_{wag.} w stosunku do całkowitej masy monomeru lub układu monomerów. Otrzymaną mieszaninę homogenizowano w urządzeniu THINKY ARE 250 (Thinky Corporation) z szybkością 300 obr./min przez 15 minut. W kolejnym etapie do oddzielnego pojemnika z tworzywa sztucznego wprowadzano odważoną ilość proszku ceramicznego BST, a następnie dodawano upłynniacz w ilości 1-3%_{wag.} w stosunku do masy proszku (w zależności od rodzaju zastosowanego dodatku). Po umieszczeniu w naczyniu mielników cyrkonowych zawiesinę również mieszano w urządzeniu THINKY ARE 250 z szybkością 300 obr./min przez 15 minut. W trzecim kroku przygotowywano właściwe dyspersje fotoutwardzalne poprzez połączenie obu układów – roztworu monomerów z fotoinicjatorem oraz mieszaniny proszku ceramicznego z dodatkiem upłynniacza. Całość mieszano w pojemniku z tworzywa sztucznego w obecności mielników cyrkonowych w urządzeniu THINKY ARE 250 z szybkością 300 obr./min przez

15 minut, uzyskując jednorodną dyspersję przeznaczoną do dalszego procesu formowania folii metodą *photo-tape casting*.

4.2.8. Przygotowanie filamentu przeznaczonego do formowania kompozytów

W pierwszym etapie przeprowadzono modyfikację powierzchniową proszku BST. Proszek BST zawieszono w bezwodnym etanolu i ogrzewano w kąpeli wodnej w temperaturze 50°C przy jednoczesnym mieszaniu magnetycznym przez 1 godzinę, co umożliwiło jego równomierne rozproszenie. Następnie, w tych samych warunkach, do układu wprowadzono nadtlenek wodoru (H₂O₂) oraz silanowy środek sprzęgający KH550. Po zakończeniu reakcji proszek osuszono, uzyskując zmodyfikowany powierzchniowo proszek BST.

W drugim etapie proszek BST zmieszano z proszkami PVDF oraz ABS, a następnie poddano mieleniu kulowemu w celu uzyskania jednorodnie rozproszonej mieszaniny. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzono do dwuślimakowej wyciarki pracującej w temperaturze 200°C oraz przy szybkości obrotowej 40 rpm. W wyniku procesu otrzymano filament kompozytowy BST/PVDF-ABS o średnicy 1,75 mm i długości ≥ 10 m, który stanowił materiał wsadowy do dalszego procesu druku 3D metodą FDM.

4.2.9. Charakterystyka dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów

4.2.9.1. Badania właściwości reologicznych zawiesin

Właściwości reologiczne otrzymanych zawiesin zbadano przy użyciu reometru rotacyjno-oscylacyjnego Kinexus Pro firmy Malvern Panalytical w układzie płytka-płytką. Pomiarów prowadzono w temperaturze 25°C przy szerokości szczeliny pomiarowej wynoszącej 0,5 mm. Aby zabezpieczyć próbki przed wysychaniem, na ich brzegi nakraplano poli(dimetylosiloksan) firmy Sigma Aldrich, który nie mieszał się z zawiesinami ceramicznymi. Dla zawiesin wykonano pomiary lepkości dynamicznej oraz naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania. Pierwsza część badania była prowadzona przy rosnącej wartości szybkości ścinania w zakresie od 0,1 do 100 s⁻¹, z kolei w drugiej części wartość szybkości ścinania malała od 100 do 0,1 s⁻¹. Pomiarów reologicznych pozwoliły na stwierdzenie czy otrzymane zawiesiny miały charakter płynów rozrzedzanych czy zagęszczanych ścinaniem oraz czy wykazały właściwości tiksotropowe.

4.2.9.2. *Badania głębokości sieciowania fotoutwardzalnych dyspersji*

W celu przeprowadzenia pomiarów, próbki wlewano do cylindrycznych form silikonowych, a następnie naświetlano je światłem UV przez 30, 60 i 90 s przy użyciu lampy UV Lasertex UV1 typu metalohalogenkowego, charakteryzującej się mocą wynoszącą 460 W oraz pasmem promieniowania w zakresie 320-450 nm. Po naświetlaniu, próbki wyjmowano z form i dokładnie oczyszczano z nieutwardzonej zawiesiny, a następnie umieszczano je między dwoma szkiełkami mikroskopowymi i przy pomocy suwmiarki elektronicznej mierzono ich grubość.

4.2.10. *Formowanie kompozytów BST/polimer metodą tape casting i photo-tape casting*

W metodzie *tape casting*, przygotowane zawiesiny odlewano na uprzednio przygotowane podłoże i formowano folie kompozytowe o wysokości 0,1 mm, przy użyciu urządzenia Automatic Film Applicator MSK-AFA-III. Otrzymane folie poddawano powolnemu procesowi suszenia – najpierw w temperaturze 15°C przez 72 godziny, a następnie w temperaturze 30°C przez 24 godziny.

W metodzie *photo-tape casting* folie wytworzono poprzez fotopolimeryzację masy lejnjej naniesionej na podłoże teflonowe przy użyciu noża kalibrującego. Proces utwardzania prowadzono z wykorzystaniem lampy metalohalogenkowej typu UV1 (Lasertex). Masa fotoutwardzalna była naświetlana promieniowaniem UV przez 60 s.

4.2.11. *Formowanie kompozytów BST/polimer metodą FDM*

Proces realizowano z użyciem drukarki CR-M4 (CREALITY), przy temperaturze dyszy 240°C, temperaturze platformy roboczej 100°C, szybkości druku 30 mm/s oraz wysokości warstwy 0,1 mm. W ramach badań przygotowano próbki w dwóch konfiguracjach geometrycznych: bloczki o wymiarach 10×10×1,2 mm oraz próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie o wymiarach 90×10×4 mm.

4.2.12. *Charakterystyka otrzymanych kompozytów*

W celu wyznaczenia gęstości, porowatości oraz nasiąkliwości uformowanych folii kompozytowych, wycięto kształtki o średnicy 20 mm, po czym zważono je na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g. Następnie wycięte kształtki zanurzono w kerozynie oraz wprowadzono do eksykatora próżniowego, połączonego z próżniową pompą olejową, w celu nasączenia porów kompozytu kerozyną. Proces nasączenia porów kształtek kerozyną

przeprowadzono pod ciśnieniem 250 mbar przez 45 minut. Następnie kształtki ponownie zważono na wadze analitycznej z zamontowanym układem do pomiarów gęstości metodą hydrostatyczną.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów dla każdej serii kształtek obliczono porowatość otwartą oraz nasiąkliwość wykorzystując poniższe wzory:

- porowatość otwarta:

$$P_o = \frac{m_k - m_s}{m_k - m_{kk}} * 100\% , \text{ gdzie:} \quad (12)$$

P_o - porowatość otwarta [%];

m_k – masa kształtki nasączonej kerozyną na powietrzu [g];

m_s – masa suchej kształtki [g];

m_{kk} – masa kształtki w kerozynie [g].

- nasiąkliwość:

$$N = \frac{m_k - m_s}{m_s} * 100\% , \text{ gdzie:} \quad (13)$$

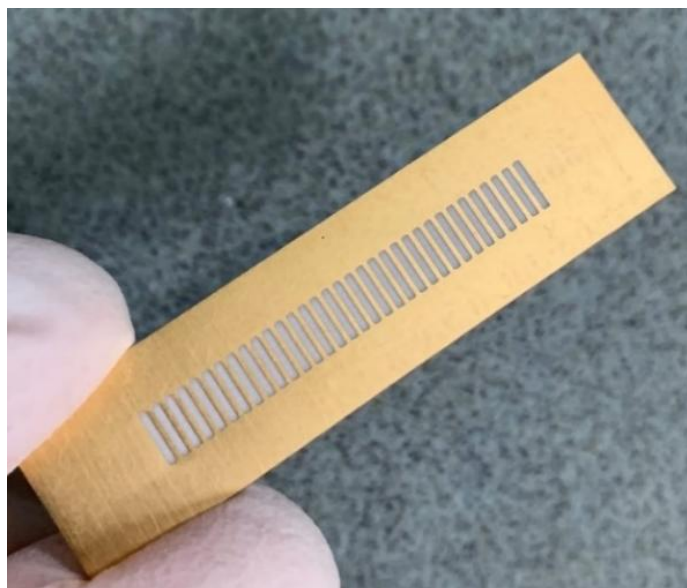
N – nasiąkliwość [%];

m_k – masa kształtki nasączonej kerozyną na powietrzu [g];

m_s – masa suchej kształtki [g].

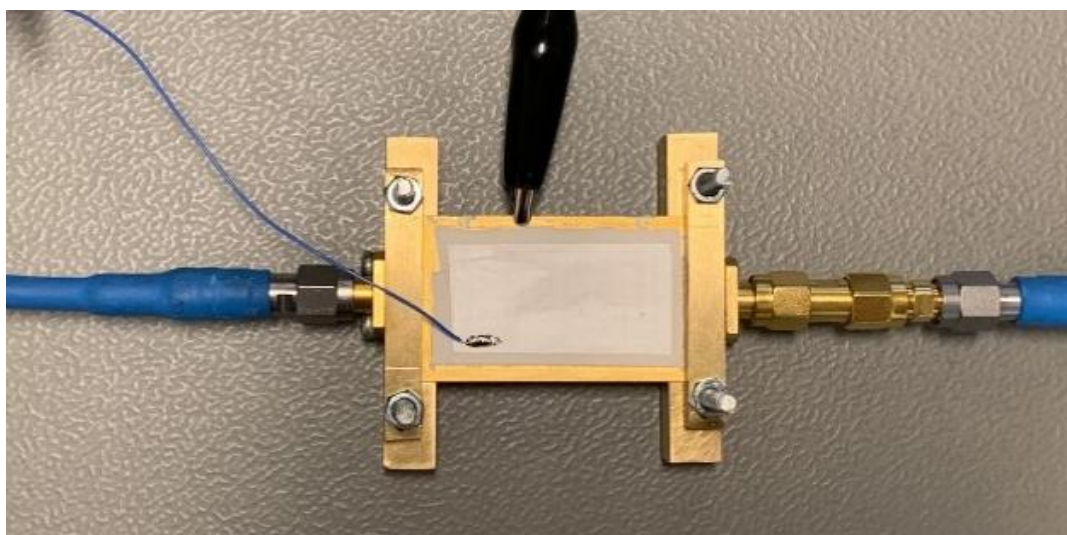
4.2.12.1. *Pomiary rekonfiguracji folii kompozytowych*

Pomiary rekonfiguracji otrzymanych kompozytów ceramiczno-polimerowych przeprowadzono po uformowaniu folii kompozytowej na strukturze mikrofalowej (**Rysunek 19**), zaprojektowanej przez zespół badawczy kierowany przez prof. Y. Yashchyshyna (Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych Politechniki Warszawskiej). W strukturze tej znajdują się linie mikropaskowe, które w celu otrzymania jak najbardziej dokładnych wyników pomiarowych, muszą być dobrze wypełnione badanym materiałem. Z tego względu istotnym staje się krok zaprojektowania składu masy lejnej charakteryzującej się jak najmniejszym skurczem polimeryzacyjnym.

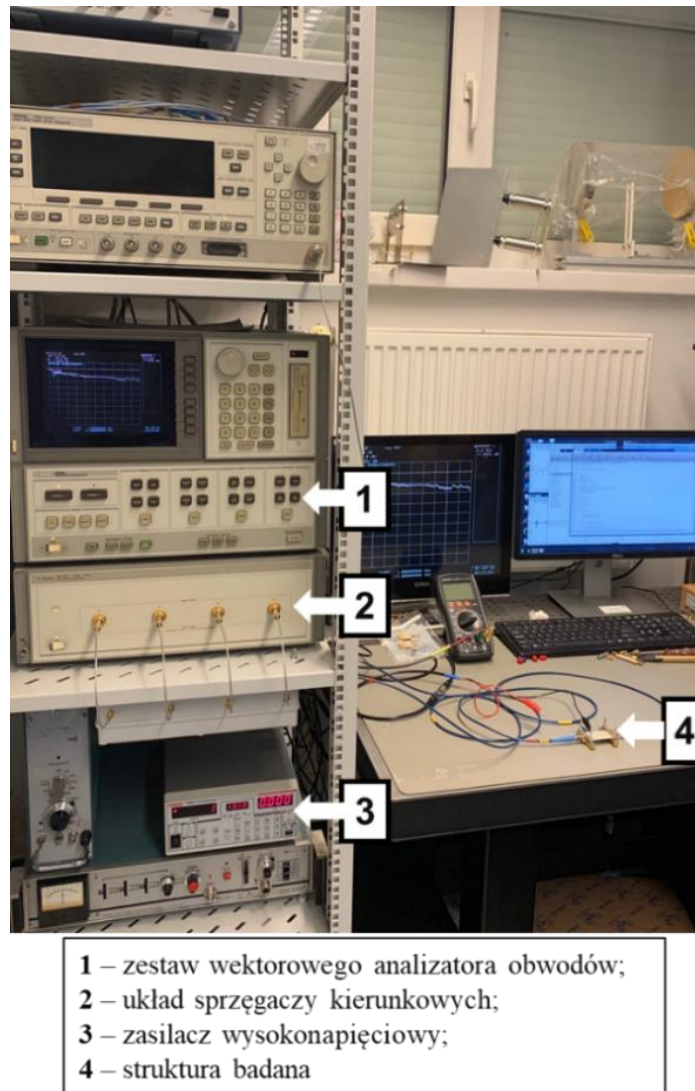


Rysunek 19. Struktura mikrofalowa zaprojektowana do pomiarów rekonfiguracji kompozytów ceramiczno-polimerowych.

W celu pomiarów rekonfiguracji otrzymanych kompozytów, na strukturze mikrofalowej nad liniami mikropaskowymi uformowano cienką warstwę folii kompozytowej o grubości 80 μm lub 110 μm . Na tak przygotowany kompozyt nanoszono przewodzącą pastę srebrną oraz przylutowywano przewód do podłączenia napięcia polaryzacyjnego, którego wielkość (z uwagi na parametry sprzętu użytego do pomiarów) jest ograniczona do 5 kV. Do tak przygotowanej struktury podłączane były złącza SMA (**Rysunek 20**).



Rysunek 20. Układ do badania rekonfiguracji otrzymanych kompozytów ceramiczno-polimerowych.



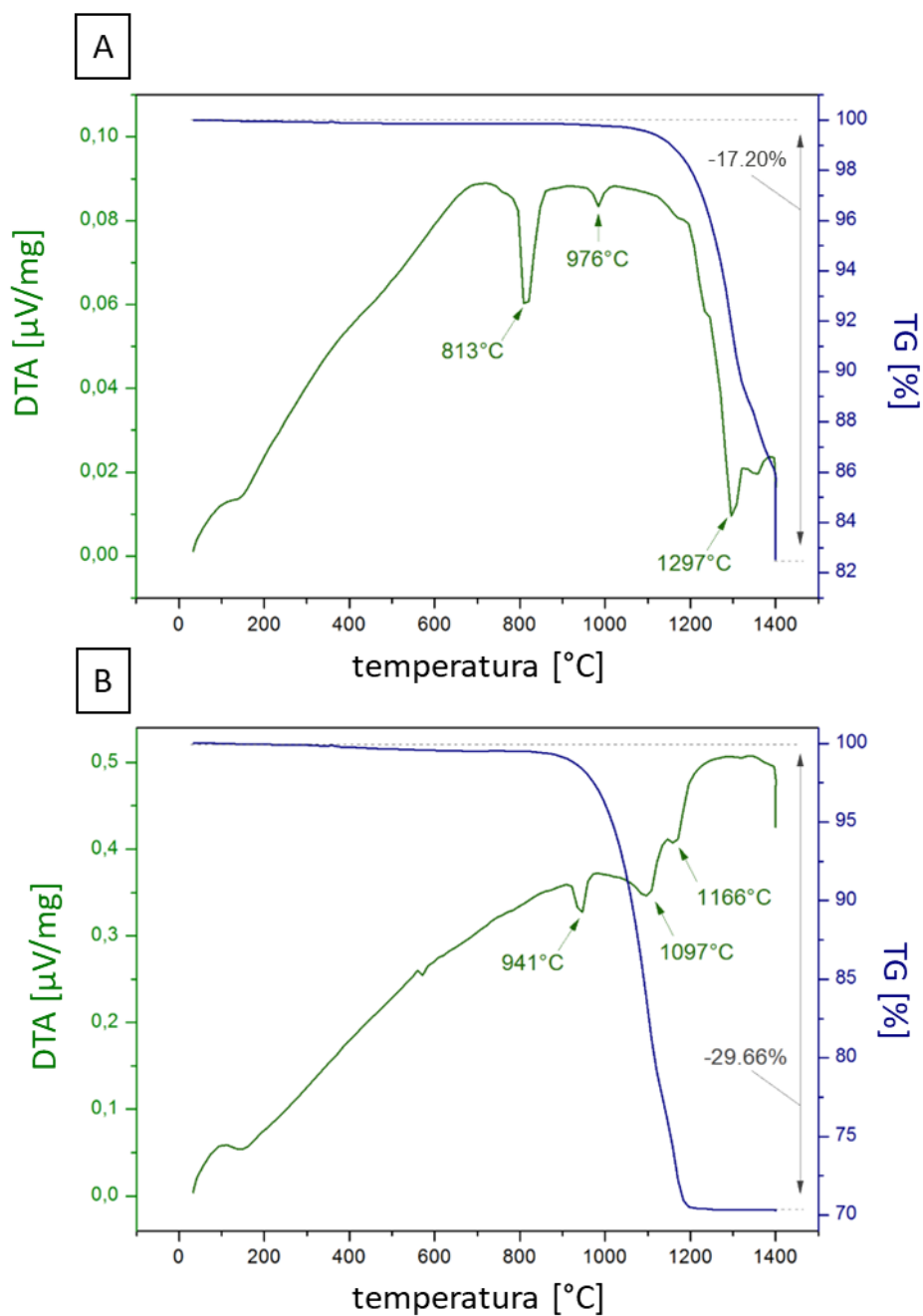
Rysunek 21. Stanowisko pomiarowe do badań struktur z kompozytami ferroelektrycznymi.

Stanowisko pomiarowe do badań struktur z kompozytami ferroelektrycznymi zostało przedstawione na **Rysunku 21**. Składa się ono z zestawu wektorowego analizatora obwodów Agilent 8530A, układu sprzęgaczy kierunkowych oraz sterowanego zasilacza wysokonapięciowego Keithley 2290E-5. Stanowisko pozwala na pomiary w zakresie częstotliwości od 2 do 18 GHz.

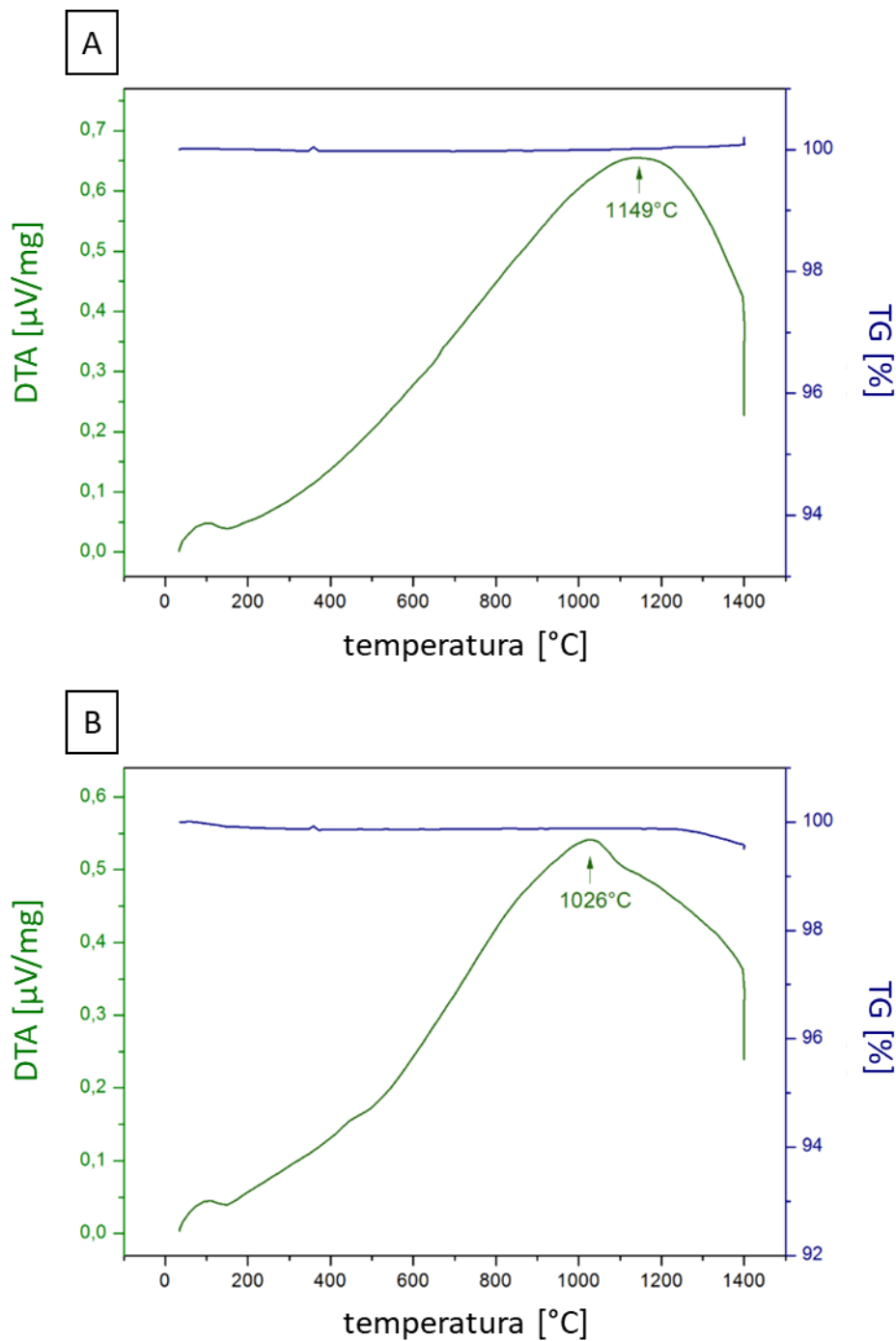
4.3. WYNIKI I DYSKUSJA

4.3.1. Analiza termiczna substratów i mieszanin reakcyjnych

Krzywe DTA/TG/DTG dla substratów (BaCO_3 , SrCO_3 , $\text{TiO}_2(\text{A})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$) oraz dla mieszanin reakcyjnych $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-TiO}_2$ przedstawiono na **Rysunkach 22 i 23**.



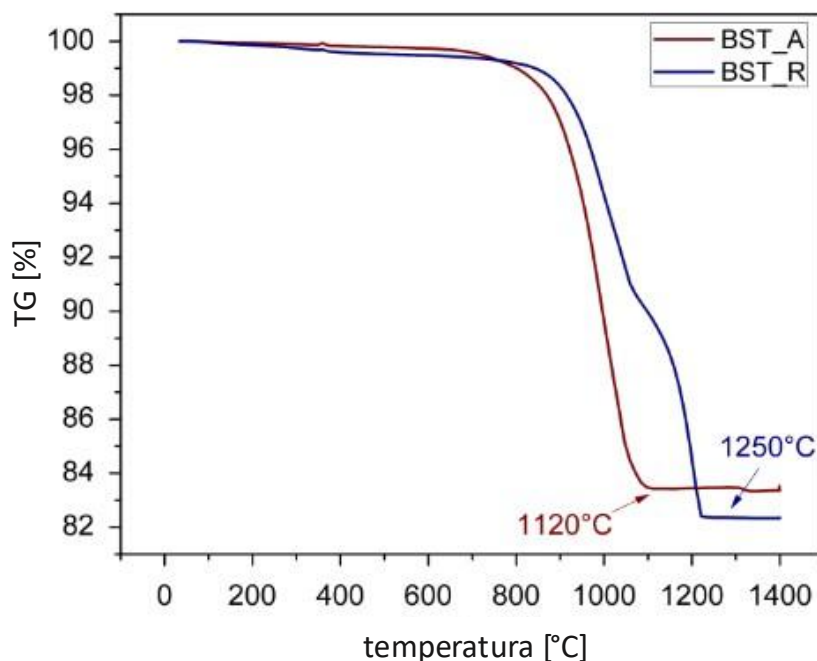
Rysunek 22. Analiza termiczna substratów: A) BaCO_3 , B) SrCO_3 .



Rysunek 23. Analiza termiczna substratów: A) TiO₂ (R - rutil), B) TiO₂ (A - anataz).

Endotermiczne piki na krzywej DTA, z minimami w zakresie od 800°C do 1000°C, można przypisać przemianom polimorficznym węglanów, takim jak przemiana γ -BaCO₃ w β -BaCO₃, a następnie w α -BaCO₃ [127], oraz przemiana α -SrCO₃ w β -SrCO₃ [128]. W tym zakresie temperatur zachodzi również rozkład węglanów.

Na **Rysunku 24** przedstawiono analizę termiczną mieszanin reakcyjnych zawierających węglany baru i strontu oraz tlenek tytanu w postaci anatazu (BST_A) lub rutilu (BST_R).



Rysunek 24. Analiza termiczna mieszanin reakcyjnych zawierających anataz – BST_A lub rutil BST_R.

Na przedstawionych krzywych TG widoczne są zmiany masy mieszanin reakcyjnych w funkcji temperatury, związane z procesami towarzyszącymi powstawaniu fazy tytanianu barowo-strontowego (BST). Porównanie obu przebiegów wskazuje, że w przypadku układu z anatazem, reakcja przebiega w niższych temperaturach. Ubytek masy rozpoczyna się wcześniej i zachodzi intensywniej, co potwierdza większą reaktywność tej odmiany krystalicznej TiO_2 .

W mieszaninie zawierającej rutil efekt ten obserwuje się dopiero w wyższej temperaturze, co wskazuje na mniejszą podatność rutilu na reakcje stałocząsteczkowe. Różnica ta wynika z odmiennej stabilności termodynamicznej obu odmian krystalicznych: rutil jest stabilniejszy i mniej reaktywny, natomiast anataz, jako faza metastabilna o większej energii powierzchniowej, łatwiej reaguje z węglanami baru i strontu.

Zarejestrowane krzywe TG potwierdzają, że wybór odmiany TiO_2 wpływa na temperaturę inicjacji i przebieg syntezy BST. Zastosowanie anatazu sprzyja wcześniejszemu rozkładowi węglanów, przyspieszając przebieg reakcji. Pozwala to prowadzić proces w niższych temperaturach, co może ograniczyć zużycie energii i korzystnie wpłynąć na mikrostrukturę końcowego materiału.

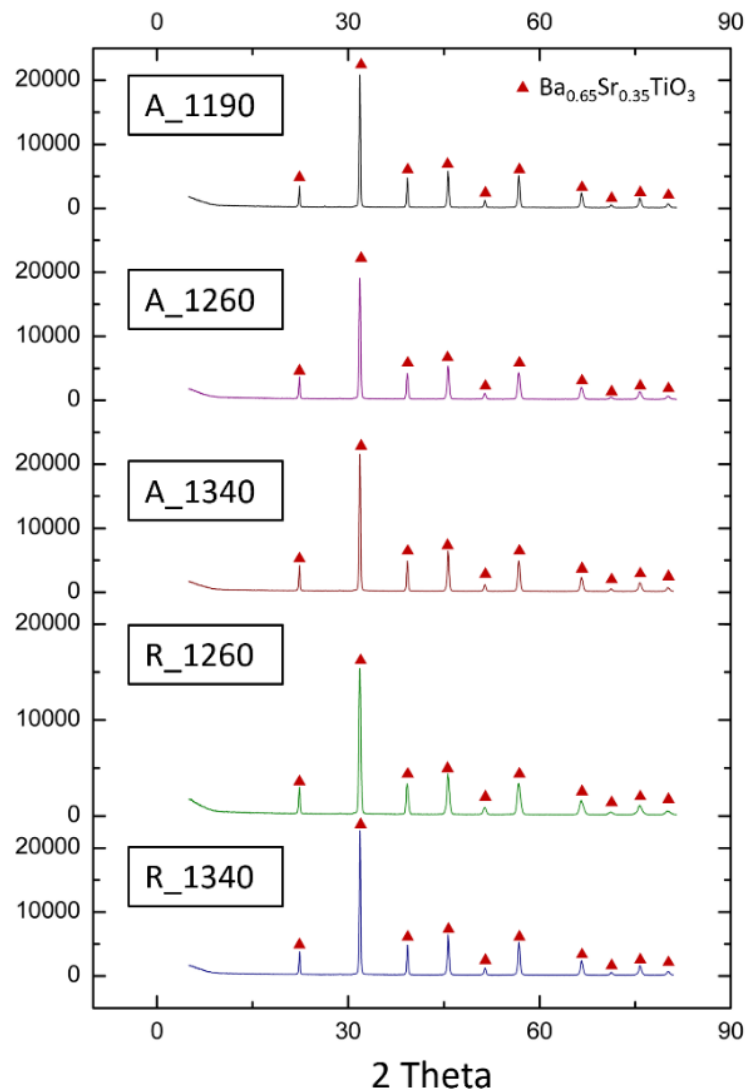
4.3.2. Charakterystyka otrzymanych proszków BST

4.3.2.1. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Analizę rentgenowską (XRD) przeprowadzono w celu charakterystyki otrzymanych proszków (Tabela 8 i Rysunek 25). Wszystkie proszki cechowały się wysokim udziałem BST o założonej stechiometrii ($\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$) w odmianach regularnej i tetragonalnej. Analiza stałych sieciowych ujawniła niewielkie zmiany wartości parametrów a_0 i c_0 , charakterystyczne dla badanego układu. W przypadku fazy regularnej parametry a_0 mieściły się w zakresie 3,9680-3,9740 Å, co świadczy o zachowaniu zbliżonych stałych sieciowych niezależnie od warunków syntezy. W przypadku fazy tetragonalnej wartości a_0 i c_0 ulegały subtelnym przesunięciom, jednak stosunek c_0/a_0 nie wskazuje na znaczące deformacje struktury perowskitowej.

Tabela 8. Skład fazowy, parametry sieci oraz rozmiar krystalitów wyznaczone metodą XRD.

proszek	A_1190	A_1260	A_1340	R_1260	R_1340
$\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ - regularna	82,40%	75,30%	77,50%	70,10%	80,90%
$\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ - tetragonalna	17,60%	24,70%	22,50%	29,90%	19,10%
a_0 regularna	3,9680 Å	3,9706 Å	3,9694 Å	3,9740 Å	3,9686 Å
a_0 tetragonalna	3,9642 Å	3,9611 Å	3,9685 Å	3,9591 Å	3,9645 Å
c_0 tetragonalna	3,9882 Å	3,9850 Å	3,9816 Å	3,9839 Å	3,9879 Å
rozmiar krystalitów (110)	826 Å	562 Å	689 Å	359 Å	813 Å
zniekształcenie sieci krystalicznej (a/a_0)	0,244	0,322	0,277	0,454	0,247



Rysunek 25. Dyfraktogramy XRD zeszyntezowanych proszków.

Największe krystality zarejestrowano dla proszku A_1190 (826 Å), co może być związane z najniższą temperaturą syntezy – w tym przypadku dłuższy czas reakcji i większa reaktywność anatazu sprzyjały wzrostowi krystalitów. Wraz ze wzrostem temperatury syntezy w serii A rozmiar krystalitów początkowo zmniejszał się (562 Å w A_1260), a następnie nieznacznie wzrastał (689 Å w A_1340). W przypadku reakcji prowadzonej z udziałem rutylu obserwowano jeszcze większe zróżnicowanie: najmniejsze krystality odnotowano dla próbki R_1260 (359 Å), natomiast w wyższej temperaturze ich rozmiar znacznie wzrósł do 813 Å (R_1340). Zniekształcenie sieci krystalicznej (a/a_0) było największe w próbce R_1260 (0,454), co wskazuje na znaczną niejednorodność sieci po procesie syntezy z rutylem w niższej temperaturze. W przypadku anatazu wartości te były niższe (0,244-0,322), co sugeruje, że proces syntezy z udziałem anatazu prowadzi do bardziej jednorodnych struktur krystalicznych.

4.3.2.2. Wyniki pomiarów gęstości i powierzchni właściwej

W celu pełniejszej charakterystyki proszków BST przeprowadzono pomiary gęstości (d) i powierzchni właściwej (S_{BET}). Dodatkowo, na podstawie uzyskanych wartości S_{BET} oraz przy założeniu kulistego kształtu cząstek, obliczono średni rozmiar cząstek d_{BET} według zależności:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot d} \quad (14)$$

gdzie:

- d_{BET} – średnica cząstek [μm],
- S_{BET} – powierzchnia właściwa [m^2/g],
- d – gęstość proszku [g/cm^3].

Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 9**. Analiza danych wskazuje, że proszki otrzymane z anatazu charakteryzują się wyższą gęstością (5,67-5,70 g/cm^3) w porównaniu do próbek uzyskanych z rutylem (5,51-5,52 g/cm^3). Z kolei w przypadku proszków uzyskanych z rutylu powierzchnia właściwa była wyraźnie większa (3,19-2,44 m^2/g) niż w próbkach z anatazu (2,04-0,73 m^2/g). Przekłada się to na mniejsze wartości obliczonej średniej wielkości cząstek (0,34-0,45 μm dla rutylu i 0,52-1,44 μm dla anatazu). Różnice te mogą wynikać z odmiennego mechanizmu syntezy – przemiana anatazu w rutyl w zakresie 800-900°C prowadzi do powstania rutylu „in statu nascendi”, o zwiększonej reaktywności, który szybciej reaguje z węglanami baru i strontu. W rezultacie produkty syntezy są gęściej upakowane i cechują się większym rozmiarem cząstek.

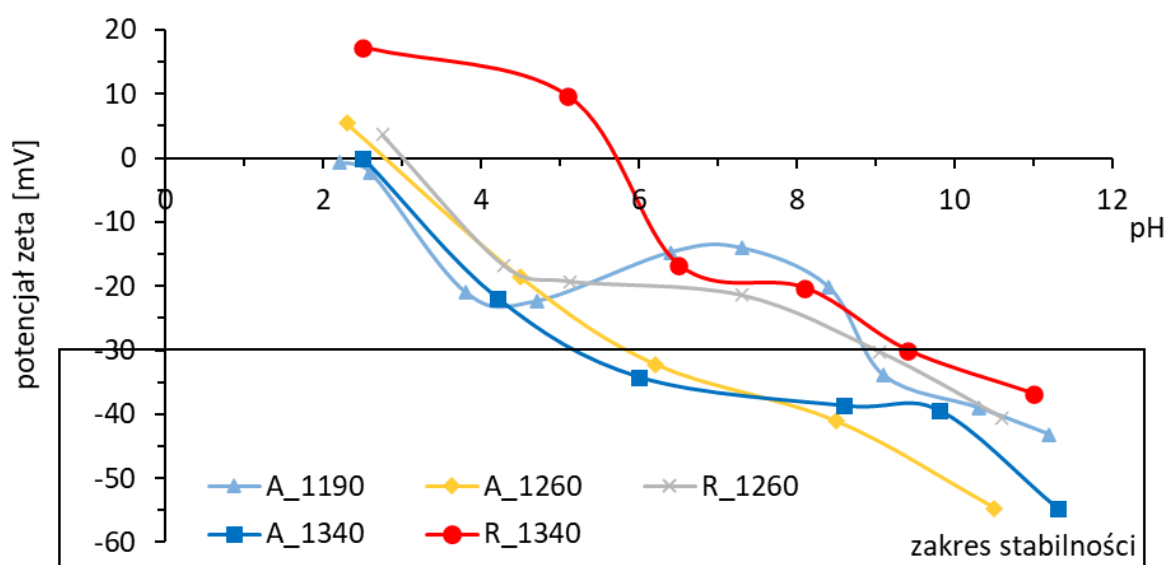
Wpływ temperatury syntezy na właściwości proszków jest jednoznaczny: wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się zmniejszenie powierzchni właściwej oraz wzrost średniego rozmiaru cząstek. Przykładowo, dla próbek z anatazu wzrost temperatury syntezy z 1190°C do 1340°C spowodował obniżenie S_{BET} niemal trzykrotnie (z 2,04 do 0,73 m^2/g) i jednocześnie zwiększenie średniego rozmiaru cząstek niemal trzykrotnie (z 0,52 do 1,44 μm).

Tabela 9. Wybrane parametry zsyntezowanych proszków BST.

próbka	d [g/cm ³]	S_{BET} [m ² /g]	d_{BET} [μm]
A_1190	5,6687 ± 0,0048	2,04	0,52
A_1260	5,6729 ± 0,0068	1,59	0,67
A_1340	5,6973 ± 0,0040	0,73	1,44
R_1260	5,5067 ± 0,0065	3,19	0,34
R_1340	5,5157 ± 0,0051	2,44	0,45

4.3.2.3. Wyniki badań potencjału zeta

Na **Rysunku 26.** przedstawiono zależność potencjału zeta od wartości pH dla proszków BST zsyntezowanych z różnych odmian tlenku tytanu (anataz – A, rutył – R) oraz spiekanych w temperaturach 1190 °C, 1260 °C i 1340 °C. Analizowane charakterystyki wskazują na istotny wpływ zarówno odmiany prekursora, jak i temperatury syntezy na właściwości powierzchniowe proszków.



Rysunek 26. Wyniki badań potencjału zeta zsyntezowanych proszków BST.

W przypadku próbek uzyskanych z anatazu (A_1190, A_1260, A_1340) wartości potencjału zeta są ujemne w szerokim zakresie pH, co świadczy o dominacji ładunku ujemnego na powierzchni cząstek. Punkt izoelektryczny (IEP) proszków uzyskanych z dodatkiem anatazu

zbliżony jest do wartości $\text{pH} \approx 2-3$. Wraz ze wzrostem pH potencjał zeta systematycznie obniża się, osiągając wartości rzędu -40 do -55 mV, co wskazuje na dobrą stabilność koloidalną zawiesin w środowisku zasadowym. Najniższe wartości potencjału zeta odnotowano dla próbki A_1340, co może świadczyć o większej liczbie grup powierzchniowych zdolnych do dysocjacji i silniejszej stabilizacji elektrostatycznej.

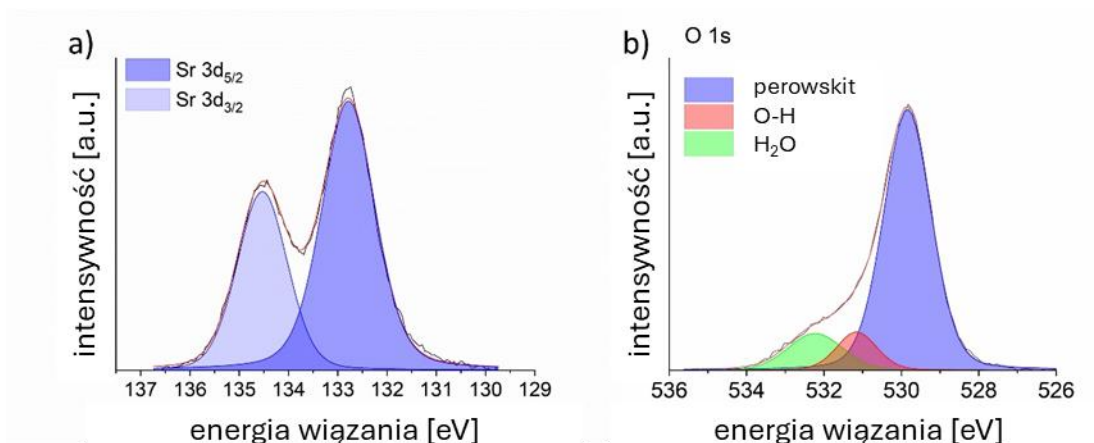
Próbka otrzymana z rutylu w temperaturze 1260 °C (R_1260) charakteryzuje się potencjałem zeta w zakresie od wartości bliskich zera do około -25 mV, co sugeruje ograniczoną stabilność układu w całym badanym przedziale pH . Wartość punktu izoelektrycznego dla tej próbki znajduje się przy $\text{pH} \approx 3-4$.

Odmienne właściwości powierzchniowe wykazuje próbka R_1340, dla której potencjał zeta jest dodatni w szerokim zakresie pH (do $\text{pH} \approx 6$). Punkt izoelektryczny występuje przy $\text{pH} \approx 6$, a w warunkach zasadowych potencjał przyjmuje wartości ujemne, obniżając się do ok. -30 mV. Takie zachowanie sugeruje odmienną charakterystykę grup powierzchniowych i większy udział dodatnich centrów ładunku w porównaniu do proszków otrzymanych z anatazu.

Podsumowując, proszki uzyskane z anatazu charakteryzują się ujemnym potencjałem zeta w całym badanym zakresie pH , co sprzyja tworzeniu stabilnych zawiesin, szczególnie przy wyższych wartościach pH . Próbkę rutylową wykazują bardziej zróżnicowane zachowanie – R_1260 cechuje się ograniczoną stabilnością, natomiast R_1340 wyróżnia się dodatnim potencjałem w warunkach kwaśnych, co może być istotne przy dalszym wykorzystaniu w procesach formowania lub modyfikacji powierzchni.

4.3.2.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

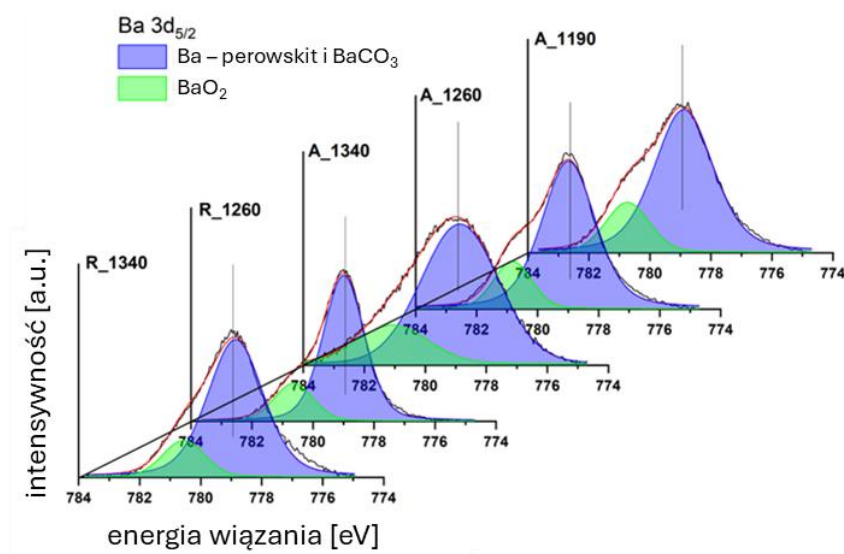
Przeprowadzono badania metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) dla wszystkich proszków. Analizy obejmowały linie rdzeniowe strontu, baru, tytanu oraz tlenu. We wszystkich badanych materiałach widoczny był pojedynczy dublet stanów Sr 3d (**Rysunek 27a**), charakterystyczny dla związków zawierających SrTiO_3 [129], oraz rozwinięta linia stanów tlenu 1s (**Rysunek 27b**), składająca się z linii tlenu obecnego w strukturze perowskitu oraz linii tlenu związanych z chemo- i fizosorbatami, tj. najprawdopodobniej grupami -OH, tlenkami węgla oraz cząsteczkami wody.



Rysunek 27. Linie rdzeniowe stanów elektronowych: (a) strontu oraz (b) tlenu.

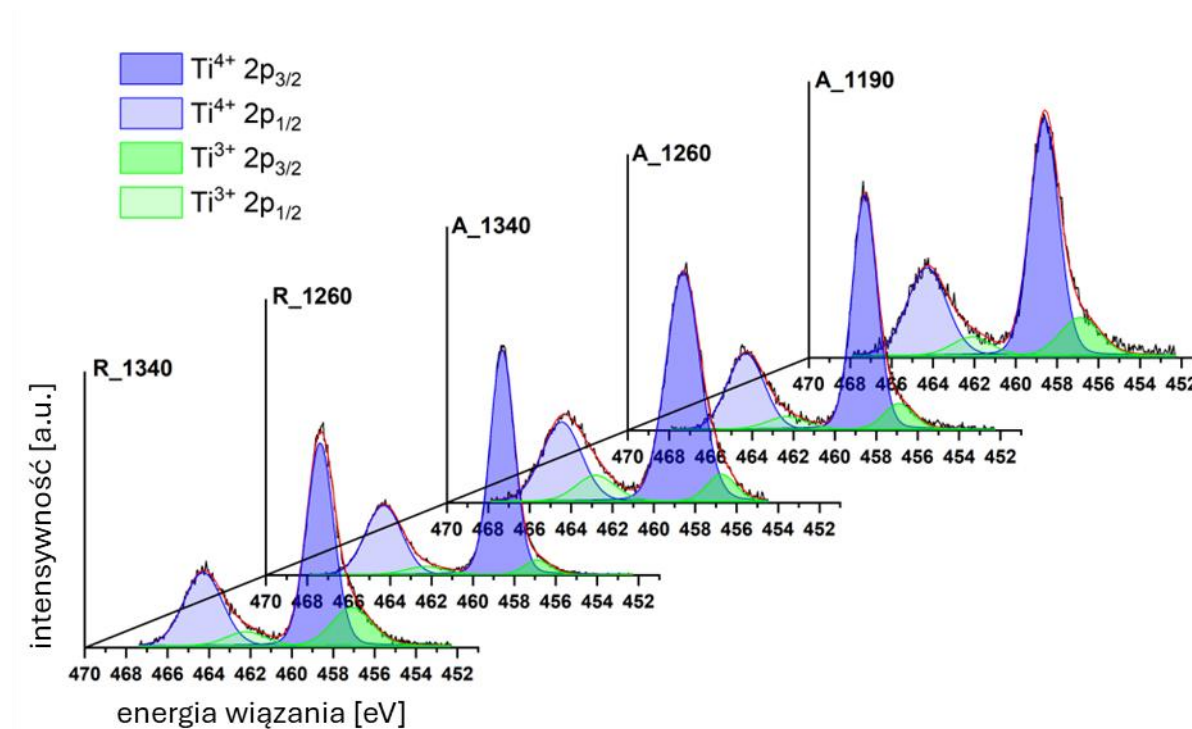
Z punktu widzenia charakterystyki struktury elektronowej otrzymanych materiałów, najbardziej interesujące wydają się być stany elektronowe baru 3d_{5/2} (**Rysunek 28**) oraz stany elektronowe tytanu 2p (**Rysunek 29**). Linia Ba 3d_{5/2} wykazuje dwa stany – jeden o energii 779 eV, związany z barem w strukturze perowskitu oraz w strukturze BaCO₃, oraz drugi o energii 780 eV pochodzący z BaO₂, który najprawdopodobniej znajduje się na powierzchni ziaren. Obliczono stosunek stanów Ba/BaO₂, który wynosi: A_1190: 2,34; A_1260: 3,10; A_1340: 1,82; R_1260: 3,78; R_1340: 4,18.

Niestety, z powodu nakładania się linii baru w strukturze perowskitu i w BaCO₃, nie było możliwe jednoznaczne określenie obecności węgla baru, który nie uległ rozkładowi podczas reakcji chemicznej. Z uwagi na relatywnie niskie temperatury reakcji, węgiel ten mógłby występować w próbkach syntezowanych w temperaturach poniżej 1340°C.



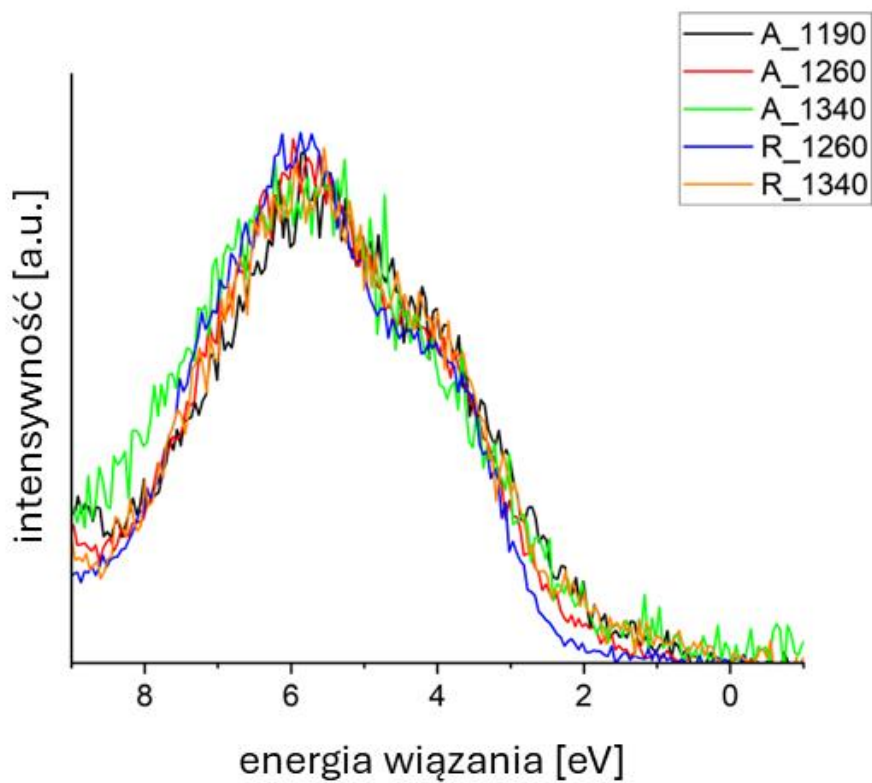
Rysunek 28. Stany elektronowe baru 3d_{5/2}.

Analiza stanów elektronowych tytanu 2p wykazała obecność tytanu w dwóch stanach utlenienia: Ti^{4+} ($\sim 458,6$ eV) oraz Ti^{3+} ($\sim 456,8$ eV). Pierwszy z nich odpowiada energetycznie tytanowi w strukturze perowskitu (podobnie jak w $SrTiO_3$ [129] lub $BaTiO_3$ [92]). Drugi stan jest często obserwowany zarówno w $SrTiO_3$, jak i $BaTiO_3$ i wiąże się z występowaniem wakansów tlenowych w tych materiałach [92].



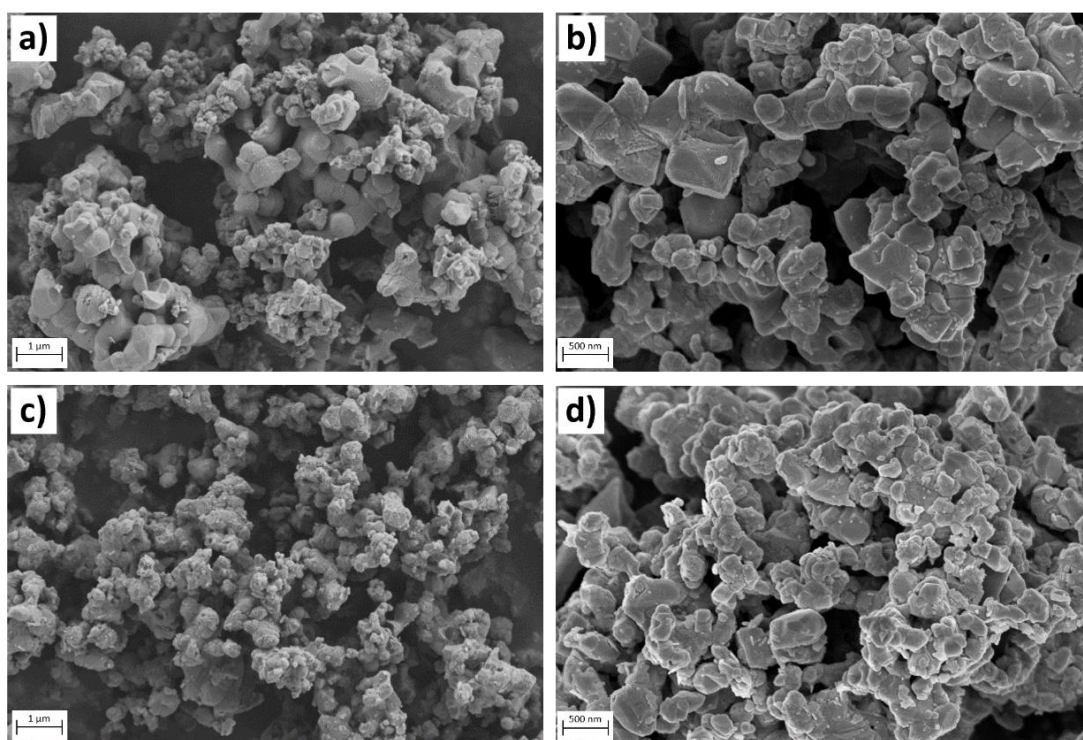
Rysunek 29. Stany elektronowe tytanu 2p.

Analiza pasma walencyjnego (**Rysunek 30**) wykazała, że próbki A_1260 i R_1260 posiadają najszerszą przerwę energetyczną, wynoszącą w obu przypadkach około 2 eV. Istnieje jednak między nimi różnica – próbka A_1260 wykazuje dodatkowe stany w przerwie energetycznej. Obserwacje te korelują z obecnością tytanu w stanie Ti^{3+} , który najprawdopodobniej odpowiada za powstawanie stanów elektronowych w przerwie energetycznej oraz za obniżenie energii przerwy w pozostałych próbkach.



Rysunek 30. Stany elektronowe pasma walencyjnego.

4.3.2.5. Analiza morfologii proszku

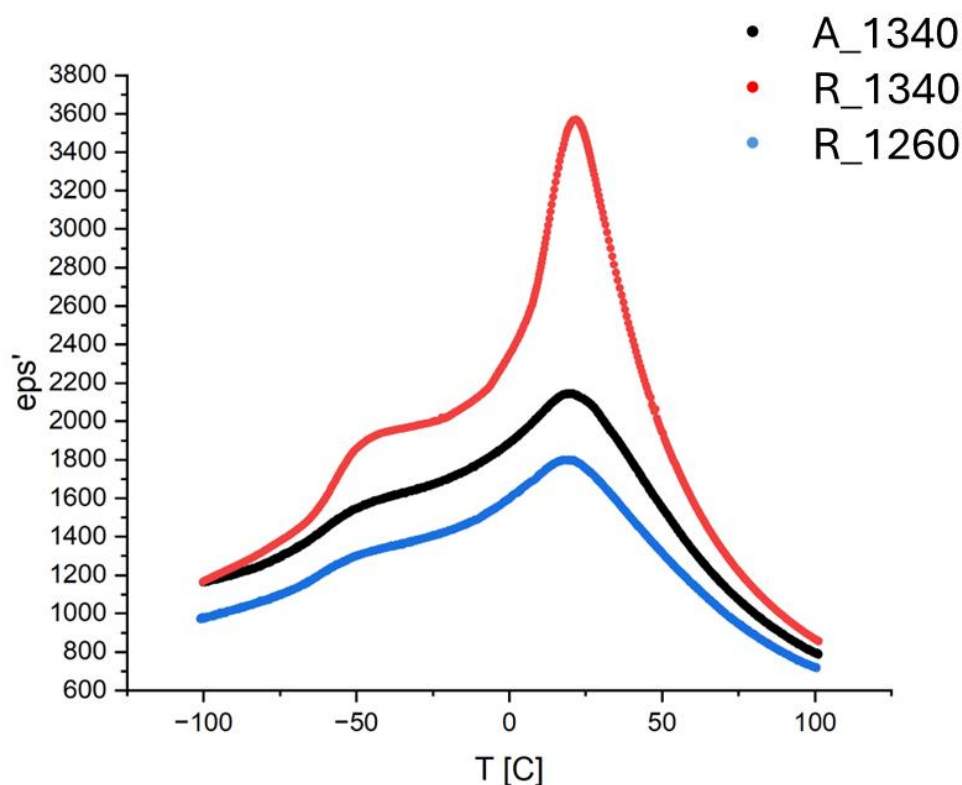


Rysunek 31. Zdjęcia SEM proszków: a) A_1260, b) A_1340, c) R_1260, d) R_1340.

Analizę morfologii otrzymanych proszków ceramicznych przeprowadzono w oparciu o badania wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (**Rysunek 31**). Oba syntezowane proszki ceramiczne charakteryzują się obecnością twardych aglomeratów, co utrudnia dokładne określenie rozmiaru pojedynczych cząstek. Można zauważyć jednak, iż ich wielkość jest w zakresie submikrometrowym, co jest zbliżone z wynikami uzyskanymi z pomiarów gęstości i powierzchni właściwej.

4.3.2.6. Analiza właściwości dielektrycznych

Dla wybranych próbek (A_1340, R_1260 i R_1340) wykonano pomiary przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Na **Rysunku 32** przedstawiono zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury dla wybranych próbek BST, otrzymanych w wyniku syntezy z różnych odmian tlenku tytanu (anataz – A, rutil – R) oraz spiekanych w odmiennych temperaturach (1260 °C i 1340 °C). Rozpatrywane charakterystyki wskazują na typowe zachowanie materiałów ferroelektrycznych, w których wraz ze wzrostem temperatury obserwowany jest wyraźny wzrost przenikalności dielektrycznej, osiągający maksimum w pobliżu temperatury przemiany fazowej, a następnie spadek wartości ϵ' .



Rysunek 32. Pomiary przenikalności dielektrycznej proszków w funkcji temperatury.

Najwyższe wartości przenikalności odnotowano dla próbki R_1340, która charakteryzuje się ostrym maksimum w temperaturze ok. 22°C, osiągającym wartość rzędu 3600. Dla próbki A_1340 maksimum jest znacznie mniej wyraźne, a wartości ϵ' są niższe i osiągają około 2100. Z kolei próbka R_1260 wykazuje najniższe wartości przenikalności w całym zakresie temperaturowym, z maksimum na poziomie 1700.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zarówno początkowa odmiana tlenku tytanu użytego do syntezy, jak i temperatura prowadzenia procesu mają istotny wpływ na właściwości dielektryczne otrzymanych materiałów BST. Szczególnie korzystny efekt uzyskano w przypadku zastosowania rutilu jako prekursorowej odmiany TiO_2 i wyższej temperatury spiekania (1340°C), co przełożyło się na najwyższą wartość przenikalności dielektrycznej. Na podstawie uzyskanych wyników badań proszek R_1340 został wybrany do przeprowadzenia dla niego szczegółowej charakterystyki dielektrycznej metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej oraz do otrzymywania z niego materiałów kompozytowych.

W analizie materiałów przeznaczonych do zastosowań funkcjonalnych zasadniczą rolę odgrywają właściwości dielektryczne oraz ich zależności temperaturowe, których adekwatna charakterystyka wymaga nie tylko ujęć jakościowych, lecz przede wszystkim ilościowych opisów opartych na relacjach empirycznych o charakterze skalującym. W literaturze przedmiotu dominują jednak podejścia o charakterze opisowym, sprowadzające zmienność parametrów dielektrycznych do porównań względnych, co – pomimo ich powszechnego stosowania w inżynierii materiałowej – nie pozwala na jednoznaczną identyfikację mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska ani na pełną porównywalność wyników. Jedną z nielicznych relacji wykorzystywanych do ilościowego opisu temperaturowych zmian podatności dielektrycznej pozostaje tzw. model Uchino [130], stanowiący empiryczną zależność skalującą, często niesłusznie interpretowaną jako opis zjawiska krytycznego. Brak ugruntowanego, funkcjonalnego ujęcia danych eksperymentalnych wskazuje zatem na istotną lukę poznawczą w zakresie badań materiałów o właściwościach dielektrycznych. W dalszej części pracy podjęto próbę jej wypełnienia poprzez analizę uzyskanych wyników w odniesieniu do dostępnych relacji skalujących oraz ocenę ich użyteczności w opisie badanego układu.

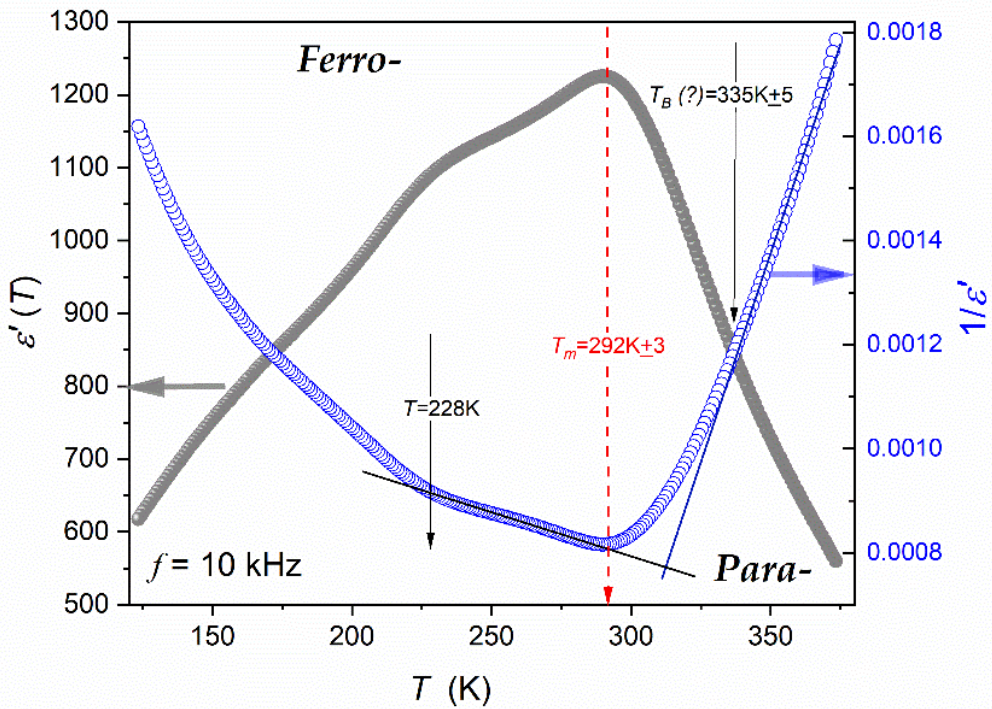
Przenikalność dielektryczna jest podstawową właściwością, której zmiany w funkcji temperatury rozpatruje się w relaksorowych materiałach ceramicznych. Jednakże kanoniczna definicja przenikalności dielektrycznej w fizyce dielektryków [131,132] określa ją jako wartość

niemal stałą $\epsilon' = \epsilon$ w statycznym zakresie częstotliwości, gdzie przesunięcie częstotliwości ma znikomy wpływ na zmierzone wartości. Jest to wizualizowane jako pozioma część spektrum ϵ' ($f, T = \text{const.}$). Dla dielektryków dipolowych zwykle występuje ona w zakresie częstotliwości $1 \text{ kHz} < f < 10 \text{ MHz}$ [131–134].

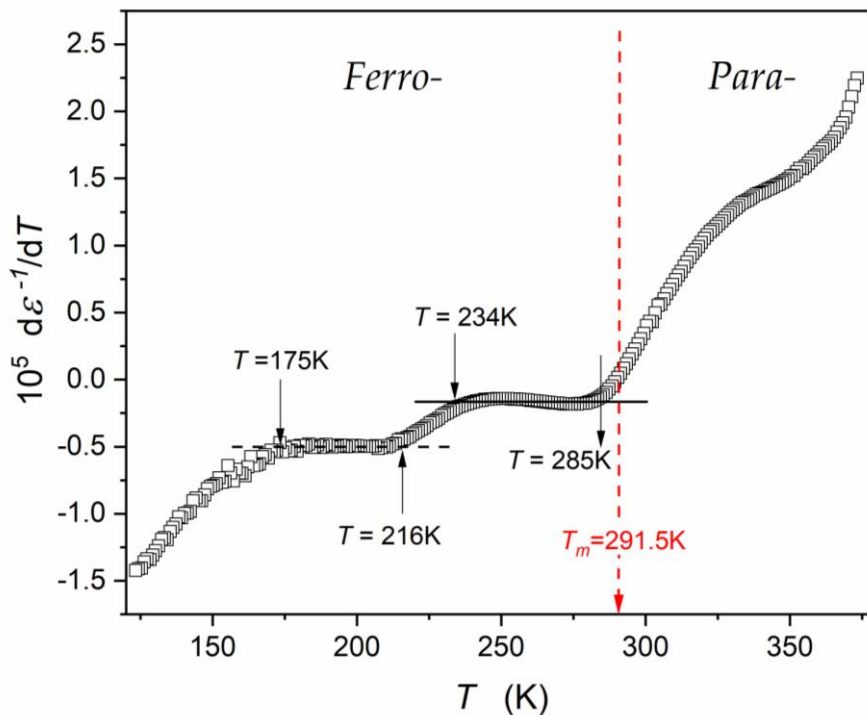
Wyniki pokazują, że takie zachowanie jest niemal nieobecne w badanych ceramikach relaksorowych, szczególnie w pobliżu przejścia paraelektryk-feroelektryk. Statyczny, poziomy przebieg obserwuje się dopiero znacznie powyżej temperatury przejścia (dla izoterm $T = 373 \text{ K}$) oraz dla $T \approx 200 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$. Warto zaznaczyć, że temperatura Curie-Weissa wynosi $T_C \approx 292 \text{ K}$ [135].

Rysunki 33-35 przedstawiają różne aspekty zmian temperaturowych ϵ' ($T, f = 10 \text{ kHz}$), koncentrując się na analizie ewolucji temperatury za pomocą metod wrażliwych na deformacje i opartych na pochodnych [134,136–139]. Tego typu analiza była już stosowana w systemach tworzących szkło oraz w cieczach „krytycznych”, ujawniając istotne cechy ukryte podczas bezpośredniego nieliniowego dopasowywania danych eksperymentalnych [136].

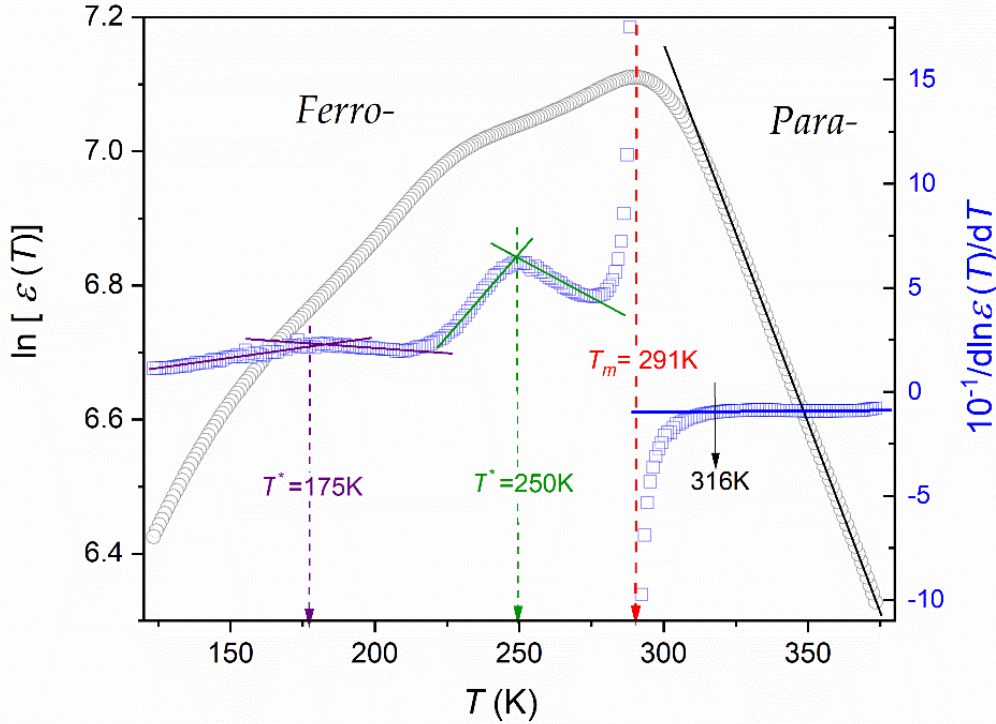
Rysunek 33 przedstawia ewolucję temperatury „stałej dielektrycznej” w zakresie obejmującym 250 K , w tym również ewolucję jej odwrotności. Ta ostatnia przypomina powszechnie stosowaną analizę opartą na relacji Curie-Weissa. Jest ona również wykorzystywana do określenia temperatury Burnsa T_B , związanej z odchyleniem od zachowania C-W w pobliżu przejścia paraelektryk-feroelektryk. Odchylenie od Równania C-W (1) jest stopniowe, a precyzyjna jego estymacja nie jest możliwa, tj. $T_B = 340 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$. Liniowe zmiany $1/\epsilon(T)$ w fazie paraelektrycznej można uznać za potwierdzenie opisu procesu za pomocą równania Curie-Weissa. Zakres temperatury, w którym jest spełnione równanie, wynosi około 50 K , chociaż przy zbliżaniu się do górnej granicy temperatury ($T \approx 375 \text{ K}$) pojawia się słabe odchylenie.



Rysunek 33. Zmiana rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Wyniki dla ceramiki relaksorowej $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$. Wskazano temperaturę Burnsa T_B .



Rysunek 34. Zmiany temperatury w pochodnej odwrotności przenikalności dielektrycznej skoncentrowane na teście wrażliwym na odkształcenia, obrazującym zachowanie Curie-Weissa, przedstawione za pomocą linii poziomych.



Rysunek 35. Zmiany temperatury w logarytmie przenikalności dielektrycznej oraz w odwrotności jej pochodnej w teście wrażliwym na odkształcenia, którego efekt manifestuje się jako linia pozioma.

Powyższy wykres pozwala również na weryfikację Równania (16), które przewiduje pojawienie się linii poziomej, mianowicie:

$$\left[\frac{d(\ln \epsilon(T))}{dT} \right]^{-1} = (a')^{-1} = \text{const..} \quad (18)$$

W związku z tym Równanie (16) stanowi optymalną reprezentację danych eksperymentalnych w fazie paraelektrycznej.

Rysunek 34 przedstawia również wyniki analizy opartej na pochodnych zmian „stałej dielektrycznej” w pobliżu jej maksimum, związanej z przejściem z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej. Liniowa domena wykryta w takiej analizie odnosi się do (**Rysunku 36**):

$$\frac{d(\ln \epsilon(T))}{dT} = a + bT \quad \text{D} \quad d(\ln \epsilon(T)) = (a + bT)dT. \quad (19)$$

Całkowanie powyższego daje:

$$\epsilon(T) = A \exp(c + aT + bT^2) \quad \text{dla } 285 \text{ K} < T < 314 \text{ K}, \quad (20)$$

tj. w obrębie przejścia paraelektryk-ferroelektryk.

Dla strony paraelektrycznej przejścia zweryfikowano następujący opis:

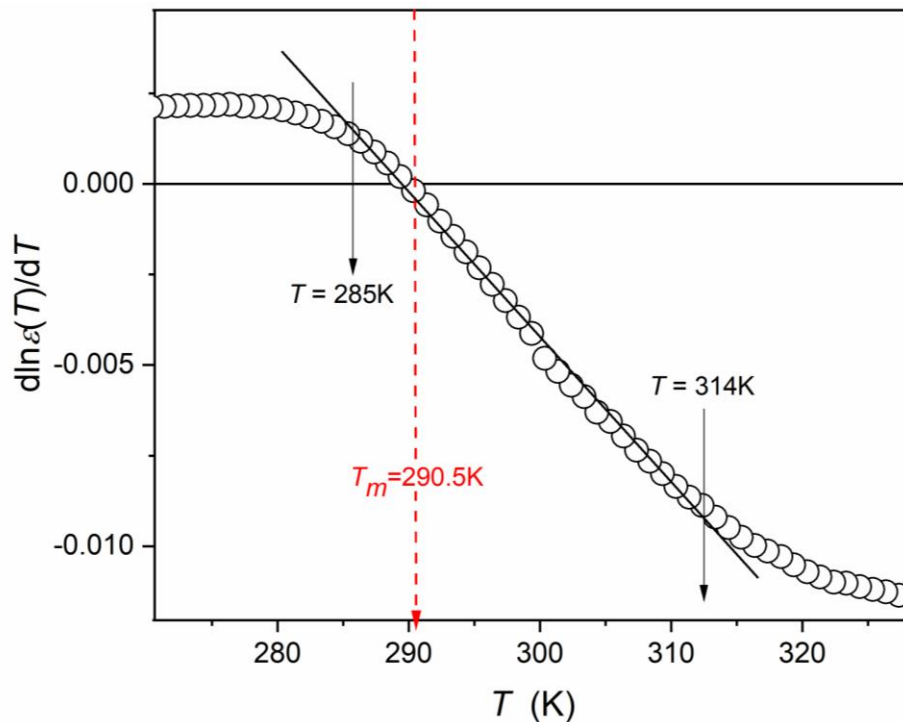
$$e(T) = A \exp(b + aT) \quad \text{for } 315 \text{ K} < T < 375 \text{ K}, \quad (21)$$

natomiast dla strony ferroelektrycznej przejścia:

$$e(T) = \frac{C}{|T - T_C|} \quad \text{for } 234 \text{ K} < T < 285 \text{ K}, \quad (22)$$

tj. skorelowane ze średnio-polowym modelem Landaua-Devonshire'a [140,141].

W szczególności prawie nie występują „przerwy” między opisami dotyczącymi kolejnych zakresów temperatur.

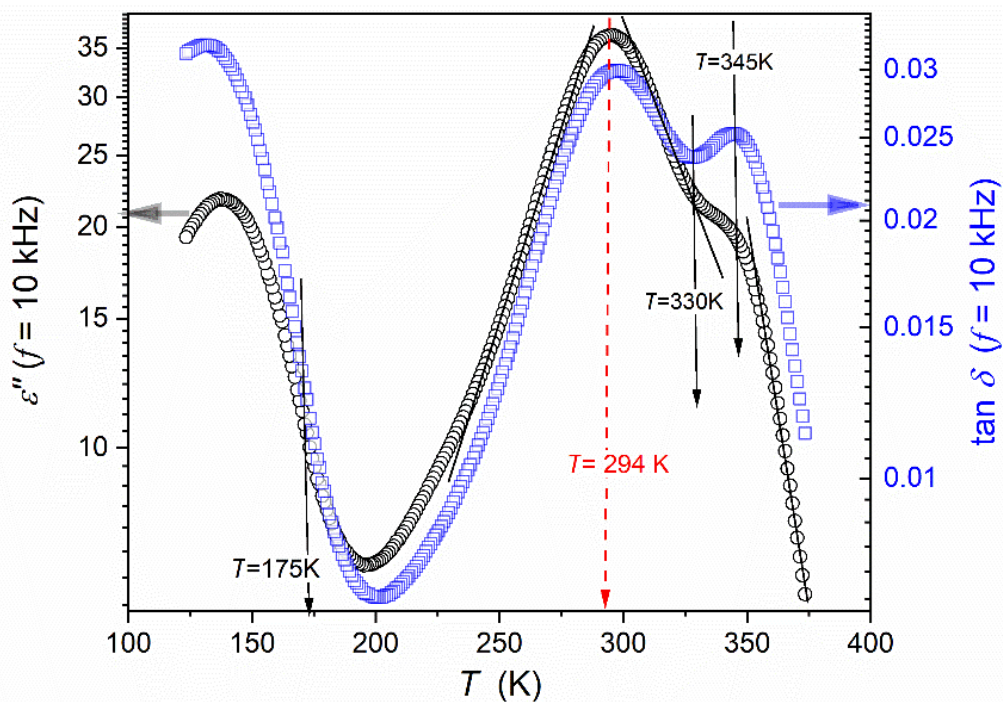


Rysunek 36. Zmiany temperatury w pochodnej logarytmu przenikalności dielektrycznej (ϵ' , $f = 10 \text{ kHz}$) w otoczeniu przejścia paraelektryk-ferroelektryk. Czerwona linia przerywana wskazuje temperaturę maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej. Czarne, pełne strzałki oznaczają granice zakresu liniowego zachowania.

Zmiany temperatury w urojonej części przenikalności dielektrycznej dla omawianej „quasi-statycznej” częstotliwości $f = 10 \text{ kHz}$ przedstawiono na **Rysunku 37**. Wielkość ta odzwierciedla energię pochłanianą w kolejnych procesach, uzupełniając informacje uzyskane z analizy składowej rzeczywistej, która głównie obrazuje pojawienie się i układ stałych momentów dipolowych [132,134]. W fazie ferroelektrycznej silnie manifestują się procesy relaksacyjne, które dla $\epsilon''(T)$ stają się widoczne dopiero w analizie wrażliwej na zaburzenia i opartej na pochodnych. Świadczy o tym jeszcze wyraźniejsze, zwłaszcza

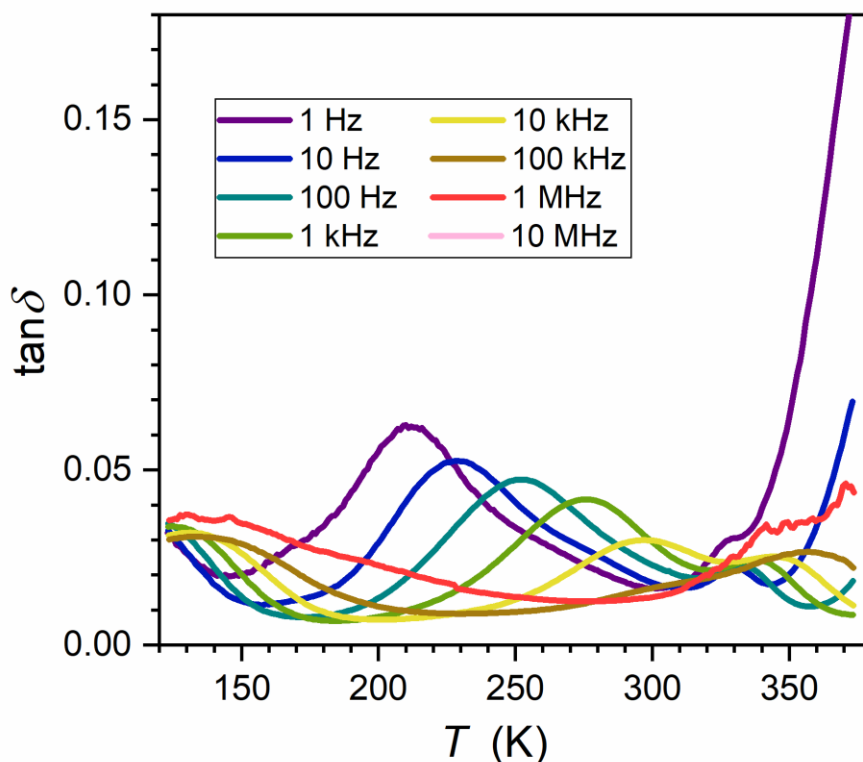
w fazie paraelektrycznej, dla tangensa strat dielektrycznych $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$, co można powiązać z faktem, że wielkość ta $D = \tan \delta = (\text{energia tracona na cykl}) / (\text{energia zgromadzona na cykl})$.

Na **Rysunku 37** cykl odnosi się do $f = 10$ kHz, tj. określa energię samego procesu, minimalizując wpływ „tła” związanego z całym układem [131,132,134]. Właściwość ta nazywana jest również współczynnikiem strat (dissipation factor) i służy do określenia współczynnika jakości $Q = 1 / D$, istotnego w zastosowaniach inżynierii materiałowej.



Rysunek 37. Zmiany temperatury urojonej części przenikalności dielektrycznej (ϵ'' , $f = 10$ kHz) oraz związanej z nią wartości $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Czerwona linia przerywana odnosi się do przejścia paraelektryk-ferroelektryk, a czarna linia pełna wskazuje charakterystyczne temperatury; zauważalny jest niewielki przesuw w porównaniu z wartościami wykrytymi w analizie $\epsilon'(T)$.

Rysunek 38 pokazuje, że badany układ charakteryzuje się stosunkowo niskim współczynnikiem strat/dyssypacji. Wartość ta wzrasta w pobliżu przejścia paraelektryk-ferroelektryk, co można powiązać ze wzrastającą liczbą stałych momentów dipolowych i ich zdolnością do oddziaływania z zewnętrznym polem elektrycznym oraz sprzężeniem w ramach fluktuacji wieloelementowych. Fluktuacje te są związane z anormalnym wzrostem podatności $\chi = \epsilon - 1$, odzwierciedlającym rosnącą wrażliwość lokalnych zmian parametru uporządkowania (polaryzowalności) na pole elektryczne. Efekt ten słabnie wraz z oddalaniem się od przejścia. Wpływ tego zjawiska na ewolucję $\tan \delta(T)$ przedstawiono na **Rysunku 38**.

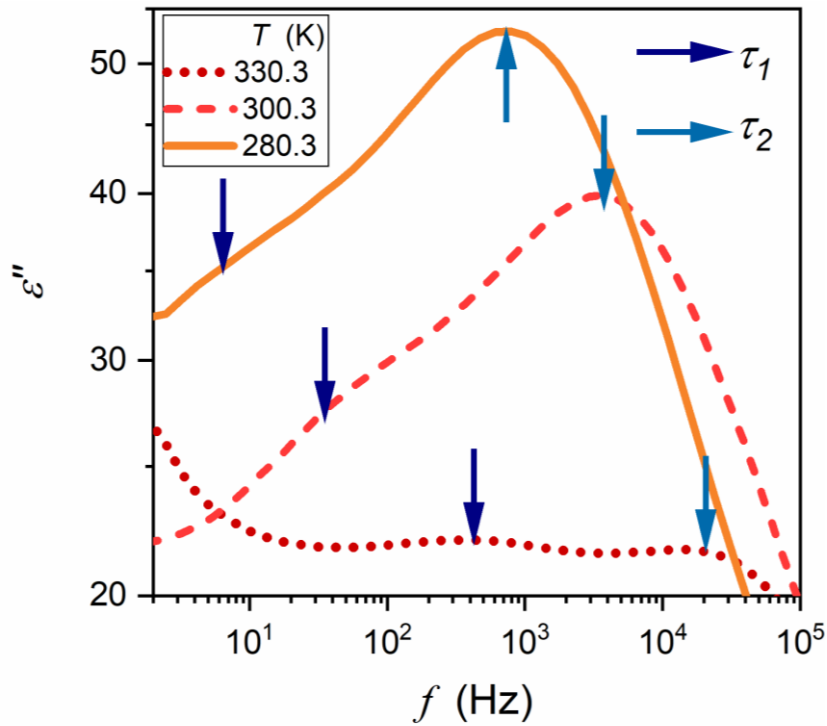


Rysunek 38. Zmiany temperatury $\text{tg } \delta(T, f = \text{const}) = \varepsilon''(f, T)/\varepsilon'(f, T)$ dla wybranych częstotliwości w badanej ceramice relaksorowej.

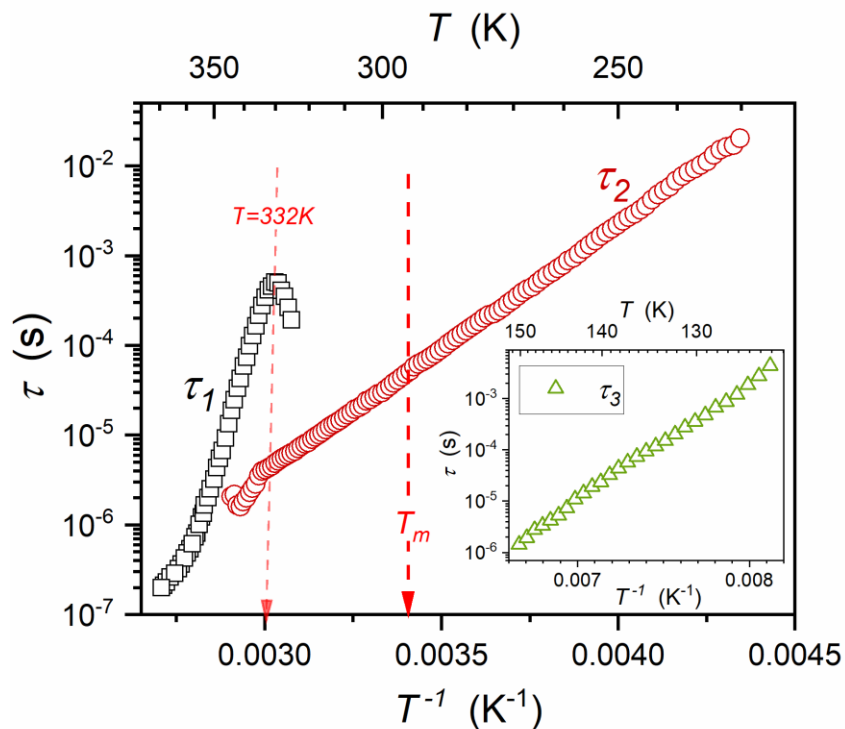
Czasy relaksacji występujące w widmach przenikalności dielektrycznej określono na podstawie częstotliwości szczytowych krzywych strat: $\tau = 1 / (2\pi f_{\text{peak}})$, wspierając się analizą różniczkową $(d \log_{10} \varepsilon''(T)) / dT$ oraz $(d \log_{10} \varepsilon''(f)) / (d \log_{10} f)$, co pozwala na ich jednoznaczną estymację. Krzywe strat dla charakterystycznych zakresów temperatur, z oznaczeniem podstawowych procesów relaksacyjnych oraz sprzężonych czasów relaksacji, przedstawiono na **Rysunku 39**.

Rysunek 40 przedstawia mapę czasów relaksacji w skali Arrheniusa: $\log_{10} \tau(T)$ vs. $1/T$. Wstawka pokazuje czas relaksacji τ_3 w niskich temperaturach, w stanie ferroelektrycznym. Wydaje się, że badany układ wykazuje unikalną cechę. Zwykle zachowanie super-Arrheniusa występuje w fazie paraelektrycznej i kończy się w pobliżu T_m . W przypadku badanego związku kończy się ono w temperaturze $T_{\text{term}} \approx 330$ K, biorąc pod uwagę zmiany $\tau_1(1/T)$.

Zachowanie super-Arrheniusa (SA) dla $\tau_2(1/T)$ jest szczególnie godne uwagi. Zachowanie SA zostało potwierdzone testami pozornej entalpii aktywacji, które miały na celu weryfikację reprezentacji zachowania SA. Wynik ten przedstawiono na **Rysunku 41**.



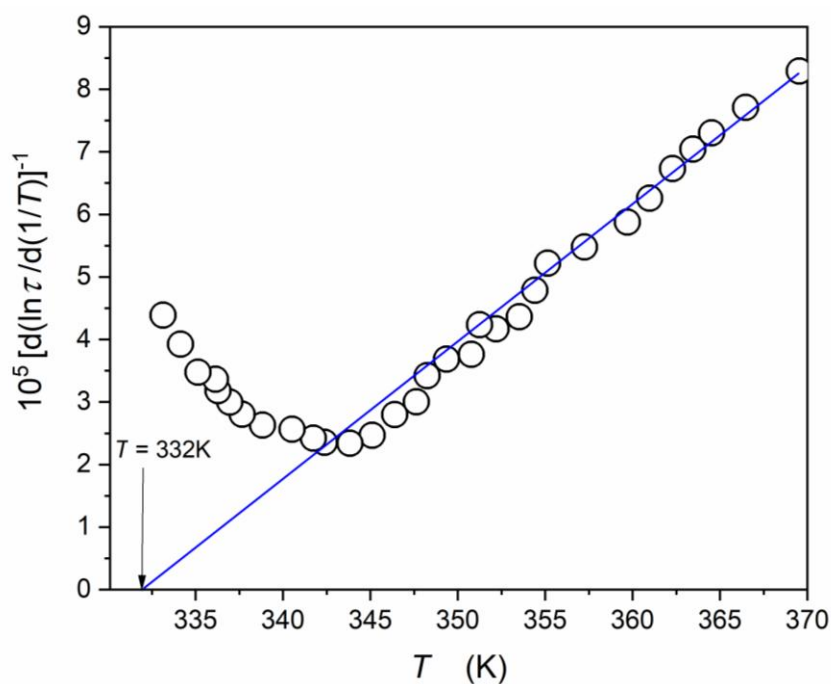
Rysunek 39. Krzywe strat dielektrycznych przy trzech wybranych temperaturach w fazach paraelektrycznej i ferroelektrycznej. Wskazano istotne procesy relaksacyjne.



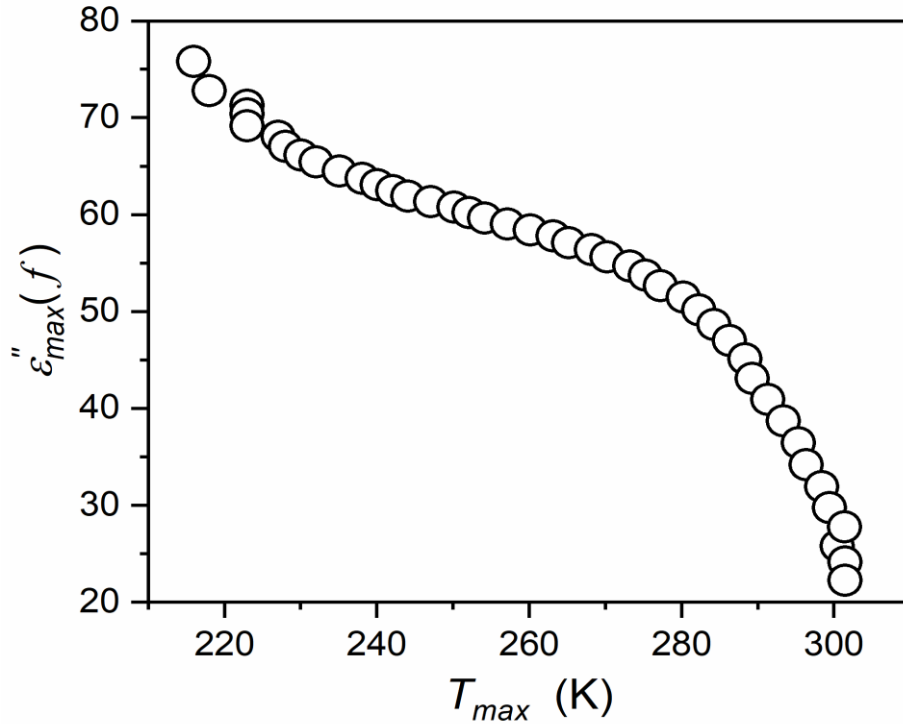
Rysunek 40. Wykres Arrheniusa czasów relaksacji wykrytych w ceramice relaksorowej $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$. Wstawka przedstawia zmiany czasu relaksacji procesu pojawiającego się w fazie ferroelektrycznej w niskich temperaturach.

Podczas dalszego schładzania w kierunku przejścia pojawia się nowy proces, który wyraźnie podąża prostym wzorcem Arrheniusa, z niezmienną energią aktywacji, obejmującą głęboko stan ferroelektryczny, bez charakterystycznego punktu przy przejściu przez temperaturę T_m (**Rysunek 40**). Wysokość (maksimum) związanych krzywych strat wzrasta znacznie podczas schładzania, co pokazano na **Rysunku 42 i 43**.

Rysunek 42 przedstawia skalowane nałożenie krzywych strat dielektrycznych odpowiadających czasowi relaksacji τ_2 , co umożliwia analizę kształtu widma relaksacyjnego niezależnie od częstotliwości pomiarowej. Czas τ_2 odnosi się do drugiego procesu relaksacyjnego wyodrębnionego z analizy wieloskładnikowej odpowiedzi dielektrycznej i opisuje dynamikę uporządkowania dipolowego w zakresie temperatur odpowiadających maksimum strat. Uzyskany przebieg wskazuje na znaczące odstępstwo od charakterystyki typu Debye'a – rozumiane jako brak pojedynczego, wąskiego czasu relaksacji oraz obecność szerokiego, asymetrycznego rozkładu czasów. W modelu Debye'owskim wszystkie dipole relaksują się według jednej stałej czasowej, podczas gdy w układach nie-Debye'owskich obserwowane jest kontinuum czasów relaksacji wynikające z obecności lokalnych niejednorodności, oddziaływań kolektywnych lub złożonej energii aktywacji procesów dipolowych. Taki nieliniowy, rozszerzony rozkład czasów relaksacji potwierdza zatem złożony, wielomodalny charakter dynamiki dielektrycznej badanego materiału.

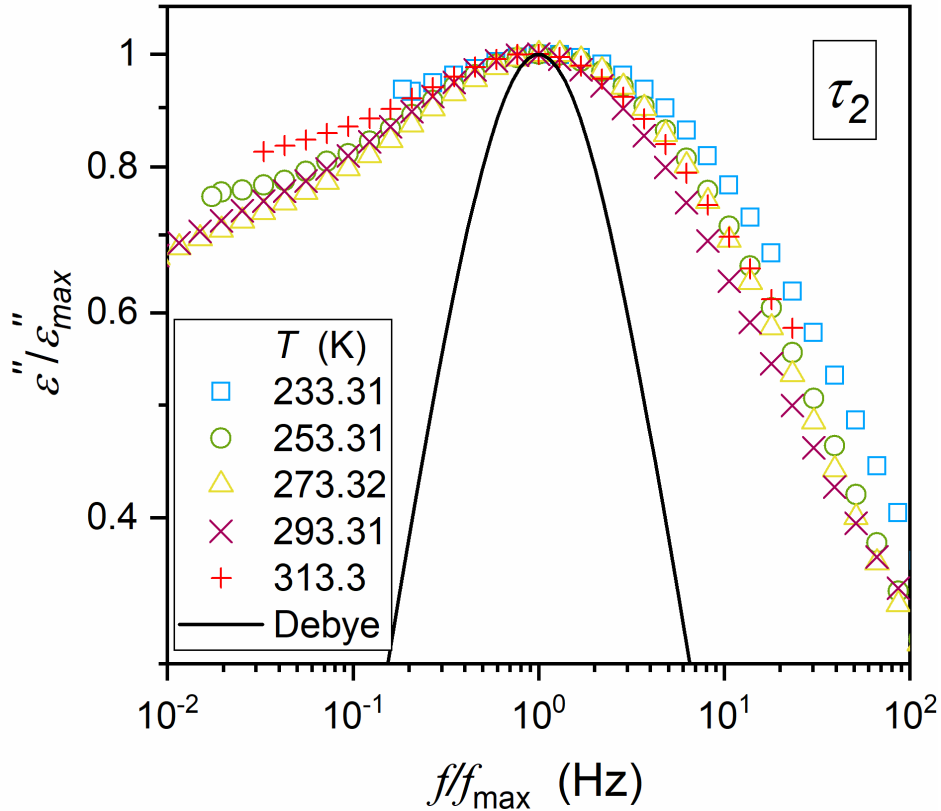


Rysunek 41. Zależność odwrotności pozornej entalpii aktywacji od temperatury, które powinny przejawiać się liniowym zachowaniem. Pojedyncza temperatura T^* oznaczona jest strzałką.



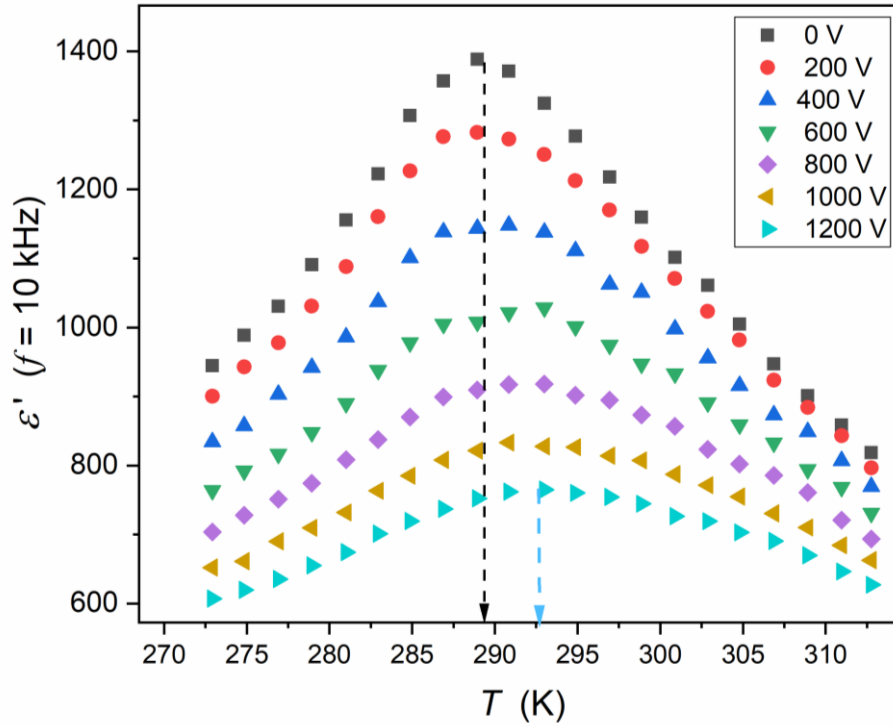
Rysunek 42. Zmiany temperatury maksimum krzywych strat związanych z czasem relaksacji τ_2 .

W fazie ferroelektrycznej wykryto przemiany fazowe, co można zaobserwować w przebiegu temperaturowym przenikalności dielektrycznej (**Rysunek 35**), sugerującym związek z układem stałych momentów dipolowych, a także w $\epsilon''(T)$ i $\tan \delta(T)$, które mogą odzwierciedlać straty energetyczne związane z tymi zjawiskami. Proces związany z najniższą temperaturą wprowadza dodatkowy czas relaksacji τ_3 . Jego przebieg temperaturowy podąża podstawowym wzorcem Arrheniusa, co pokazano na **Rysunku 40**.

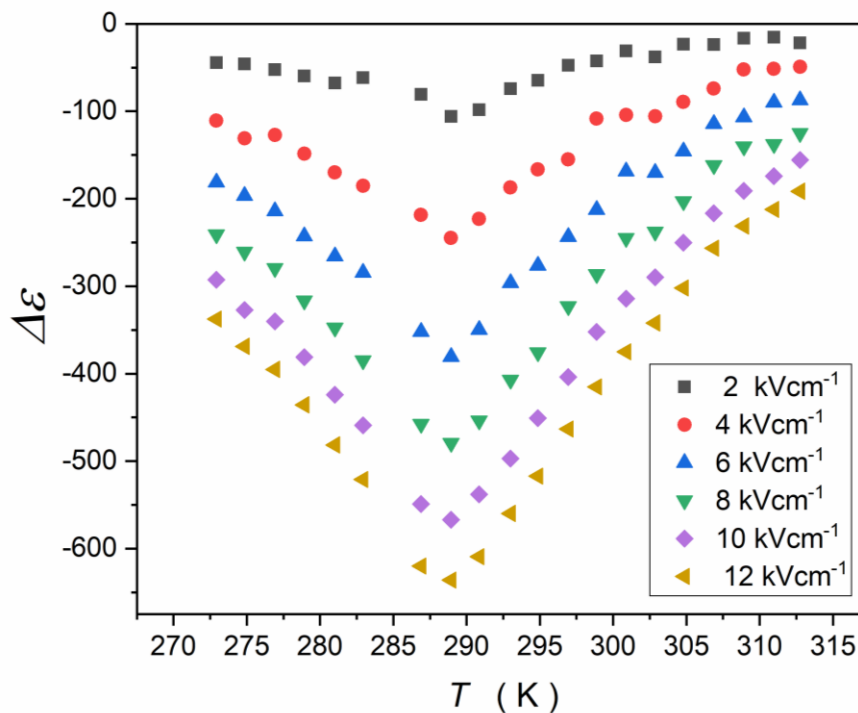


Rysunek 43. Zasada superpozycji czas–temperatura (TTS) dla czasu relaksacji w badanej ceramice relaksorowej, obejmująca zarówno fazy paraelektryczną, jak i ferroelektryczną. Dla porównania pokazano również rozkład Debye związany z pojedynczym czasem relaksacji. Wykres przedstawiono w skali logarytmicznej dla obu osi.

Dla zastosowań układów relaksorowych kluczowa jest wrażliwość właściwości dielektrycznych, w szczególności „stałej dielektrycznej”, na zewnętrzne pole elektryczne. Podstawowe przyczyny takiego zachowania w ceramikach relaksorowych pozostają nadal wyzwaniem badawczym. **Rysunek 44** przedstawia takie zachowanie dla omawianej w pracy ceramiki relaksorowej. **Rysunek 45** pokazuje te same dane eksperymentalne, ale w odniesieniu do stanu odniesienia ($U = 0$, $E = 0$): $\Delta\varepsilon(E) = \varepsilon(E = 0) - \varepsilon(E)$, tj. względne zmiany „stałej dielektrycznej”. W szczególności, w badanym materiale obserwuje się stosunkowo duże zmiany „stałej dielektrycznej” już przy relatywnie słabych polach elektrycznych.



Rysunek 44. Zmiany „stałej dielektrycznej” ($f = 10$ kHz) dla próbki $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$, określonej w Tabeli 1. Próbka miała postać dysku o wysokości $h = 1$ mm. Napięcia pomiarowe podano na rysunku. Strzałki wskazują wartości maksymalne.

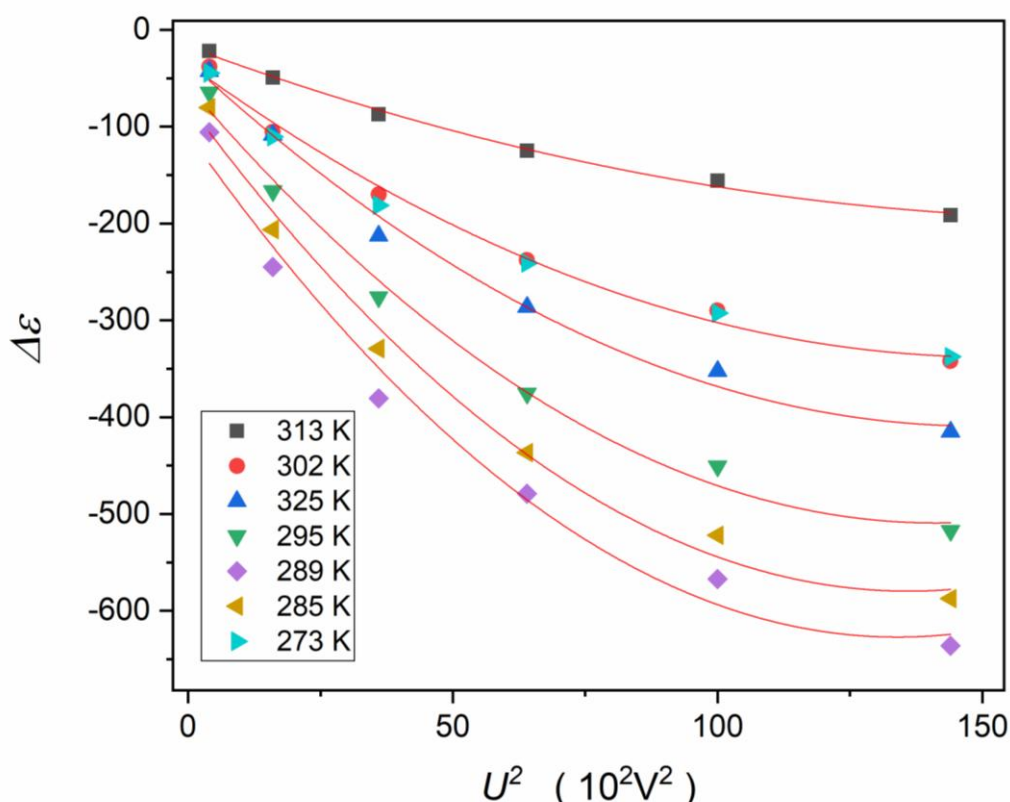


Rysunek 45. Względne zmiany przenikalności dielektrycznej ($f = 10$ kHz) dla próbki $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (określonej w Tabeli 1). Pomiarzy wykonane przy polu elektrycznym $E \neq 0$ porównano z zachowaniem przy $E = 0$.

Warto również zauważyć stosunkowo duże przesunięcie maksimum krzywej $\varepsilon(T)$, osiągające $\Delta T(E) \approx 3$ K dla pola elektrycznego $E = 12$ kV/cm. Wskazuje to na wyraźną manifestację efektu elektrokalorycznego [142] w badanym układzie.

Rysunek 46 przedstawia badanie wpływu natężenia pola elektrycznego, lub przyłożonego napięcia, na $\Delta\varepsilon(E) = \varepsilon(E = 0) - \varepsilon(E)$ w pobliżu przejścia paraelektryk-ferroelektryk. Czerwone krzywe pokazują, że dane eksperymentalne można opisać następującym wielomianem:

$$De(E) = e_{ref.} + aE^2 + bE^4, \quad (23)$$



Rysunek 46. Względne zmiany „stałej dielektrycznej” ($f = 10$ kHz) w próbce $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ (określonej w Tabeli 1) w funkcji kwadratu przyłożonego napięcia dla próbki o grubości $h = 1$ mm.

Niniejsza praca pokazuje, że możliwe jest opisanie zmian temperatury przenikalności elektrycznej dla następujących zakresów: (i) w fazie ferroelektrycznej (Równanie (22)); (ii) w pobliżu rozmytego, rozciągniętego temperaturowo przejścia paraelektryk-ferroelektryk (Równanie (22)); oraz (iii) w fazie paraelektrycznej (Równanie (23)). Przejście do kolejnych zakresów następuje bez istotnej przerwy temperaturowej, co pozwala rozważać charakterystykę przestrajalności (T) tj. względne zmiany przenikalności elektrycznej spowodowane zewnętrznym polem elektrycznym [143,144,153,145–152]:

$$T = \frac{e(E \otimes 0) - e(E)}{e(E \otimes 0)} = 1 - \frac{e(E)}{e(E \otimes 0)}. \quad (24)$$

Dla strony ferroelektrycznej przejścia paraelektryk-ferroelektryk, gdzie spełnione jest Równanie Curie-Weissa (1), otrzymuje się:

$$T = 1 - \frac{A_{CW}(E)}{A_{CW}} \frac{T - T_C}{T - T_C(E)}. \quad (25)$$

Redukuje się ono do parametru niezależnego od temperatury $T = 1 - A_{CW}(E)/A_{CW}$ jeśli przesunięcie $T_C(E)$ jest pomijalne.

Dla strony paraelektrycznej przejścia, związanej z Równaniem (21), otrzymuje się:

$$T = 1 - \frac{A}{A(E)} \exp(\Delta b - \Delta a T), \quad (26)$$

gdzie: $\Delta a = a(E) - a(E = 0)$; $\Delta b = b(E) - b(E = 0)$.

Dla „rozmytego” otoczenia przejścia paraelektryk-ferroelektryk otrzymuje się:

$$T = 1 - \frac{A}{A(E)} \exp(\Delta b - \Delta a T - \Delta c T^2). \quad (27)$$

4.3.3. Charakterystyka otrzymanych dyspersji polimerowych

4.3.3.1. Analiza próbek metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

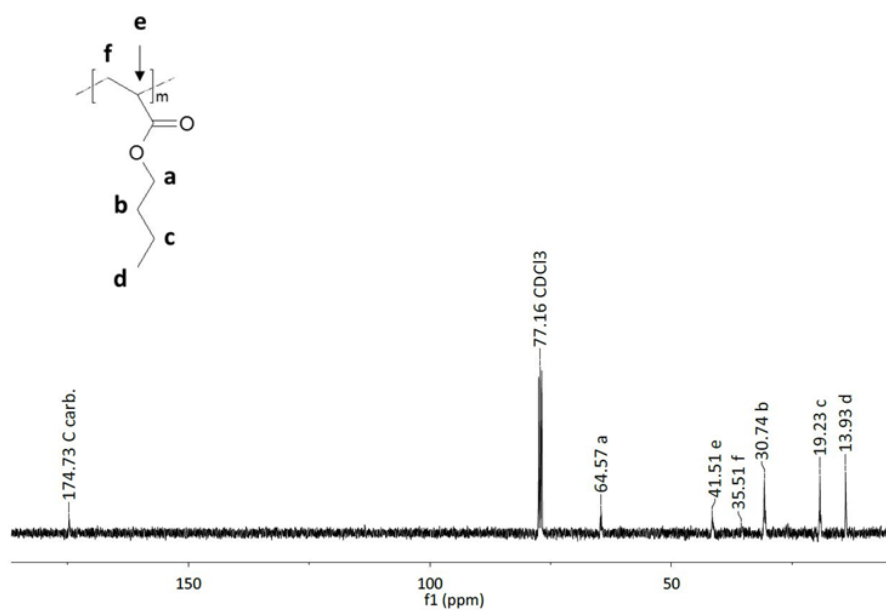
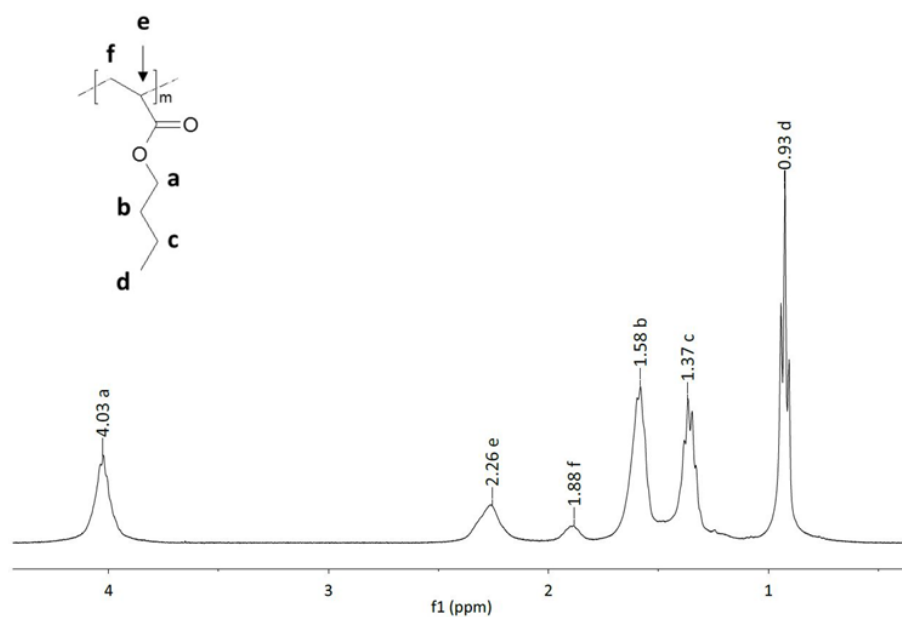
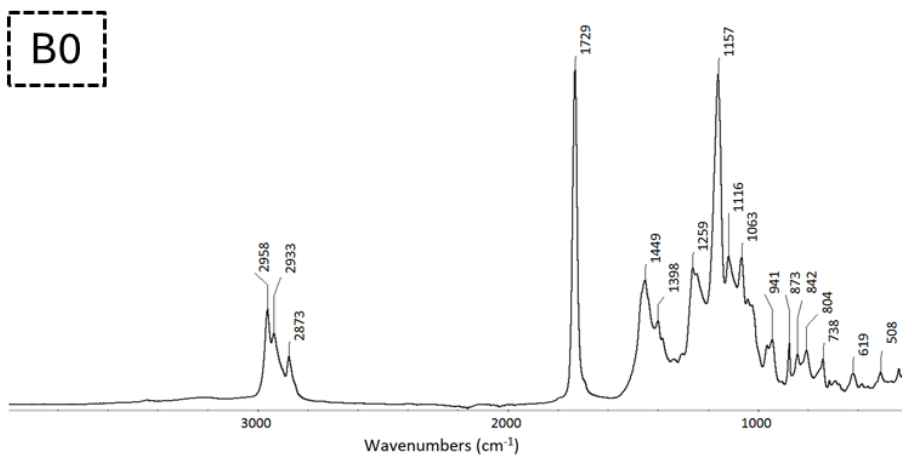
W celu potwierdzenia budowy chemicznej otrzymanych polimerów przeprowadzono analizę spektroskopową z wykorzystaniem technik ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR (**Rysunki 47-55**).

Dla polimeru B0, w widmie ^1H NMR zaobserwowano sygnały charakterystyczne dla protonów grupy metylowej ($\delta \approx 0,93$ ppm), metylenu sąsiadującego z grupą karbonylową ($\delta \approx 2,26$ ppm) oraz grupy metoksyłowej ($\delta = 4,33-3,74$ ppm). W widmie ^{13}C NMR obecny jest sygnał karbonyłowy ($\delta = 174,67$ ppm) oraz charakterystyczne przesunięcia chemiczne atomów węgla grup alkilowych i metoksyłowych. W widmie FTIR potwierdzono obecność pasma odpowiadającego grupie karbonyłowej przy ugrupowaniu estrowym, przy 1729 cm^{-1} . W przypadku polimeru BS15 dodatkowo widoczne są w widmach NMR sygnały w zakresie $\delta = 7,39-6,47$ ppm, odpowiadające protonom aromatycznym, oraz pasma przy $128-126$ ppm w widmie ^{13}C NMR, co potwierdza obecność jednostek styrenowych w strukturze. W widmie FTIR obecne są charakterystyczne drgania układu aromatycznego w zakresie $1602-1494 \text{ cm}^{-1}$.

Polimer BT15 charakteryzuje się obecnością sygnałów protonów grupy tert-butyłowej w widmie ^1H NMR ($\delta \approx 1,41$ ppm, CH_3) oraz odpowiadającego im sygnału w widmie ^{13}C NMR ($\delta \approx 27,94$ ppm). W widmie FTIR pojawia się dodatkowe pasmo w zakresie 1795 cm^{-1} , typowe dla ugrupowań estrowych z sąsiadującą grupą tert-butyłową.

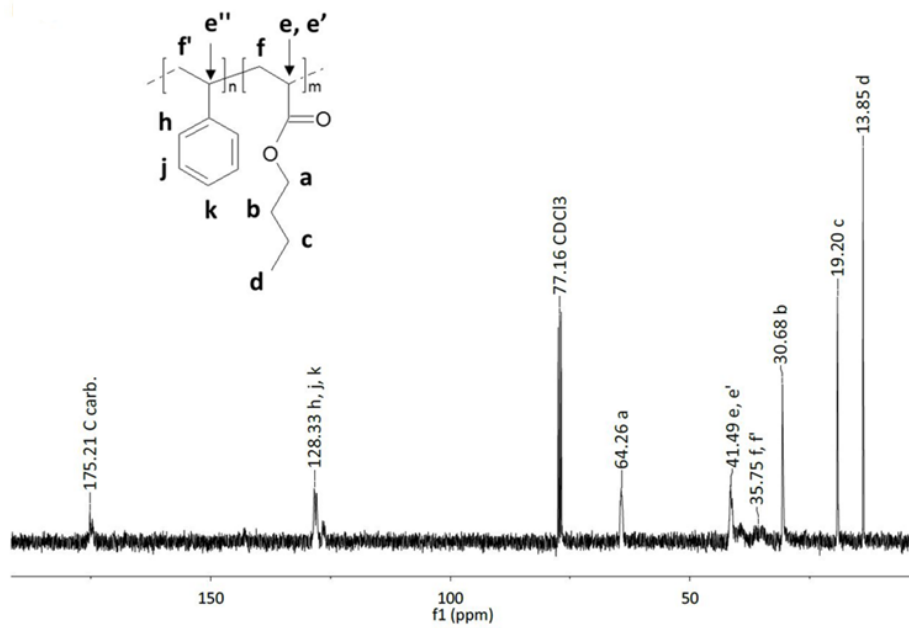
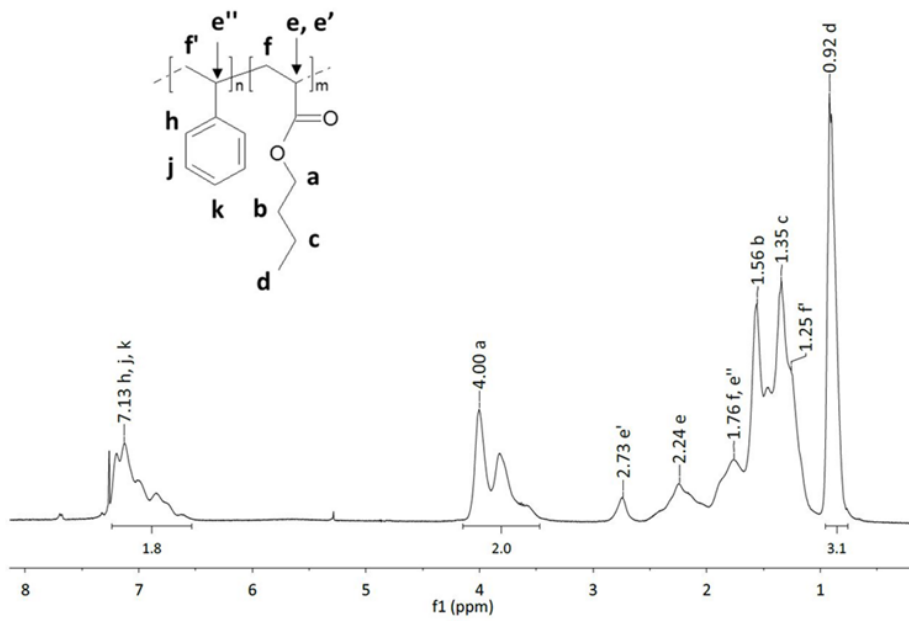
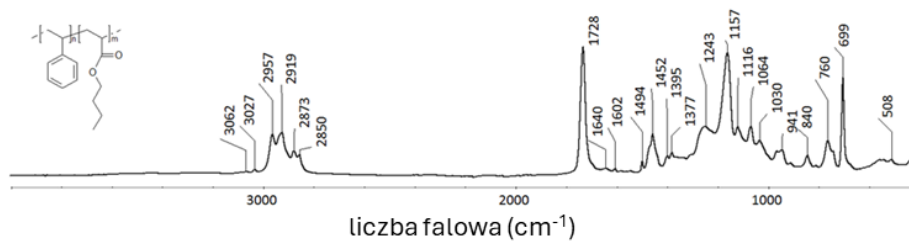
Dla polimeru Co1 sygnały w zakresie $\delta = 7,29\text{-}6,31$ ppm (^1H NMR) oraz $128\text{-}126$ ppm (^{13}C NMR) potwierdzają obecność jednostek aromatycznych, natomiast sygnały w obszarze 64 ppm odpowiadają protonom grup $-\text{CH}_2\text{O}$. W widmie FTIR obecne są pasma charakterystyczne dla pierścienia aromatycznego ($1602, 1494\text{ cm}^{-1}$) oraz karbonylu estrowego (1727 cm^{-1}). Podobne potwierdzenie struktury uzyskano dla polimerów BS10 oraz MB15, gdzie oprócz typowych sygnałów metylowych i metoksyłowych obserwowane są sygnały protonów aromatycznych ($\delta = 7,3\text{-}6,7$ ppm) oraz sygnały odpowiadające grupom funkcyjnym bocznym podstawników (np. $\delta \approx 54$ ppm w ^{13}C NMR dla grup metakrylanowych w MB15).

W polimerach MD15, DS15 oraz OS15 obserwuje się wyraźne sygnały protonów aromatycznych, a także charakterystyczne przesunięcia dla grup $-\text{CH}_2\text{O}$ ($\delta \approx 4,05\text{-}3,38$ ppm). Widma ^{13}C NMR wskazują na obecność sygnału karbonylowego ($\delta = 174\text{-}177$ ppm) oraz sygnałów węgla aromatycznego ($\delta \approx 128$ ppm). W widmie FTIR dla tych polimerów obserwuje się silne pasma estrowe ($1731\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$), a także charakterystyczne drgania grup aromatycznych oraz ugrupowań alkilowych ($2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$). Z kolei polimer MDS15 wyróżnia się obecnością zarówno sygnałów aromatycznych, jak i alifatycznych, co wskazuje na współwystępowanie różnych jednostek monomerycznych. W widmie ^{13}C NMR widoczne są sygnały przypisane do grup estrowych, aromatycznych i długich łańcuchów alkilowych, co w pełni potwierdza zakładaną budowę.



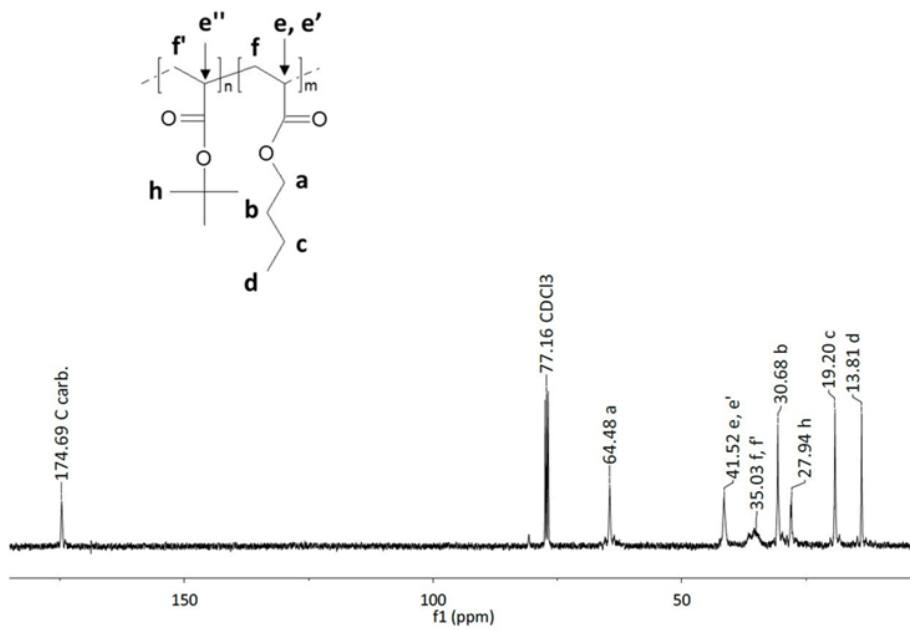
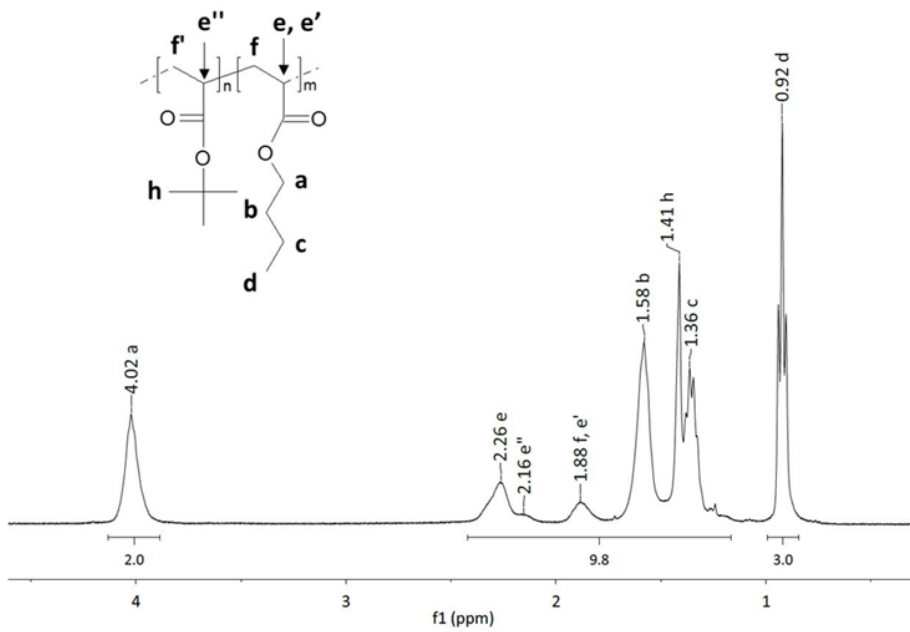
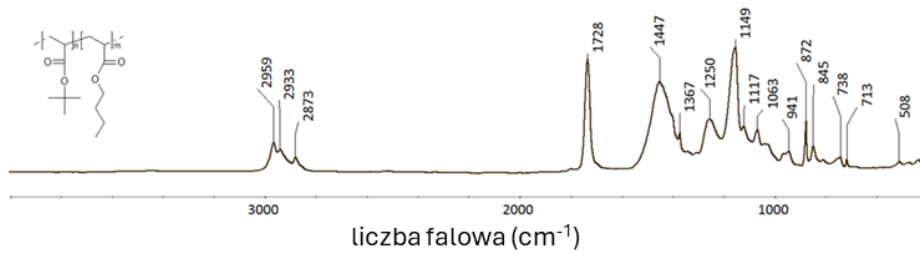
Rysunek 47, Widma FTIR, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) i ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa B0.

BS15

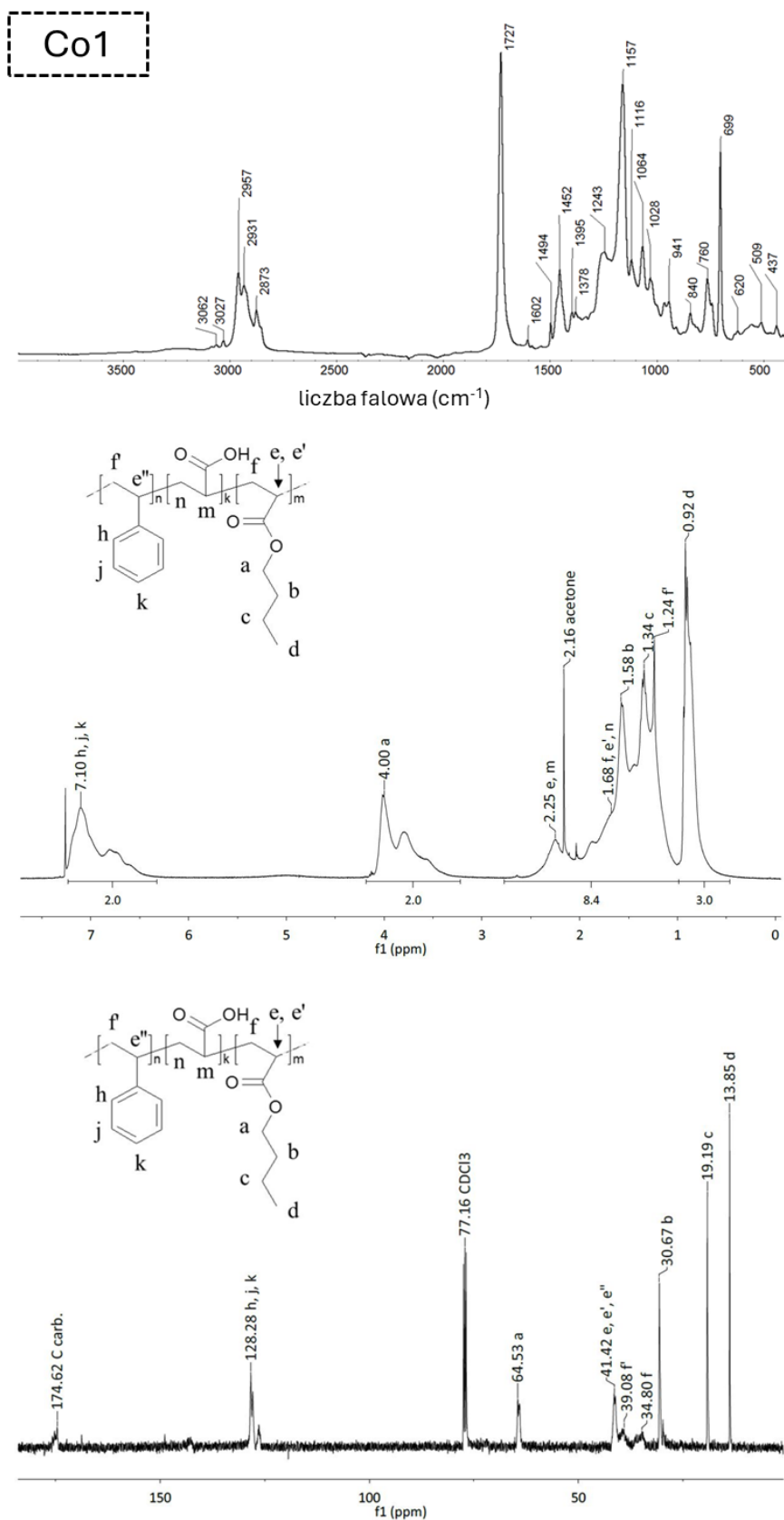


Rysunek 48. Widma FTIR, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa BS15.

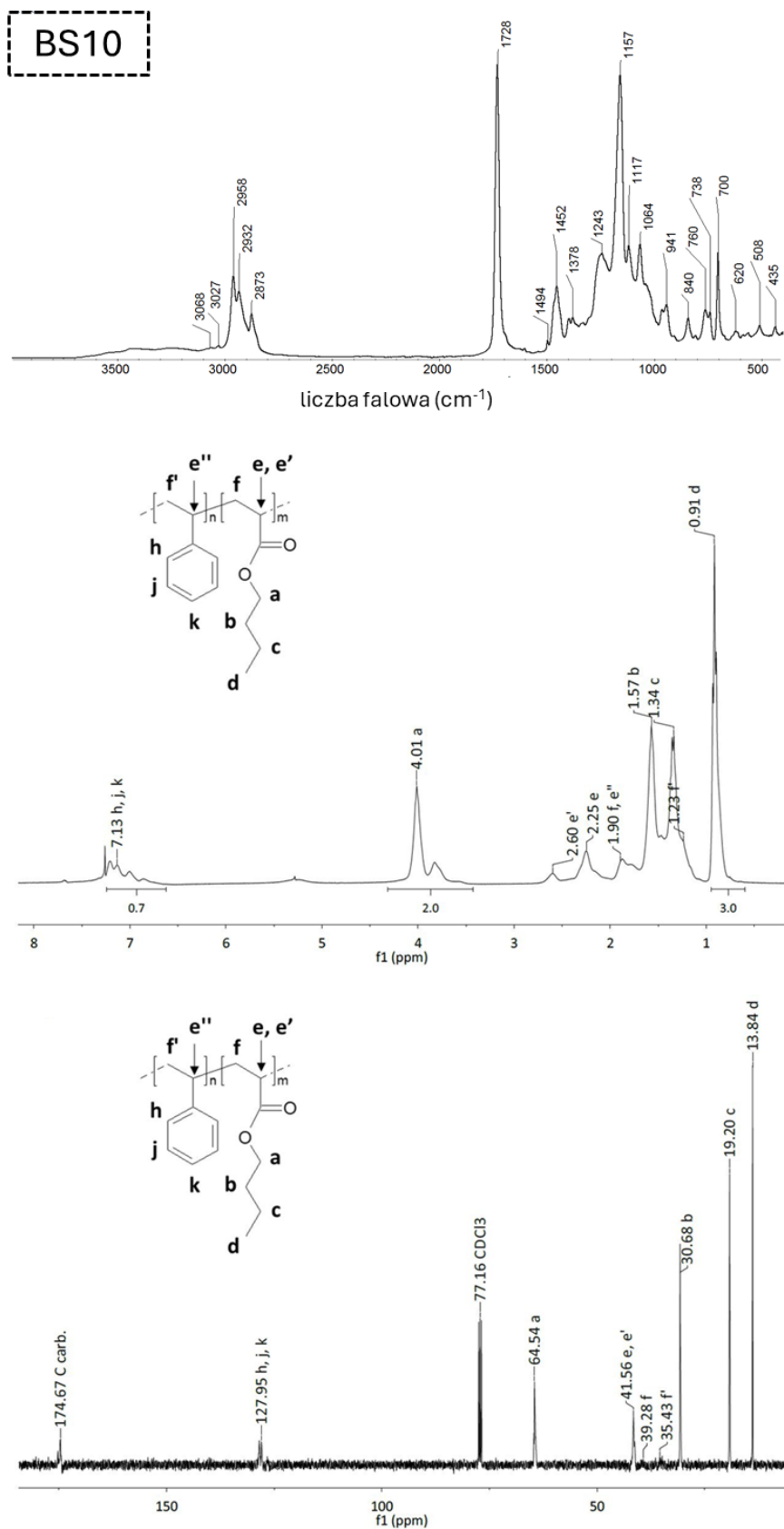
BT15



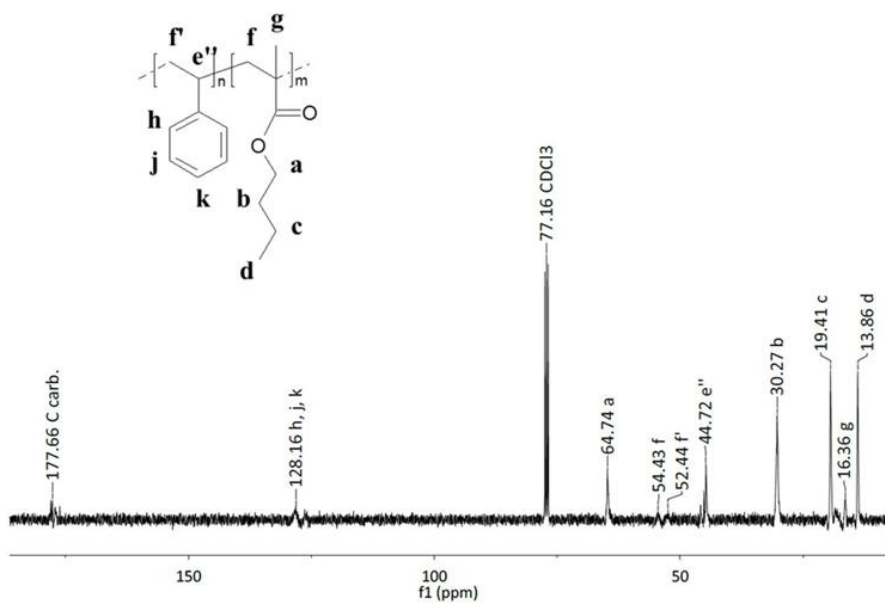
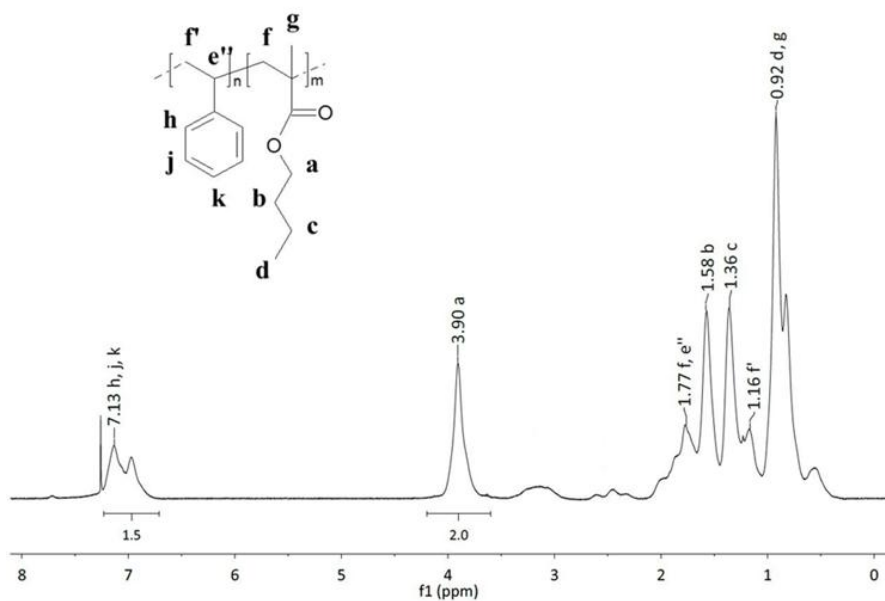
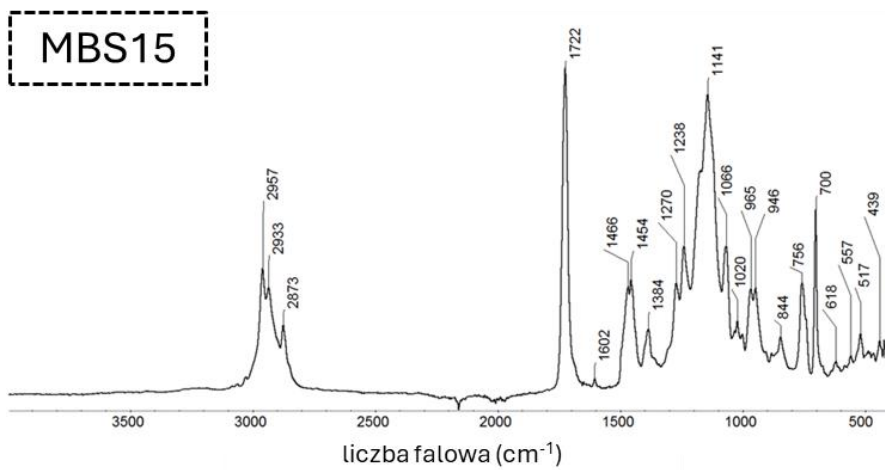
Rysunek 49. Widma FTIR, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa BT15.



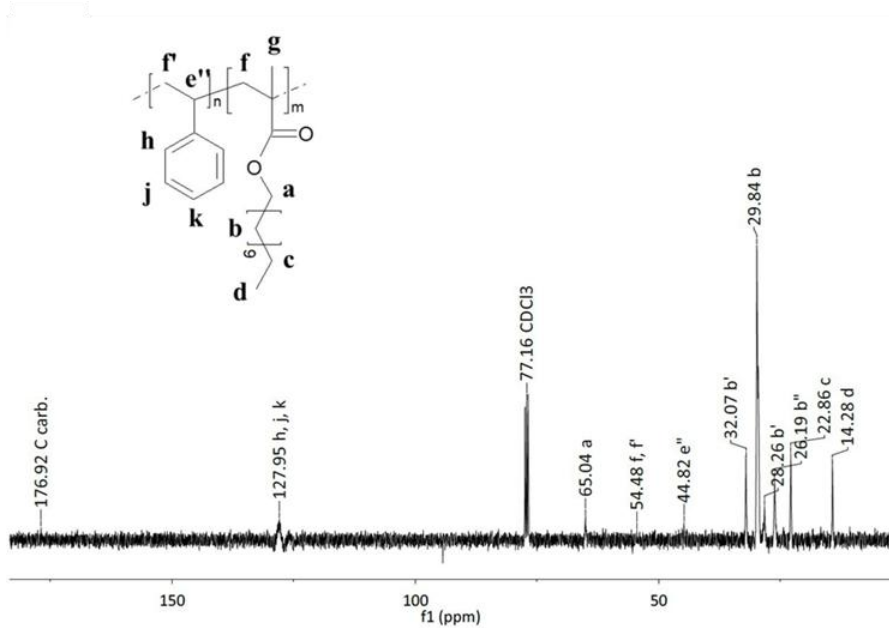
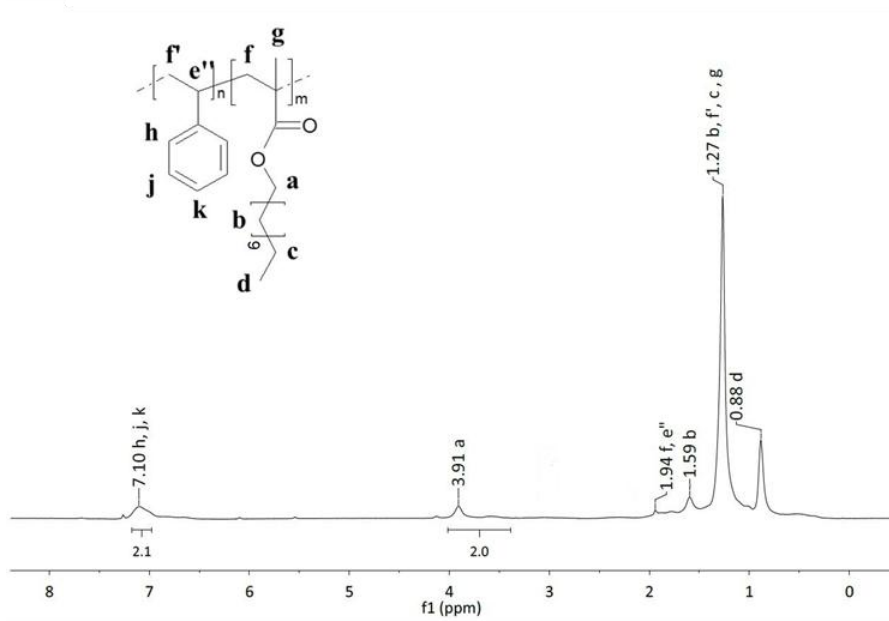
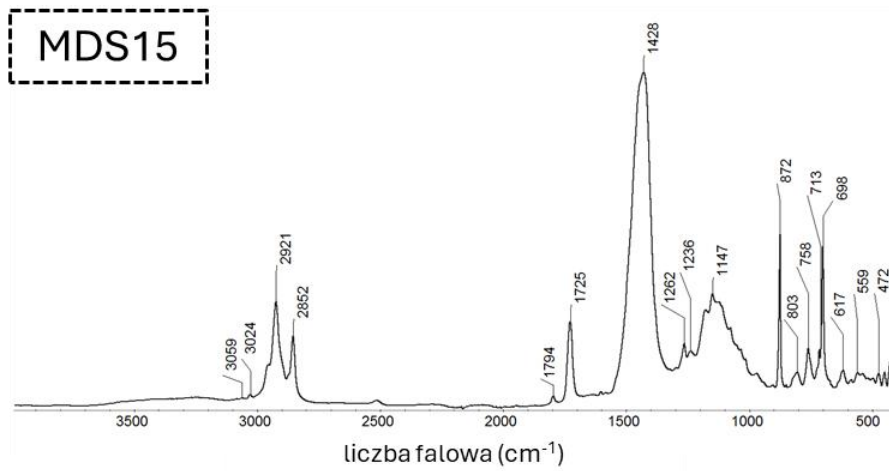
Rysunek 50. Widma FTIR, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) i $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa Co1.



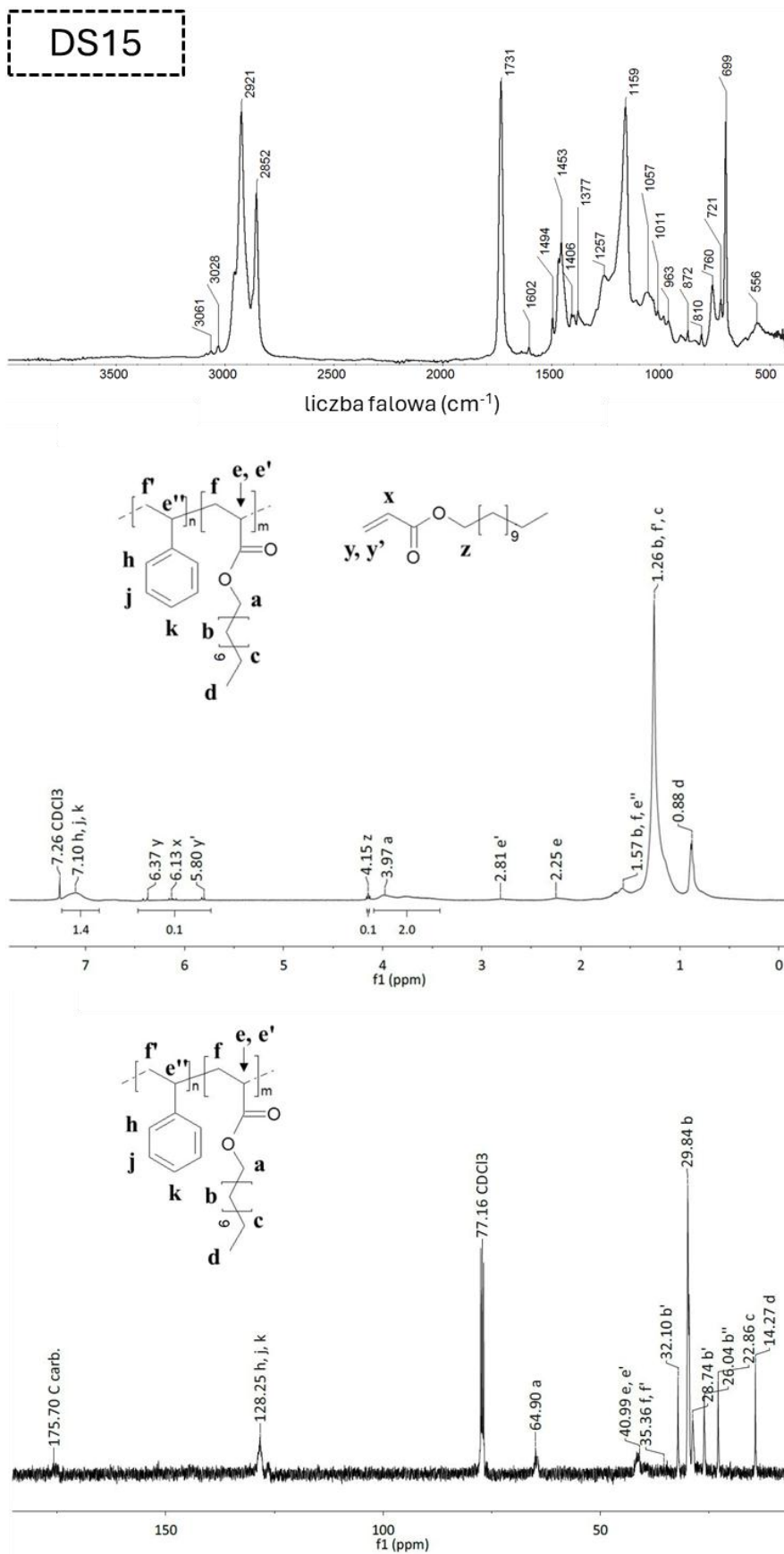
Rysunek 51. Widma FTIR, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) i ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa BS10.



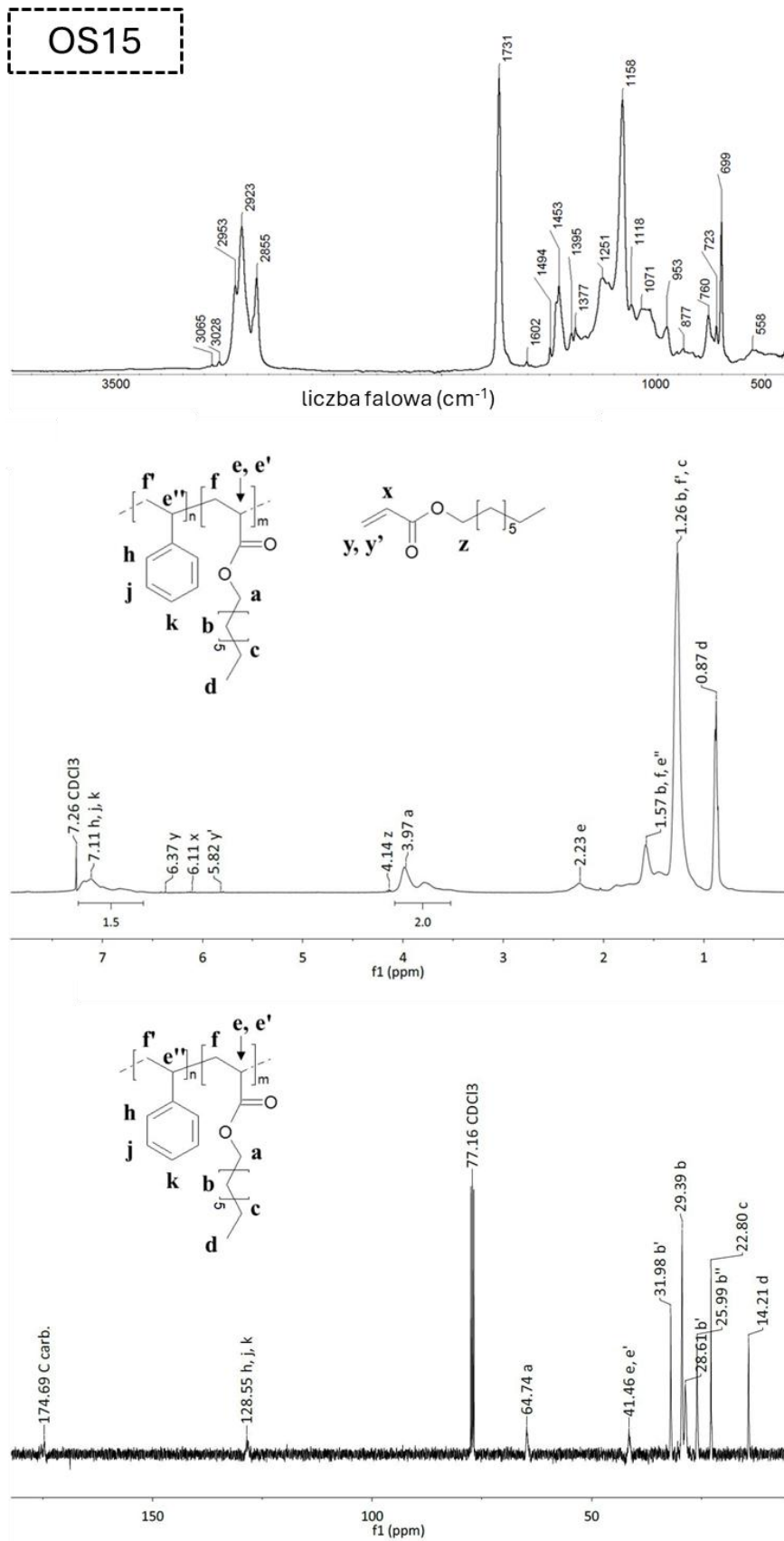
Rysunek 52. Widma FTIR, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa MBS15.



Rysunek 53. Widma FTIR, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) i ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa MDS15.



Rysunek 54. Widma FTIR, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) i ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa DS15.



Rysunek 55. Widma FTIR, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) i ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) zsyntezowanego spoiwa OS15.

Podsumowując, analiza widm ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR jednoznacznie potwierdza obecność charakterystycznych ugrupowań chemicznych w badanych polimerach. Obecność pasma karbonylowego w FTIR, sygnałów aromatycznych w widmach NMR oraz przesunięć odpowiadających grupom estrowym i bocznym łańcuchom alkilowym wskazuje, że proces polimeryzacji przebiegł prawidłowo i uzyskane produkty posiadają oczekiwaną strukturę chemiczną.

4.3.3.2. Analiza próbek metodą chromatografii żelowej (GPC), wyznaczenie temperatury zeszklenia polimerów przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i wyniki badań potencjału zeta i wielkości cząstek

W **Tabeli 10.** zestawiono właściwości fizykochemiczne spoiw polimerowych wykorzystanych do przygotowania zawiesin zawierających BST. Zawartość węgla we wszystkich próbkach jest zbliżona i mieści się w zakresie 27-30%_{wag.}, co wskazuje na porównywalną zawartość składników organicznych w poszczególnych polimerach.

Tabela 10. Zestawienie właściwości fizykochemicznych zsyntezowanych spoiw.

nazwa	C (% _{wag.})	M _w (g/mol)	pH	potencjał zeta (mV)	średnia wielkość cząstek (nm)	T _g (°C)
B0	28,9	290 000	3,1	-56,1	98	-46
BS10	29,4	690 000	3,5	-54,9	99	-37
BS15	29,1	510 000	3,4	-61,0	99	-24
BT15	28,7	670 000	5,6	-47,0	98	-23
Co1	27,9	390 000	2,6	-43,9	92	-33; 2
MBS15	29,5	660 000	3,5	-58,7	97	40
OS15	28,7	320 000	3,6	-65,2	112	-50
DS15	29,6	200 000	3,6	-69,2	116	-56
MDS15	27,2	180 000	3,5	-65,3	117	-39

Wartości masy cząsteczkowej (M_w) różnią się istotnie pomiędzy badanymi spoiwami – najwyższą wartość uzyskano dla BS10 (690 000 g/mol), natomiast najniższą dla MDS15 (180 000 g/mol). Zróżnicowanie to może mieć istotny wpływ na właściwości mechaniczne i zdolność do stabilizacji cząstek BST w zawiesinach.

Zmierzone wartości pH zawiesin mieszczą się głównie w zakresie 3,1-3,6, z wyjątkiem spoiwa BT15 (pH = 5,6) oraz Co1 (pH = 2,6). Oznacza to, że większość układów ma lekko kwaśny charakter, sprzyjający obecności ładunku powierzchniowego na cząstkach.

Potencjał zeta, będący wskaźnikiem stabilności koloidalnej, przyjmuje wartości ujemne w przedziale od -43,9 mV (Co1) do -69,2 mV (DS15). Najwyższą stabilnością charakteryzują się układy DS15, MDS15 oraz OS15, dla których wartości potencjału zeta są mniejsze niż -65 mV. Dyspersja uważana jest za stabilną, gdy wartość bezwzględna jej potencjału zeta jest wyższa od 30 mV. Natomiast najmniej stabilny jest układ z polimerem Co1, w którym potencjał zeta ma najniższą wartość bezwzględną. Średnie wielkości cząstek oscylują w zakresie 92-117 nm. Najmniejsze cząstki stwierdzono dla próbki Co1 (92 nm), a największe dla MDS15 (117 nm).

Analiza temperatury zeszklenia (T_g) wykazała istotne różnice pomiędzy badanymi spoiwami. Większość zsyntezowanych polimerów wykazuje wartości ujemne T_g (od -23 do -56°C), co świadczy o ich elastyczności w temperaturze pokojowej. Wyjątkiem jest spoiwo MBS15, którego T_g wynosi +40°C, co wskazuje na większą sztywność i ograniczoną ruchliwość segmentów łańcucha polimerowego. Próbka Co1 cechuje się natomiast obecnością dwóch przejść zeszklenia (-33°C oraz 2°C), co może wynikać z jej bardziej złożonej budowy chemicznej.

Podsumowując, spoiwa OS15, DS15 i MDS15 zapewniają najlepszą stabilność zawiesin BST dzięki najniższym wartościom potencjału zeta, natomiast MBS15 wyróżnia się wyraźnie wyższą temperaturą zeszklenia, co może mieć znaczenie w kontekście późniejszych właściwości mechanicznych kompozytów.

4.3.4. Charakterystyka polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji

4.3.4.1. Wyznaczenie skurczliwości badanych układów i wyznaczenie temperatury zeszklenia polimerów przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

W **Tabeli 11.** zestawiono wybrane właściwości polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji. Analiza wyników wskazuje, że polimery akrylanowe takie jak CEA i HEA

charakteryzują się stosunkowo wysoką skurczliwością (odpowiednio 13,6% i 13,1%) przy jednocześnie niskich temperaturach zeszklenia (7,3°C dla CEA oraz 2,0°C dla HEA). Oznacza to, że materiały te po utwardzeniu są elastyczne, jednak ich wysoka skurczliwość może ograniczać zastosowania w formowaniu kompozytów.

Tabela 11. Wybrane właściwości polimerów otrzymanych metodą fotopolimeryzacji.

polimer	skurczliwość [%]	T _g [°C]
CEA	13,6	7,3
HEA	13,1	2,0
HDDA	14,4	45,5
100Cox	8,8	23,7
95Cox-5EHGE	2,2	9,1
90Cox-10EHGE	2,6	5,1
85Cox-15EHGE	3,0	-18,2

Najwyższą skurczliwością cechuje się polimer HDDA (14,4%), przy jednocześnie znacznie wyższej temperaturze zeszklenia (45,5°C), co wskazuje na jego sztywniejszy i bardziej usieciowany charakter. Może to być korzystne w kontekście poprawy właściwości mechanicznych, jednak wysoki skurcz stanowi istotną wadę w zastosowaniach wymagających wymiarowej stabilności materiału.

Z kolei kopolimery na bazie oksyetanów (Cox) wykazują zdecydowanie mniejszą skurczliwość, co stanowi ich istotną przewagę technologiczną. Dla polimeru 100Cox skurczliwość wynosi 8,8%, a T_g = 23,7°C, co sugeruje dobry kompromis pomiędzy stabilnością wymiarową a umiarkowaną sztywnością. Wprowadzenie modyfikatora EHGE skutkuje dalszym znaczącym obniżeniem skurczliwości, do wartości rzędu 2-3% dla układów 95Cox-5EHGE, 90Cox-10EHGE i 85Cox-15EHGE. Układy o większym udziale EHGE nie uległy sieciowaniu, w związku z czym zostały wykluczone z dalszych badań.

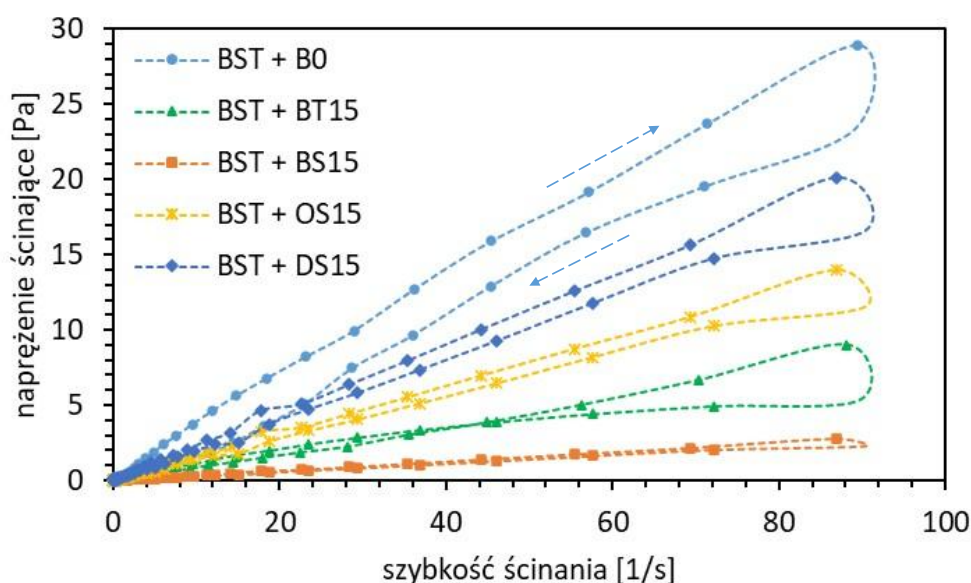
Jednocześnie wzrost zawartości EHGE w kopolimerze prowadzi do systematycznego obniżenia temperatury zeszklenia: od 9,1°C (95Cox-5EHGE), przez 5,1°C (90Cox-10EHGE), aż do wartości ujemnej (-18,2°C) dla 85Cox-15EHGE. Zjawisko to związane jest

z wprowadzaniem bardziej elastycznych segmentów łańcucha, które ograniczają sztywność materiału. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że modyfikacja kopolimerów Cox poprzez wprowadzenie EHGE pozwala na istotną redukcję skurczliwości, przy równoczesnym obniżeniu T_g i uzyskaniu bardziej elastycznych materiałów. W zależności od wymaganych właściwości końcowych – sztywności, elastyczności lub stabilności wymiarowej – możliwe jest odpowiednie dobranie proporcji monomerów w procesie polimeryzacji.

4.3.5. Charakterystyka dyspersji przeznaczonych do formowania kompozytów

4.3.5.1. Wyniki badań właściwości reologicznych zawiesin przeznaczonych do formowania metodą *tape casting*

Na **Rysunku 56** przedstawiono charakterystyki reologiczne zawiesin BST z dodatkiem różnych spoiw polimerowych. Analizując zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania można stwierdzić, że rodzaj zastosowanego spoiwa ma istotny wpływ na właściwości reologiczne badanych układów.



Rysunek 56. Właściwości reologiczne zawiesin przeznaczonych do formowania metodą *tape casting*.

Zawiesina BST z dodatkiem polimeru B0 charakteryzuje się najwyższymi wartościami naprężenia ścinającego, co wskazuje na jej dużą lepkość. Wynika to z faktu, że B0 (polimer o prostej strukturze alkilowej) nie zawiera dodatkowych grup bocznych mogących poprawiać kompatybilność i rozpraszanie cząstek BST, a tym samym sprzyja silnym oddziaływaniom międzycząsteczkowym prowadzącym do aglomeracji. Ponadto, widoczna pętla histerozy

wskazuje na właściwości tiksotropowe wszystkich zawiesin, z wyjątkiem próbki zawierającej spoiwo DS15. W przypadku spoiw zawierających boczne grupy aromatyczne lub objętościowe ugrupowania (np. BS15, BT15) obserwuje się wyraźne obniżenie naprężenia ścinającego w całym zakresie badanych szybkości ścinania. Dodatkowe grupy fenyłowe lub tert-butyłowe ograniczają możliwość ścisłego upakowania łańcuchów polimerowych i redukują siły kohezji pomiędzy cząstkami BST, prowadząc do obniżenia lepkości zawiesin. Spoiwo OS15, zawierające dłuższy łańcuch alkilowy, wykazuje pośrednie właściwości – naprężenie ścinające osiąga wartości niższe niż dla B0, ale wyższe niż dla BS15. Zwiększona elastyczność i hydrofobowość długiego łańcucha alkilowego mogą sprzyjać stabilizacji układu poprzez tworzenie przestrzennych barier pomiędzy cząstkami BST, jednak efekt ten nie jest tak silny jak w przypadku obecności grup aromatycznych. Najkorzystniejsze właściwości reologiczne uzyskano dla próbki BST + DS15. Zawiesina ta cechuje się wyraźnie obniżonym naprężeniem ścinającym w całym zakresie szybkości ścinania, co wskazuje na dobrą stabilność dyspersji i niską lepkość. Obecność długiego łańcucha alkilowego w strukturze spoiwa skutecznie ogranicza aglomerację cząstek BST i poprawia ich dystrybucję w osnowie polimerowej.

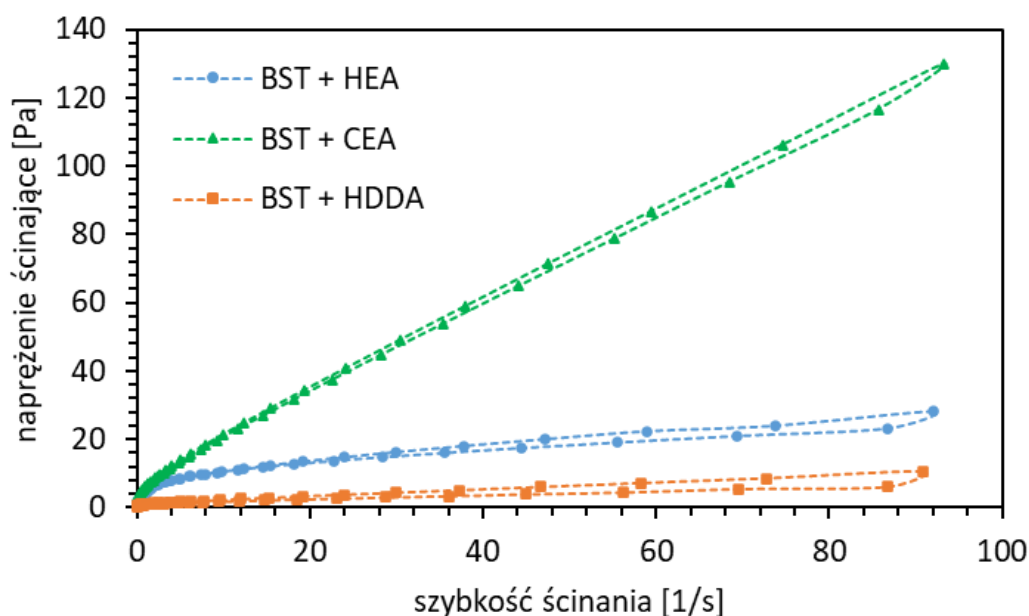
Podsumowując, charakterystyki reologiczne zawiesin BST wyraźnie zależą od struktury chemicznej zastosowanego spoiwa. Polimery zawierające grupy aromatyczne lub długie łańcuchy alkilowe sprzyjają uzyskaniu stabilnych układów o niskiej lepkości. Z kolei proste polimery alkilowe, takie jak B0, prowadzą do powstawania zawiesin o wysokiej lepkości i dużej tendencji do aglomeracji cząstek.

4.3.5.2. Wyniki badań właściwości reologicznych zawiesin przeznaczonych do formowania metodą photo-tape casting

Na podstawie wyników badań reologicznych zawiesin BST z dodatkiem monomerów HEA, CEA i HDDA (**Rysunek 57**), stwierdzono, że wszystkie analizowane układy wykazują charakter nienewtonowski, przejawiający się systematycznym wzrostem naprężenia ścinającego wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Spośród analizowanych zawiesin najkorzystniejsze właściwości wykazał układ z dodatkiem monomeru CEA, dla którego zarejestrowano najwyższe wartości naprężenia ścinającego, przekraczające 120 Pa przy szybkościach ścinania powyżej 80 1/s. Wysoka lepkość i wyraźne oddziaływania strukturalne sprzyjają utrzymaniu stabilności zawiesiny, co ma kluczowe znaczenie w procesie formowania cienkich warstw. W przypadku zawiesiny z HEA wartości naprężenia ścinającego były zdecydowanie niższe (ok. 25 Pa), co wprawdzie ułatwiałoby proces odlewania folii, jednak

monomer ten cechuje się dużą podatnością na inhibicję tlenową, co może ograniczać skuteczność procesu fotopolimeryzacji i prowadzić do obniżenia jakości utwardzonych warstw.

Analiza właściwości polimerów powstałych po fotopolimeryzacji dodatkowo podkreśla przewagę monomeru CEA. Polimery z jego udziałem cechują się umiarkowaną skurczliwością (13,6%) oraz stosunkowo wysoką temperaturą zeszklenia ($T_g = 7,3^\circ\text{C}$), co zapewnia odpowiednią stabilność mechaniczną i ograniczoną podatność na deformację, przy jednoczesnym zachowaniu elastyczności folii. W przypadku HEA obserwuje się nieco mniejszą skurczliwość (13,1%), jednak znacznie niższą temperaturę zeszklenia ($T_g = 2,0^\circ\text{C}$), co przekłada się na mniejszą sztywność powstałej sieci i większą podatność na deformacje mechaniczne. Najmniej korzystnym monomerem okazał się HDDA, który mimo najniższej lepkości zawiesiny (naprężenie ścinające $<10\text{ Pa}$ przy szybkości ścinania 10 1/s) prowadzi do powstania polimeru o wysokiej temperaturze zeszklenia ($T_g = 45,5^\circ\text{C}$). Tak wysoka wartość T_g sprzyja tworzeniu sztywnej i kruchej sieci, co stoi w sprzeczności z założeniem uzyskania materiałów elastycznych.

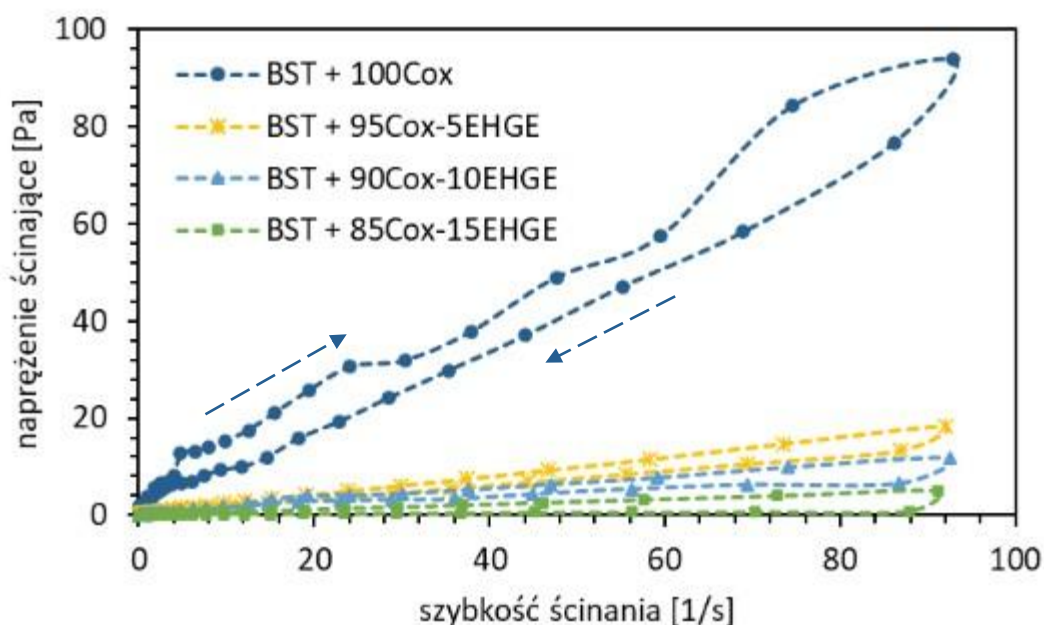


Rysunek 57. Właściwości reologiczne zawiesin przeznaczonych do formowania metodą *photo-tape casting* z wykorzystaniem rodnikowego mechanizmu fotopolimeryzacji.

Podsumowując, spośród analizowanych monomerów najkorzystniejsze właściwości zarówno na etapie formowania zawiesiny, jak i w aspekcie końcowych parametrów mechanicznych kompozytów, wykazuje mieszanina BST + CEA. Łączy ona wysoką stabilność reologiczną, sprzyjającą jednorodnemu rozlewaniu warstw, z możliwością otrzymania

polimeru o umiarkowanej skurczliwości i korzystnej równowadze pomiędzy elastycznością a wytrzymałością mechaniczną. Monomer HEA, mimo umiarkowanych właściwości reologicznych, jest ograniczony przez podatność na inhibicję tlenową, natomiast HDDA, ze względu na wysoką temperaturę zeszklenia i sztywność otrzymanej sieci, jest niekorzystny dla planowanych elastycznych kompozytów.

Na podstawie wyników badań reologicznych zawiesin przeznaczonych do formowania metodą *photo-tape casting* z wykorzystaniem kationowego mechanizmu fotopolimeryzacji (**Rysunek 58**) stwierdzono, że dodatek komonomeru EHGE do monomeru Cox znacząco obniża lepkość układów. W porównaniu do zawiesiny zawierającej wyłącznie Cox, która charakteryzowała się wysokimi wartościami naprężenia ścinającego i właściwościami tiksotropowymi, wszystkie układy z dodatkiem EHGE wykazywały znacznie niższe lepkości i były stabilne reologiczne (pętle histerezy są niewielkie). Różnice pomiędzy zawiesinami zawierającymi 5, 10 i 15%_{wag.} EHGE były stosunkowo nieznaczne, co wskazuje, że sam fakt wprowadzenia tego komonomeru ma kluczowe znaczenie dla poprawy właściwości reologicznych i ułatwia proces formowania cienkich warstw.



Rysunek 58. Właściwości reologiczne zawiesin przeznaczonych do formowania metodą *photo-tape casting* z wykorzystaniem kationowego mechanizmu fotopolimeryzacji.

W efekcie połączenie korzystnych właściwości reologicznych zawiesiny z dodatkiem EHGE oraz niskiej skurczliwości i wysokiej elastyczności otrzymanych kompozytów sprawia, że układ 85Cox-15EHGE został wybrany jako najbardziej obiecujący do dalszych badań

i zastosowań w technologii *photo-tape casting*. Decyzja o wyborze układu 85Cox-15EHGE została poparta analizą właściwości polimerów po fotoutwardzeniu. Dane dotyczące skurczliwości i temperatury zeszklenia pokazują, że dodatek EHGE istotnie ogranicza skurczliwość, która dla czystego Cox wynosiła 8,8%, a dla układu 85Cox-15EHGE spadła do zaledwie 3,0%. Równocześnie obserwuje się obniżenie wartości T_g z 23,7°C (100Cox) do -18,2°C (85Cox-15EHGE), co wskazuje na powstanie sieci o znacznie większej elastyczności.

4.3.5.3. Wyniki badań głębokości sieciowania fotoutwardzalnych dyspersji

Dla wybranych na podstawie wcześniejszych badań układów (BST + CEA i BST + 85Cox-15EHGE) wykonano pomiary głębokości sieciowania w celu doboru odpowiedniego czasu naświetlania. Wyniki tych badań przedstawiono w **Tabeli 12**. Uzyskane wyniki wskazują, że zawiesina z dodatkiem CEA charakteryzuje się bardzo szybką kinetyką fotopolimeryzacji – już po 60 s głębokość sieciowania osiąga wartość 0,25 mm i w kolejnych etapach wzrasta jedynie nieznacznie, stabilizując się na poziomie ok. 0,29 mm po 360 s. Oznacza to, że dla tego układu proces sieciowania zachodzi efektywnie już w początkowej fazie naświetlania, a dalsze wydłużanie czasu ekspozycji nie wpływa znacząco na zwiększenie grubości utwardzonej warstwy.

Tabela 12. Wyniki pomiarów głębokości sieciowania wybranych zawiesin

czas naświetlania [s]	głębokość sieciowania [mm]	
	BST + CEA	BST + 85Cox-15EHGE
60	0,25	0
90	0,26	0
180	0,28	0,11
270	0,28	0,18
360	0,29	0,27

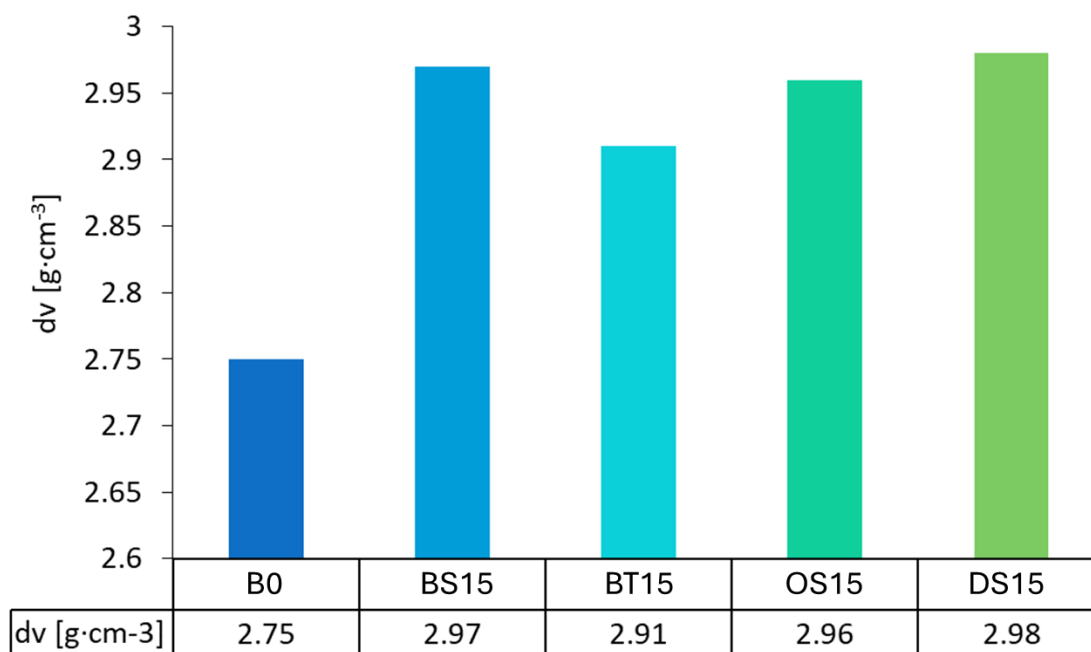
W przypadku zawiesiny BST z 85Cox-15EHGE obserwuje się wyraźnie wolniejsze narastanie głębokości sieciowania. Po 60 i 90 s nie stwierdzono utwardzenia materiału,

a pierwsze efekty sieciowania pojawiają się dopiero po 180 s (0,11 mm). Wraz ze wzrostem czasu naświetlania grubość utwardzonej warstwy stopniowo rośnie, osiągając 0,27 mm po 360 s, co jest porównywalne do wartości uzyskanych dla układu z CEA. Wskazuje to, że przy odpowiednio dłuższej ekspozycji oba układy umożliwiają uzyskanie dobrze usieciowanych warstw, jednak proces w przypadku 85Cox-15EHGE przebiega wolniej, co należy uwzględnić przy doborze parametrów technologicznych.

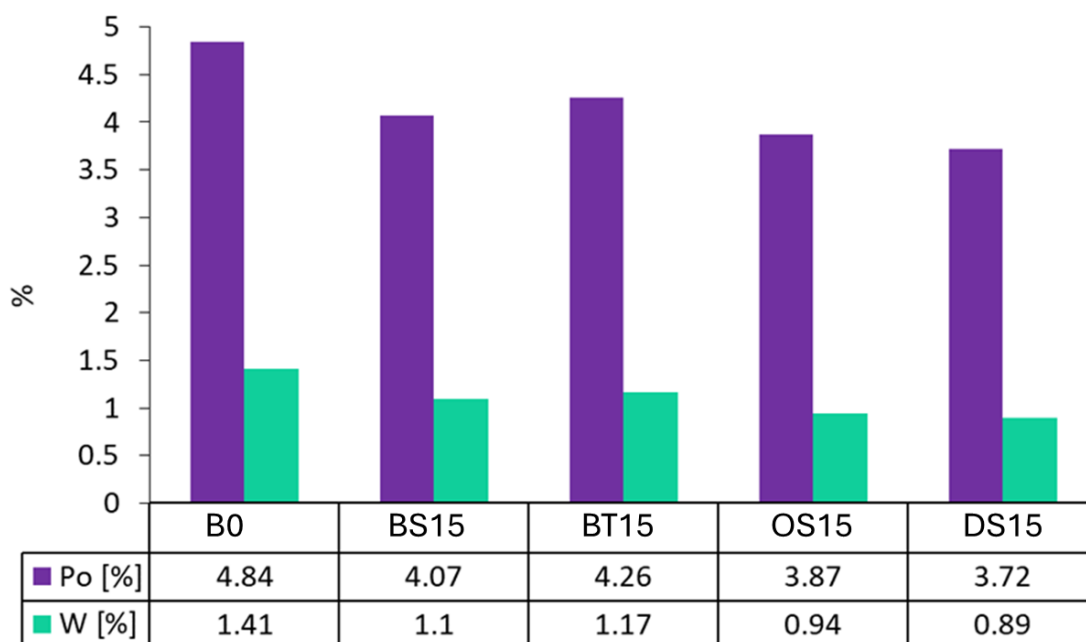
4.3.6. Charakterystyka materiałów kompozytowych otrzymanych metodami *tape casting* i *photo-tape casting*.

4.3.6.1. Wyniki badań gęstości i porowatości otwartej

Wyniki badań gęstości i porowatości otwartej kompozytów wytworzonych metodą *tape casting* przedstawiono na **Rysunku 59 i 60**.



Rysunek 59. Wyniki pomiarów gęstości pozornej (d_v) kompozytów otrzymanych metodą *tape casting*.

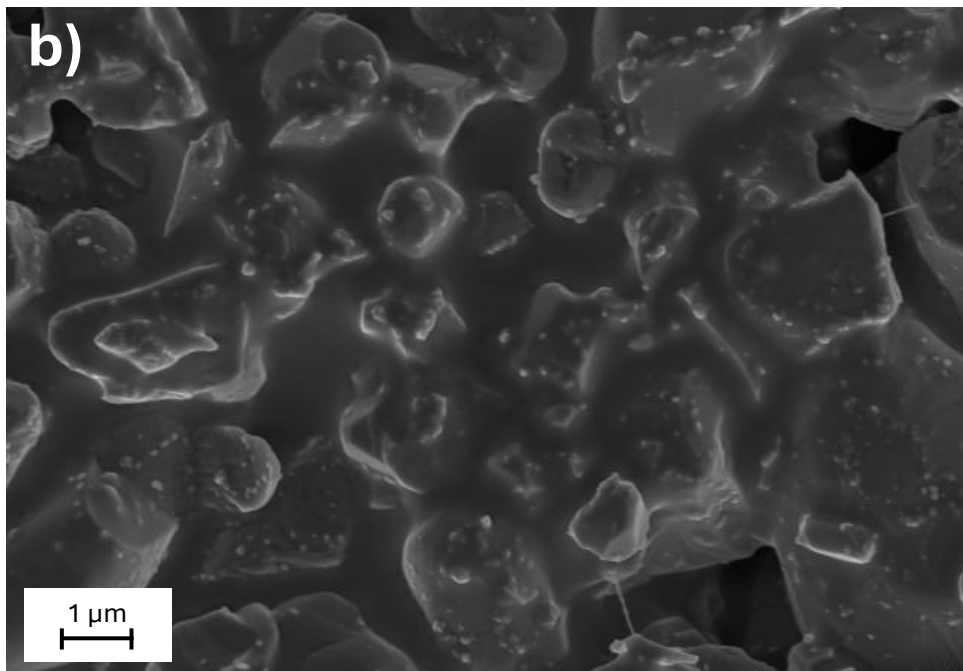
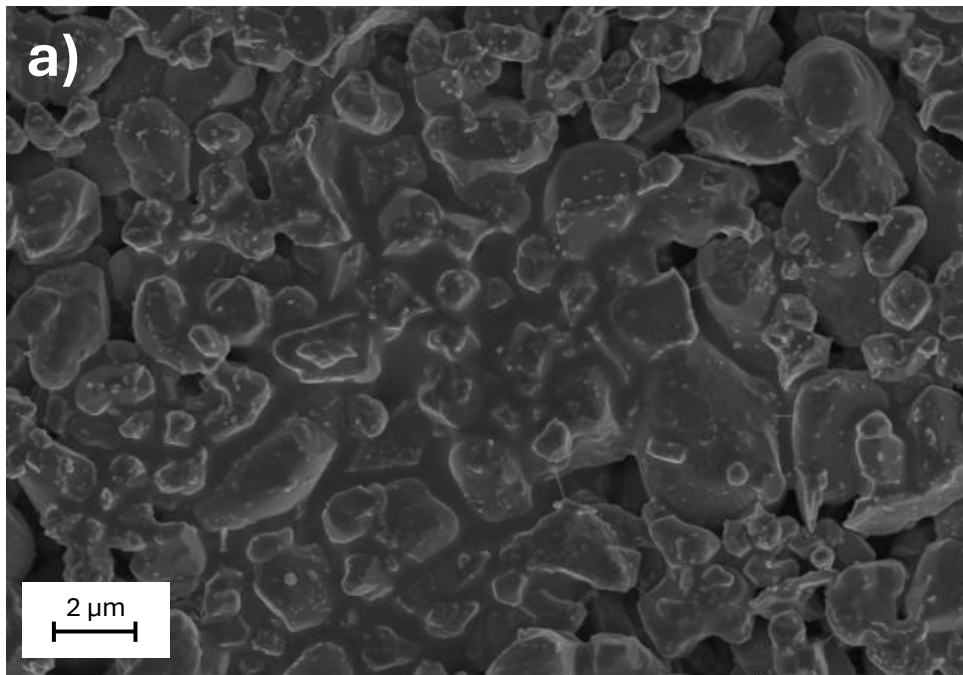


Rysunek 60. Wyniki pomiarów porowatości otwartej (Po) i nasiąkliwości wodnej (W) kompozytów otrzymanych metodą *tape casting*.

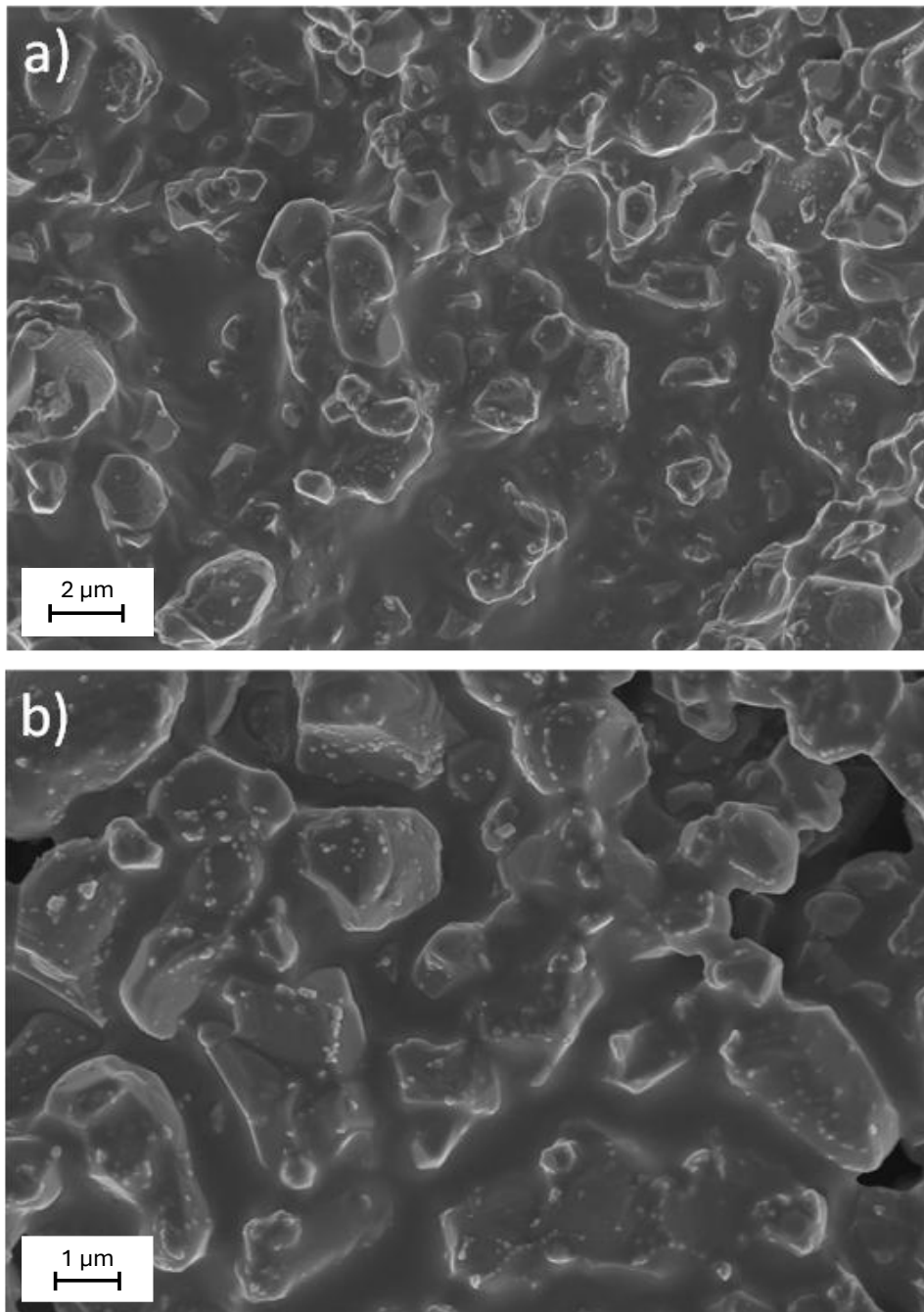
Badania wykazały, że dodatek pierścieni aromatycznych lub grup tert-butyłowych do spoiwa polimerowego pozwolił uzyskać kompozyty o niższych wartościach nasiąkliwości i porowatości otwartej. Zaobserwowano również, że im dłuższy łańcuch węglowodorowy akrylanu, tym niższe wartości porowatości otwartej i nasiąkliwości.

4.3.6.2. Analiza mikrostruktury

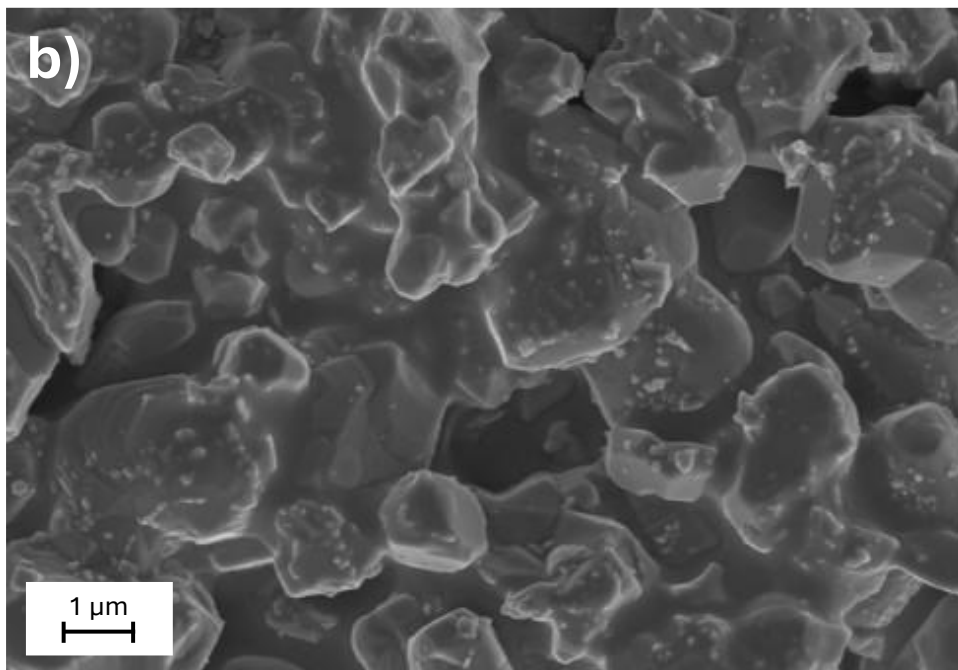
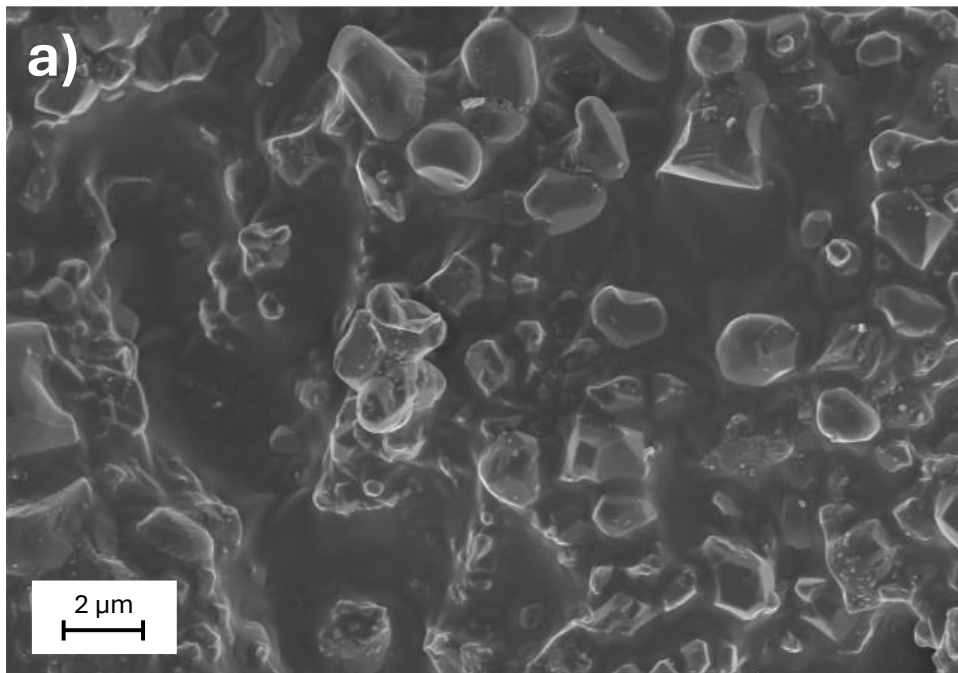
Na **Rysunkach 61-64** przedstawiono zdjęcia SEM kompozytów wytworzonych metodami *tape casting* i *photo-tape casting*. Obserwuje się, że spoiwa polimerowe BS15 i BT15 dobrze otaczają cząstki BST o nieregularnym kształcie. W przypadku spoiwa BS0 widoczne są pory i nieciągłości osnowy polimerowej mogące świadczyć o gorszej zwilżalności proszku przez to spoiwo. Na zdjęciach SEM kompozytu BST+CEA widoczne są pęknięcia pomiędzy fazami ceramiczną i polimerową, które prawdopodobnie są efektem skurczu polimeryzacyjnego występującego podczas fotopolimeryzacji próbek.



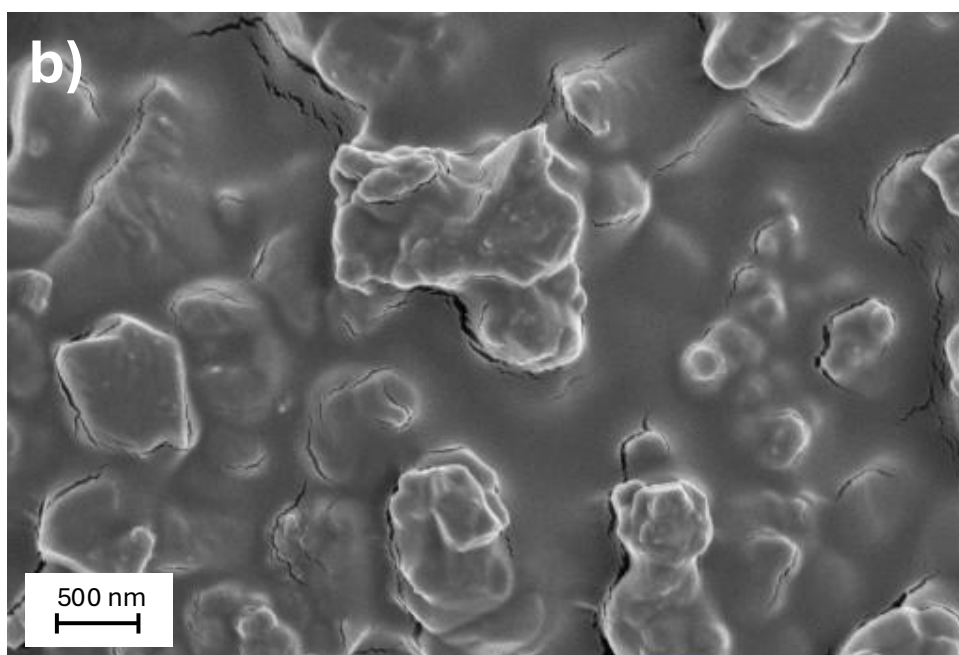
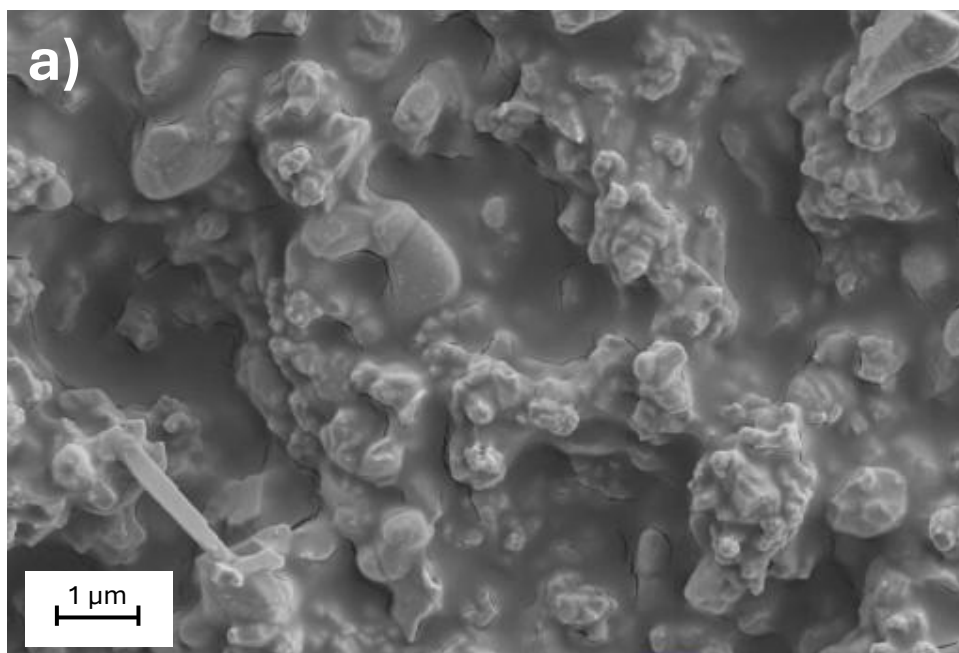
Rysunek 61. Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST+B0.



Rysunek 62. Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST+BS15.



Rysunek 63. Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST+BT15.



Rysunek 64. Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST+CEA.

4.3.6.3. Analiza właściwości dielektrycznych

Na podstawie przeprowadzonych badań dielektrycznych można stwierdzić, że charakter odpowiedzi badanych kompozytów BST/polimer w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur jest ściśle związany zarówno z obecnością fazy ceramicznej, jak i właściwościami osnowy polimerowej. Analiza wyników wskazuje na zróżnicowany przebieg zależności części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej dla kompozytów o różnych osnowach polimerowych.

Dla kompozytu B0 (**Rysunek 65**) obserwuje się wyraźne maksima w przebiegu ϵ'' w funkcji częstotliwości, których położenie zmienia się wraz z temperaturą. Jest to charakterystyczny sygnał obecności relaksacji dielektrycznej związanej z segmentową ruchliwością łańcuchów polimerowych. W wyższych temperaturach maksimum pojawia się w zakresie wyższych częstotliwości, natomiast wraz ze spadkiem temperatury przesuwa się w kierunku niskoczęstotliwościowym, co jest typowym zachowaniem procesów relaksacyjnych sterowanych termicznie. Analiza przebiegu ϵ' w funkcji temperatury wskazuje na występowanie maksymalnej polaryzowalności w pobliżu temperatury przejścia szklatego osnowy, co dowodzi silnej zależności dielektrycznych własności kompozytu od dynamiki segmentowej polimeru. Obecność BST dodatkowo wzmacnia tę odpowiedź poprzez generowanie polaryzacji międzyfazowej (tzw. efektu Maxwella-Wagnera-Sillarsa), co jest szczególnie wyraźne w zakresie niskich częstotliwości.

W przypadku kompozytu BS15 (**Rysunek 66**) przebieg zależności ϵ'' od częstotliwości wskazuje na znacznie mniejszą intensywność relaksacji. Dodatek 15% styrenu powoduje usztywnienie osnowy polimerowej, zwiększając oddziaływania międzyłańcuchowe i ograniczając ruchliwość segmentów. Efektem tego jest zmniejszenie strat dielektrycznych oraz spłaszczenie charakteru krzywych, co sugeruje bardziej rozmyty, dyfuzyjny charakter procesów relaksacyjnych. Wartości ϵ' dla tego materiału są niższe niż dla kompozytu B0, co wskazuje na zredukowaną podatność polaryzacyjną układu. Zjawisko to można tłumaczyć mniejszą zdolnością dipoli segmentowych do reorganizacji w polu elektrycznym, a jednocześnie bardziej stabilnym zachowaniem kompozytu w szerokim zakresie temperatur.

Kompozyt BT15 (**Rysunek 67**) wykazuje najbardziej odmienny charakter spośród analizowanych materiałów. Przebieg ϵ'' nie ujawnia wyraźnych maksimów relaksacyjnych, a wartości strat dielektrycznych pozostają na najniższym poziomie w całym badanym zakresie częstotliwości. Wynika to z silnego ograniczenia ruchliwości segmentowej przez obecność

sztywnych bocznych grup tert-butyłowych, które dodatkowo utrudniają reorganizację łańcuchów polimerowych. W konsekwencji procesy relaksacyjne ulegają znacznemu tłumieniu, a odpowiedź dielektryczna staje się bardziej monotoniczna. Analiza ϵ' w funkcji temperatury pokazuje, że wartości części rzeczywistej przenikalności są najniższe spośród wszystkich kompozytów, co potwierdza minimalną zdolność układu do polaryzacji dipolowej.

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie szerszej interpretacji mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska. W kompozytach typu BST/polimer kluczową rolę odgrywają trzy procesy: relaksacja segmentowa α związana z przejściem szklistym polimeru, relaksacja β wynikająca z lokalnych ruchów bocznych grup funkcyjnych oraz polaryzacja międzyfazowa zachodząca na granicy faz polimer/ceramika. W przypadku kompozytu B0 wszystkie te procesy są dobrze widoczne, przy czym dominującą rolę odgrywa relaksacja α , która warunkuje przesuwanie się maksimum ϵ'' wraz ze zmianą temperatury. W kompozycie BS15 obecność styrenu ogranicza zarówno relaksację α , jak i β , prowadząc do zmniejszenia strat i obniżenia wartości ϵ' . Z kolei kompozyt BT15 niemal całkowicie tłumi relaksacje segmentowe, pozostawiając jedynie słabe ślady polaryzacji międzyfazowej przy niskich częstotliwościach.

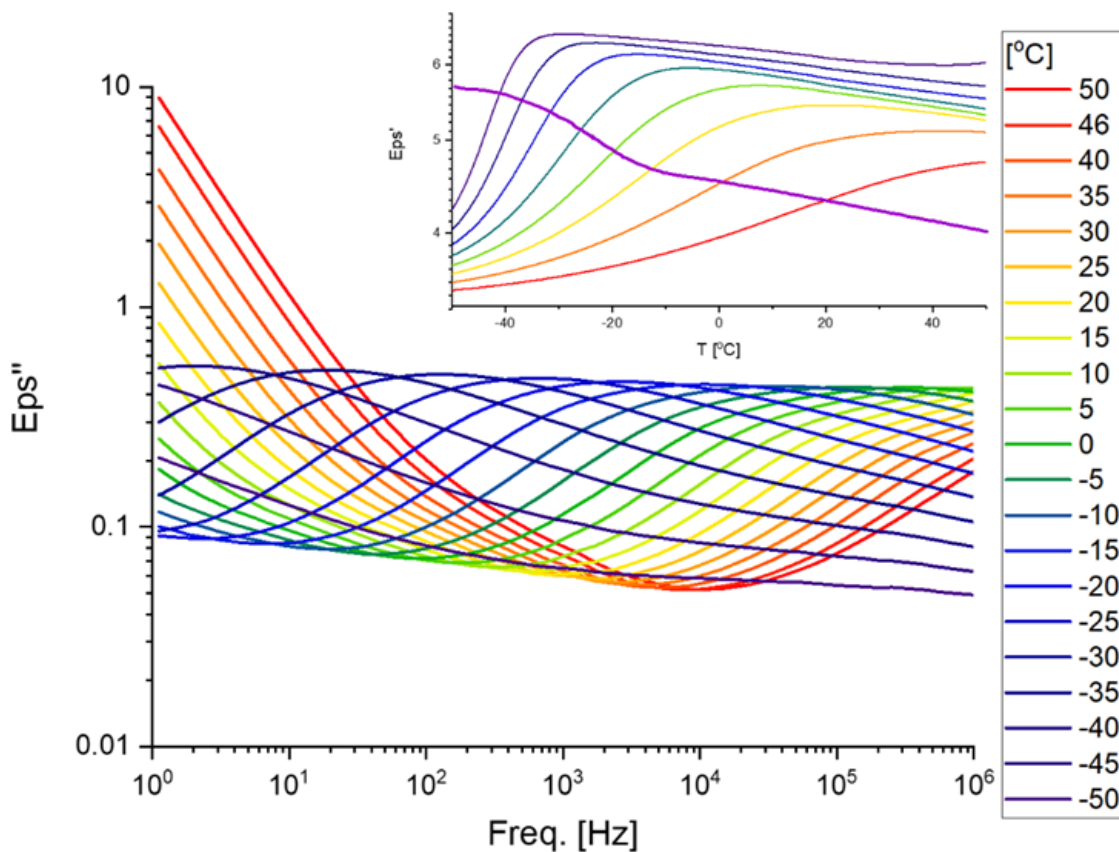
Porównując trzy badane układy można zauważyć, że wraz ze wzrostem usztywnienia osnowy polimerowej następuje systematyczna redukcja zarówno części rzeczywistej, jak i urojonej przenikalności elektrycznej. Kompozyt B0 cechuje się największą polaryzowalnością, lecz jednocześnie najwyższymi stratami dielektrycznymi. BS15 stanowi kompromis, zapewniając umiarkowane wartości ϵ' i zredukowane straty, natomiast BT15 dostarcza najbardziej stabilnej odpowiedzi dielektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur kosztem najniższej polaryzowalności.

Zachowanie opisanych kompozytów znajduje liczne analogie w literaturze. Siddabattuni i in. wykazali, że kompozyty polimer-nanocząstki charakteryzują się rosnącą wartością ϵ' , ale przy dużych udziałach wypełniacza również znaczącymi stratami związanymi z polaryzacją międzyfazową [154]. W pracy Dang i in. omówiono szeroko mechanizmy sterowania odpowiedzią dielektryczną poprzez modyfikację osnowy polimerowej oraz interfejsów, podkreślając rolę relaksacji segmentowych [155].

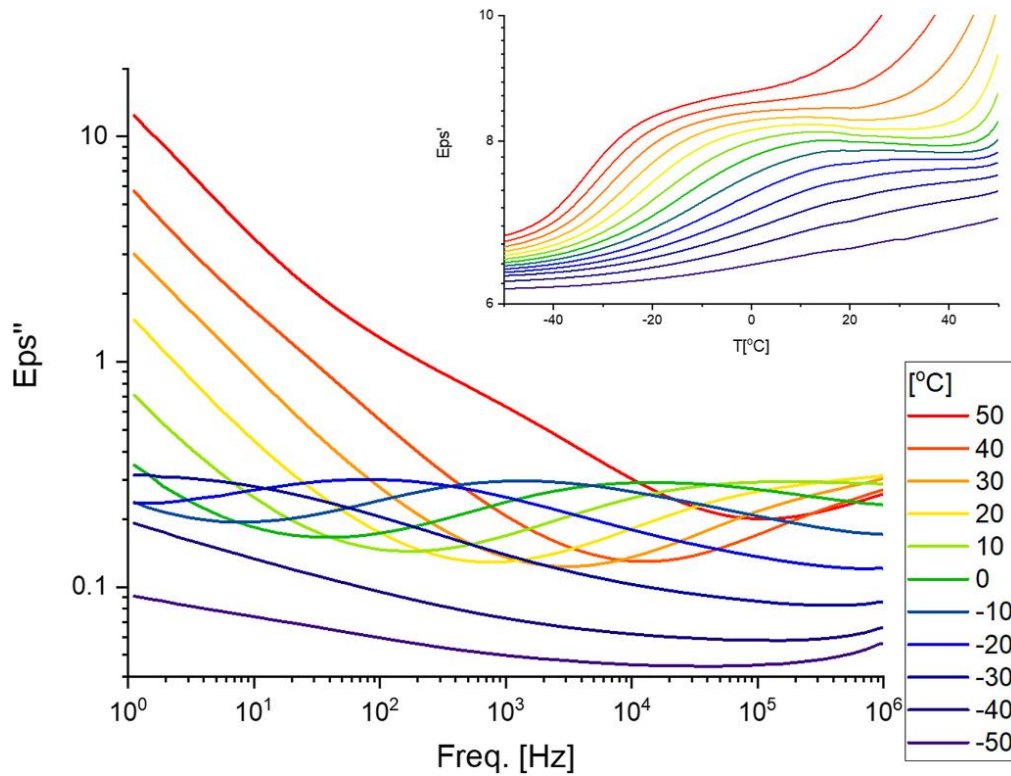
Podobne zjawiska obserwowano w układach PMMA/CCTO, gdzie zwiększanie zawartości ceramicznego wypełniacza prowadziło do wzrostu ϵ' , ale równocześnie do silniejszych efektów polaryzacji międzyfazowej w niskich częstotliwościach [156]. W przypadku PVDF/CCTO

osiągano wartości ϵ' nawet rzędu 95 przy 100 Hz, jednak kosztem zwiększonych strat w zakresie niskich częstotliwości [157]. W pracach nad kompozytami PVDF z BST również wykazano, że struktura polimeru bazowego determinuje stopień ujawnienia się relaksacji α i β , a w konsekwencji wpływa na poziom strat dielektrycznych oraz stabilność ϵ' w szerokim zakresie temperatur [158].

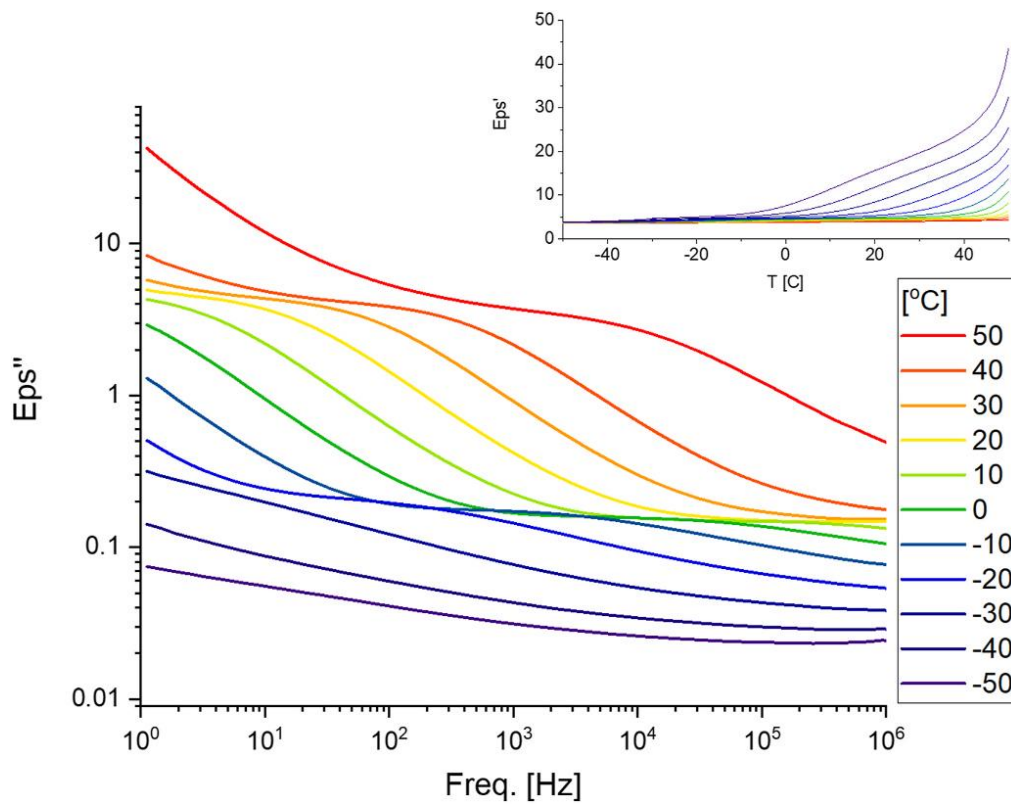
Wnioski płynące z niniejszej analizy są zatem w pełni spójne z literaturą, potwierdzając, że modyfikacja składu chemicznego osnowy polimerowej jest skutecznym sposobem optymalizacji właściwości dielektrycznych kompozytów. W praktyce oznacza to możliwość dostosowania materiałów do różnych zastosowań: B0 jako materiał o wysokiej polaryzowalności, BS15 jako kompromis między polaryzowalnością a stratami, a BT15 jako stabilny dielektryk do zastosowań wysokoczęstotliwościowych i wymagających niskich strat.



Rysunek 65. Zależność części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej od częstotliwości i temperatury dla kompozytu BST+B0.



Rysunek 66. Zależność części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej od częstotliwości i temperatury dla kompozytu BST+BS15.



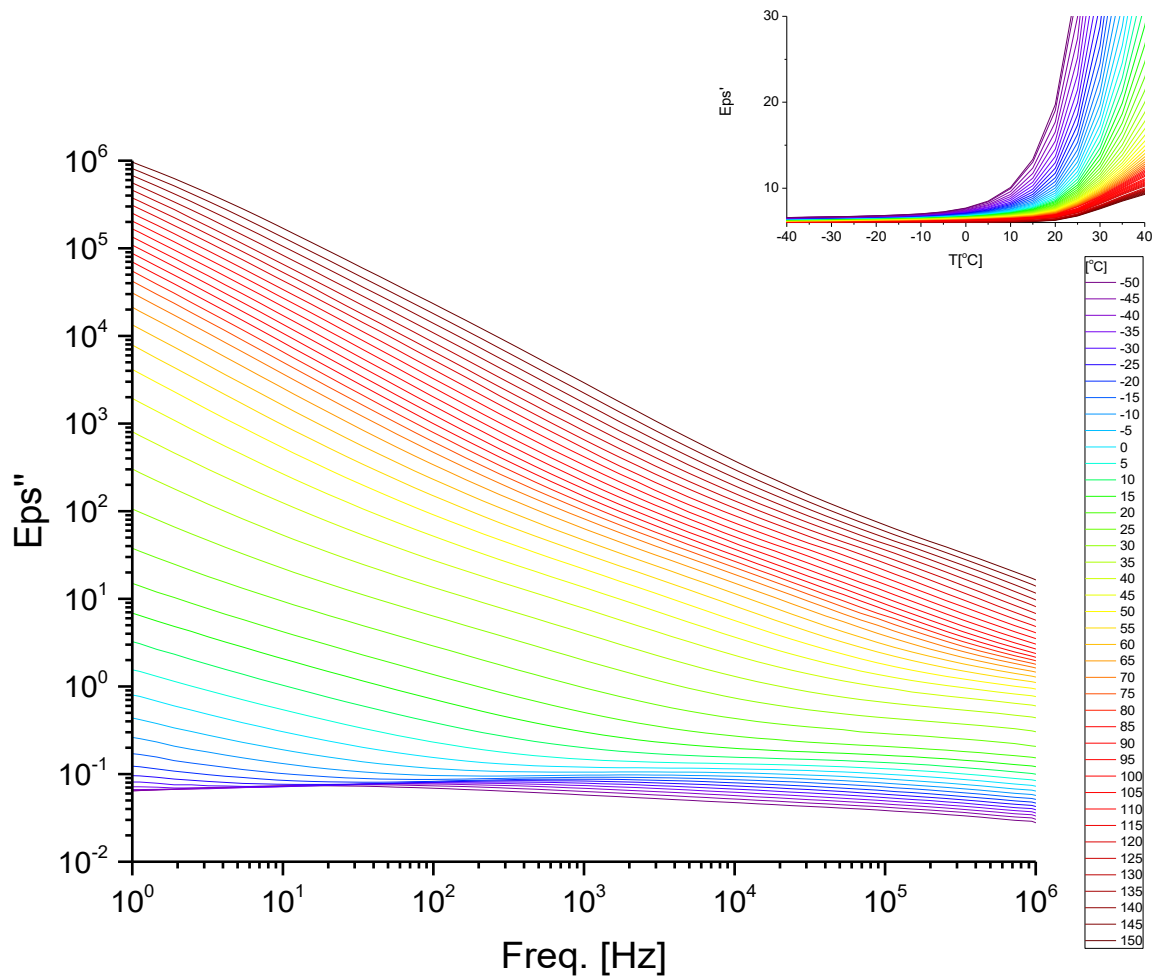
Rysunek 67. Zależność części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej od częstotliwości i temperatury dla kompozytu BST+BT15.

W przypadku kompozytu BST+CEA, otrzymywanego metodą fotopolimeryzacji, obserwuje się istotnie odmienny charakter odpowiedzi dielektrycznej niż dla materiałów wytwarzanych metodą *tape casting*. Krzywe strat dielektrycznych ϵ'' wykazują monotoniczny przebieg w funkcji częstotliwości w całym badanym zakresie temperatur, bez wyraźnych maksimów relaksacyjnych. Wskazuje to na znaczne stłumienie klasycznych procesów segmentowej relaksacji polimerowej, co jest konsekwencją sieciowania osnowy podczas fotopolimeryzacji. CEA, jako monomer akrylanowy zdolny do tworzenia struktur usieciowanych, ogranicza ruchliwość łańcuchów polimerowych w znacznie większym stopniu niż kopolimery liniowe (B0, BS15, BT15).

Analiza części rzeczywistej przenikalności (ϵ') pokazuje, że wartości ϵ' rosną systematycznie wraz ze wzrostem temperatury, przy czym w wysokich temperaturach ($> 60^\circ\text{C}$) dochodzi do silnego wzrostu, co może być interpretowane jako efekt aktywacji dodatkowych mechanizmów polaryzacyjnych związanych z lokalnymi ruchami bocznych grup oraz nasileniem polaryzacji międzyfazowej. Wysoka stabilność w niskich temperaturach wskazuje na skuteczne ograniczenie relaksacji α , a jednocześnie potwierdza istotny udział efektu Maxwella-Wagnera-Sillarsa jako dominującego mechanizmu w całym zakresie częstotliwości.

W porównaniu do kompozytów otrzymanych klasycznie metodą *tape casting*, BST+CEA (**Rysunek 68**) charakteryzuje się wyraźnie niższymi stratami dielektrycznymi i stabilniejszym przebiegiem ϵ' w szerokim zakresie częstotliwości. Wynika to z bardziej jednorodnego zdyspergowania ceramicznej fazy BST w usieciowanej osnowie polimerowej oraz ograniczenia ruchliwości segmentowej, co eliminuje intensywne procesy relaksacyjne widoczne w B0 i częściowo w BS15. Podobne zjawiska były opisywane m.in. w pracach dotyczących kompozytów PVDF utwardzanych światłem UV, gdzie redukcja strat dielektrycznych była bezpośrednio związana z usieciowaniem osnowy i ograniczeniem relaksacji segmentowej [155,159–162].

W kontekście praktycznym kompozyt BST+CEA łączy cechy wysokiej stabilności dielektrycznej z niską stratnością, co czyni go atrakcyjnym materiałem do zastosowań w urządzeniach pracujących w szerokim zakresie temperatur i przy wysokich częstotliwościach, takich jak kondensatory impulsowe czy elementy układów mikrofalowych. Różnice wynikające z metody otrzymywania materiału (fotopolimeryzacja vs. *tape casting*) podkreślają znaczenie wyboru metody formowania w kształtowaniu właściwości dielektrycznych kompozytów BST/polimer.



Rysunek 68. Zależność części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej od częstotliwości i temperatury dla kompozytu BST+CEA.

Porównując kompozyt BST+CEA do analogicznych układów opisanych w literaturze, można zauważyć szereg podobieństw i różnic wynikających głównie z rodzaju zastosowanej osnowy polimerowej oraz metody formowania. W przypadku kompozytów BST z żywicami epoksydowymi, szeroko badanymi ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną i dobre właściwości dielektryczne, uzyskuje się stosunkowo wysokie wartości przenikalności elektrycznej ϵ' , ale często kosztem podwyższonych strat dielektrycznych, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Efekt ten jest związany z dużą polarnością grup epoksydowych oraz możliwością tworzenia dodatkowych pułapek ładunku na granicy faz [163]. W porównaniu do systemów epoksydowych, BST+CEA charakteryzuje się niższymi stratami dielektrycznymi, co wynika z ograniczonej segmentowej ruchliwości osnowy usieciowanej fotopolimeryzacją. Kompozyty zawierające BST i PMMA (polimetakrylan metylu) prezentują natomiast relatywnie niskie wartości ϵ' , co jest konsekwencją niskiej polaryzowalności samego polimeru, jednak wyróżniają się stabilnością temperaturową i niskimi stratami. W zestawieniu z nimi,

BST+CEA osiąga wyższe wartości ϵ' , przy zachowaniu korzystnej stabilności i niskich strat dielektrycznych, co czyni go materiałem bardziej perspektywnym dla zastosowań wysokoczęstotliwościowych.

Z kolei w przypadku kompozytów BST z PVDF i jego kopolimerami, obserwuje się bardzo wysokie wartości przenikalności elektrycznej (nawet powyżej 90 w niskich częstotliwościach), wynikające z silnej polaryzacji zarówno samego PVDF, jak i efektów międzyfazowych [164]. Jednak tego typu materiały charakteryzują się również wyraźnie wyższymi stratami dielektrycznymi oraz silną zależnością odpowiedzi od temperatury i częstotliwości. W odniesieniu do nich kompozyt BST+CEA prezentuje kompromis – niższą wartość ϵ' , ale zdecydowanie lepszą stabilność i mniejsze straty dielektryczne, co podkreśla jego przydatność w aplikacjach wymagających wysokiej niezawodności.

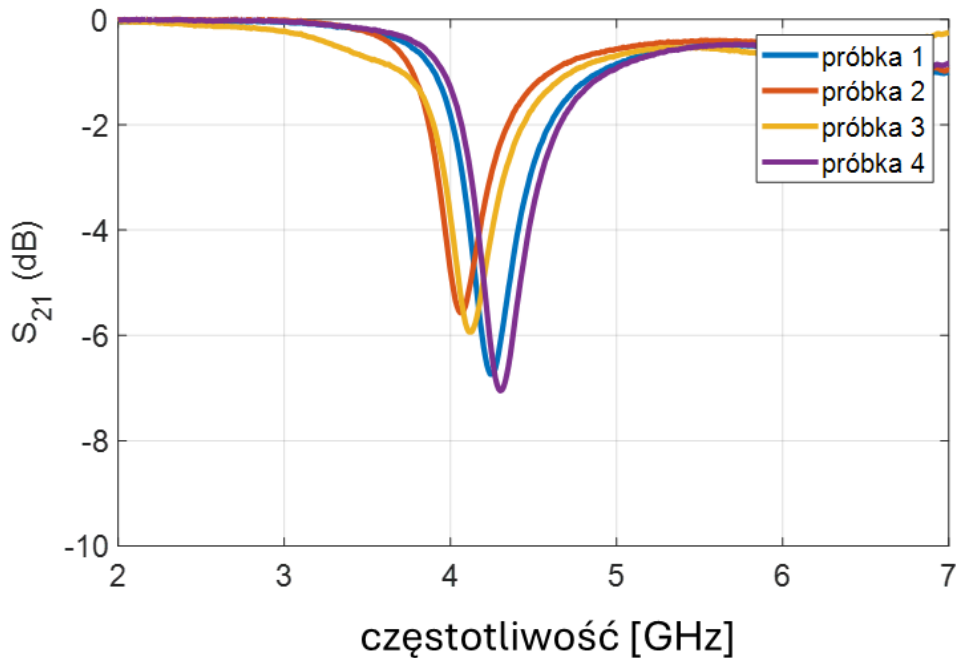
Podsumowując, w porównaniu do systemów epoksydowych, PMMA oraz PVDF, kompozyt BST+CEA wyróżnia się wyjątkowym połączeniem stabilności dielektrycznej i niskich strat dielektrycznych, przy zachowaniu umiarkowanych wartości ϵ' . Wyniki te wskazują, że fotopolimeryzacja może stanowić korzystną alternatywę technologiczną w wytwarzaniu kompozytów BST/polimer, otwierając drogę do ich zastosowania w nowoczesnej elektronice.

4.3.6.4. Pomiary rekonfiguracji kompozytów

W ramach prac przebadano kilka próbek, które różniły się rodzajem osnowy polimerowej. Na **Rysunku 69** przedstawione zostały zmierzone przebiegi współczynnika transmisji (S_{21}). Na podstawie tych wyników, a dokładniej – częstotliwości rezonansowej układu, wyznaczono wartości parametrów elektrycznych próbek (**Tabela 13**). Badane materiały charakteryzowały się dużą wartością względnej przenikalności elektrycznej (powyżej 20) i wysoką stratnością ($\text{tg}\delta$ ok. 0,1) w zakresie częstotliwości mikrofalowych.

Tabela 13. Wartości wybranych parametrów elektrycznych próbek poddanych pomiarom współczynnika transmisji.

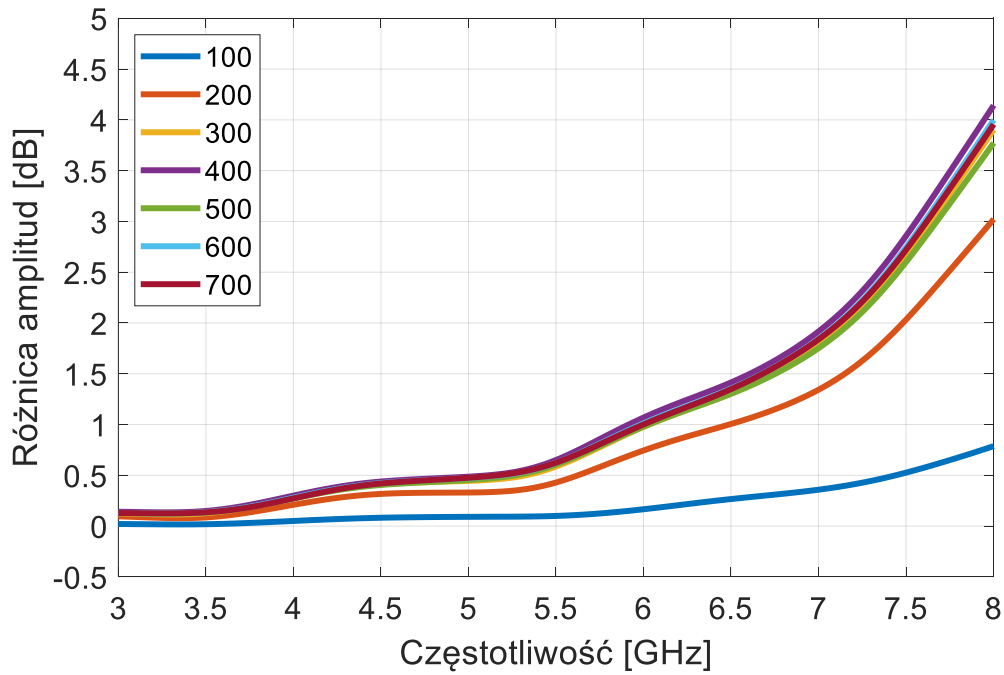
	próbka	grubość [μm]	ϵ_r'	$\text{tg}\delta$
1.	BST+BS15	110	25,5	0,093
2.	BST+BT15	134	25,9	0,095
3.	BST+85Cox-15EHGE	185	19,7	0,095
4.	BST+CEA	131	21,3	0,098



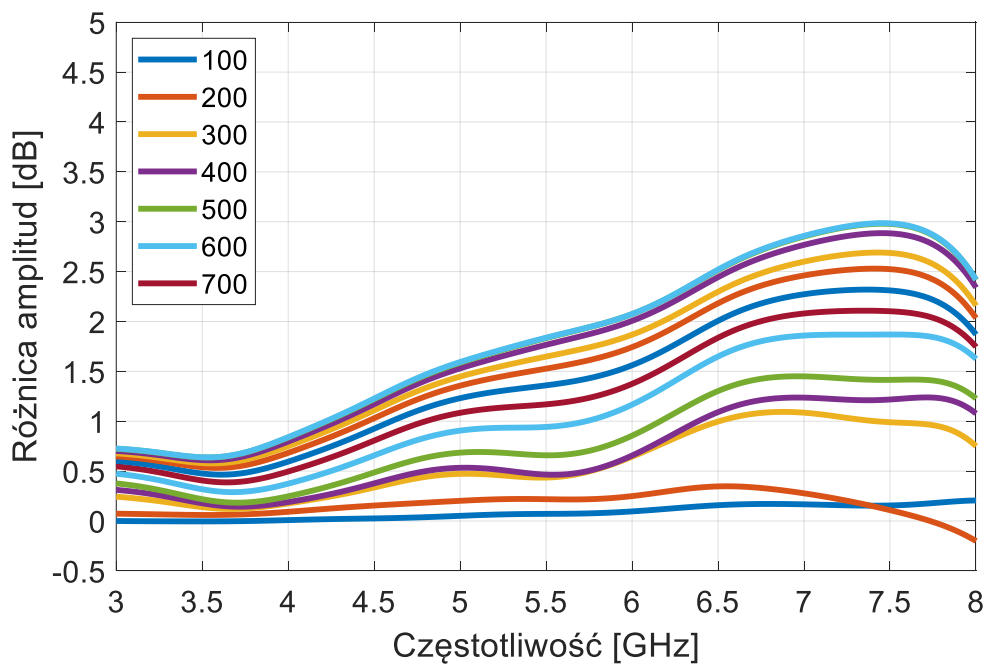
Rysunek 69. Charakterystyka częstotliwościowa współczynnika transmisji układu rezonatora CSRR z naniesionymi próbkami kompozytowymi (Tabela 13).

Dla częstotliwości 4 GHz występuje minimum współczynnika transmisji związane z właściwościami rezonansowymi struktury pomiarowej.

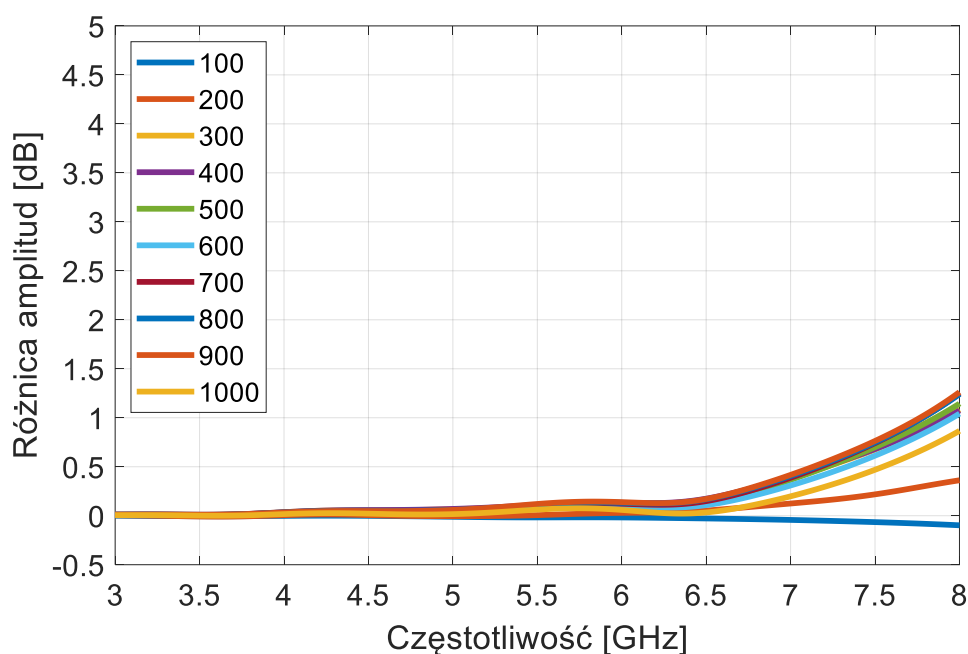
Na **Rysunkach 70-72** przedstawiono zmianę amplitudy współczynnika transmisji pod wpływem przyłożonego napięcia polaryzującego dla dwóch próbek i dwóch struktur pomiarowych. Różnicę amplitudy określono względem pomiaru dla zerowego napięcia.



Rysunek 70. Analiza rekonfiguracji folii kompozytowej BST+CEA w zależności od przyłożonego napięcia.



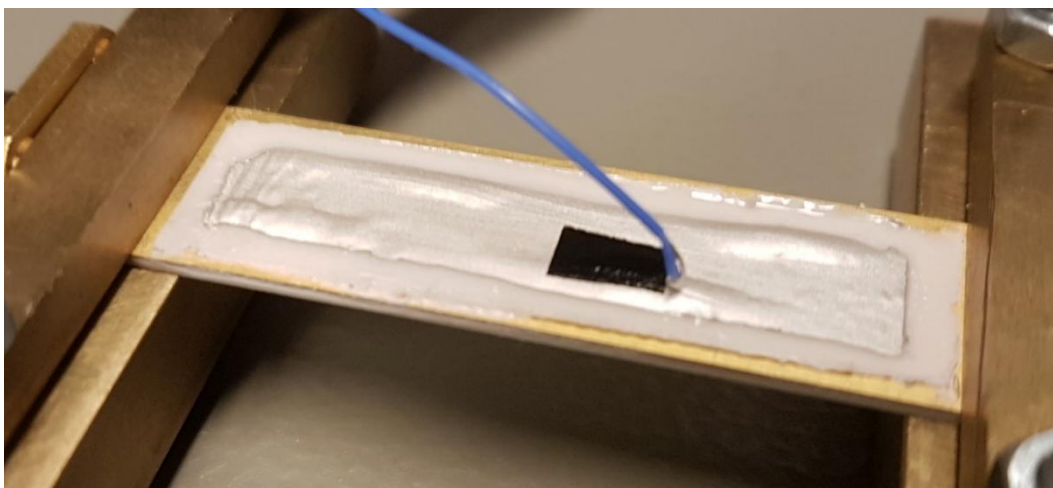
Rysunek 71. Analiza rekonfiguracji folii kompozytowej BST+85Cox-15EHGE w zależności od przyłożonego napięcia.



Rysunek 72. Analiza rekonfiguracji folii kompozytowej BST+BS15 w zależności od przyłożonego napięcia.

Przeprowadzone analizy wykazały, że wszystkie badane kompozyty wykazały zdolność do rekonfiguracji, ponieważ obserwowalna jest dla nich zmiana sygnału przy zmianie napięcia przykładanego do układu. Około 3-krotnie większe zmiany wykazały próbki otrzymane metodą *photo-tape casting* w porównaniu do próbki otrzymanej metodą *tape casting*, co sugeruje łatwiejszą polaryzację próbek otrzymanych tą metodą i ich większy potencjał aplikacyjny.

Niestety, podczas pomiarów zaobserwowano, że przy zwiększaniu napięcia polaryzującego powstają i powiększają się pęcherze powietrza w badanej próbce, co przedstawiono na **Rysunku 74**. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne, ponieważ wpływa na wynik pomiaru współczynnika transmisji, a tym samym utrudnia ocenę tego, na ile zmiany mierzonej wielkości wynikają ze zmian przenikalności kompozytu ferroelektrycznego, a na ile są one efektem powiększających się przestrzeni wypełnionych powietrzem.



Rysunek 73. Zdjęcie przedstawiające pęcherze powietrza powstające w badanej próbce po przyłożeniu napięcia polaryzującego.

4.3.7. Charakterystyka materiałów kompozytowych otrzymanych metodą FDM

4.3.7.1. Wyniki badań gęstości, współczynnika zmiany objętości i wytrzymałości na rozciąganie

Badania nad procesem przyrostowego wytwarzania kompozytów BST/PVDF-ABS metodą FDM przeprowadzono w oparciu o plan eksperymentu zgodny z metodologią Taguchiego. W pierwszym etapie wykonano serię szesnastu prób (**Tabela 14**), w których systematycznie zmieniano trzy główne parametry technologiczne: temperaturę dyszy, temperaturę podłoża oraz szybkość drukowania. Analizie poddano wpływ tych czynników na dwie kluczowe cechy wydrukowanych elementów: współczynnik zmiany objętości, określający stopień skurczu i deformacji wymiarowych, oraz gęstość względną, stanowiącą miarę zwartości i jakości struktury wewnętrznej.

Uzyskane wyniki wskazują, że wpływ poszczególnych parametrów na właściwości kompozytów nie jest równoważny. Najbardziej korzystne rezultaty, rozumiane jako niskie wartości skurczu i wysokie wartości gęstości względnej, uzyskano dla temperatur dyszy mieszczących się w przedziale 240-250°C oraz temperatur podłoża 90-100°C. Dla przykładu, w serii 1, prowadzonej przy 240°C i 100°C, przy szybkości druku 30 mm/s, współczynnik zmiany objętości wynosił jedynie 0,7%, a gęstość względna osiągnęła 96,3%. Podobnie wysokie wartości gęstości (powyżej 96%) odnotowano w próbach 2-7, co potwierdza, że w tym zakresie parametrów możliwe jest uzyskanie próbek o bardzo dobrej stabilności wymiarowej i jednorodności struktury.

Wraz ze wzrostem temperatury dyszy do 260°C i wyżej zaobserwowano stopniowy spadek jakości wytworzonych elementów. W szczególności próbki serii 13-16, drukowane w temperaturze 270°C, charakteryzowały się znacznym obniżeniem gęstości względnej, poniżej 90%, oraz zwiększonymi wartościami współczynnika zmiany objętości. Zjawisko to wynikało z nadmiernego przegrzewania osnowy polimerowej, prowadzącego do wzrostu porowatości oraz obniżenia spójności międzywarstwowej. Obniżanie temperatury podłoża do poziomu 70°C również skutkowało pogorszeniem jakości wydruków, co było szczególnie widoczne w zakresie wysokich szybkości druku, gdzie przyspieszony proces chłodzenia prowadził do niedostatecznego zespolenia kolejnych ścieżek materiału.

Zastosowanie metody Taguchiego umożliwiło przeprowadzenie analizy wpływu poszczególnych czynników oraz ich interakcji na oceniane parametry jakości. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono kombinacje warunków, które pozwalają osiągnąć kompromis pomiędzy minimalnym skurczem objętościowym a maksymalną gęstością względną. Parametry te zostały zestawione w **Tabeli 15**. Wybrane warianty reprezentują zarówno warunki zapewniające wysoką stabilność wymiarową i gęstość (serie 1 i 3), jak i konfiguracje pozwalające na ocenę wpływu obniżonej temperatury podłoża czy zwiększonej szybkości drukowania (serie 2 i 4). Takie podejście umożliwia nie tylko identyfikację optymalnych parametrów, ale także analizę granicznych warunków procesu, w których zachodzi równowaga pomiędzy szybkością produkcji a jakością detali.

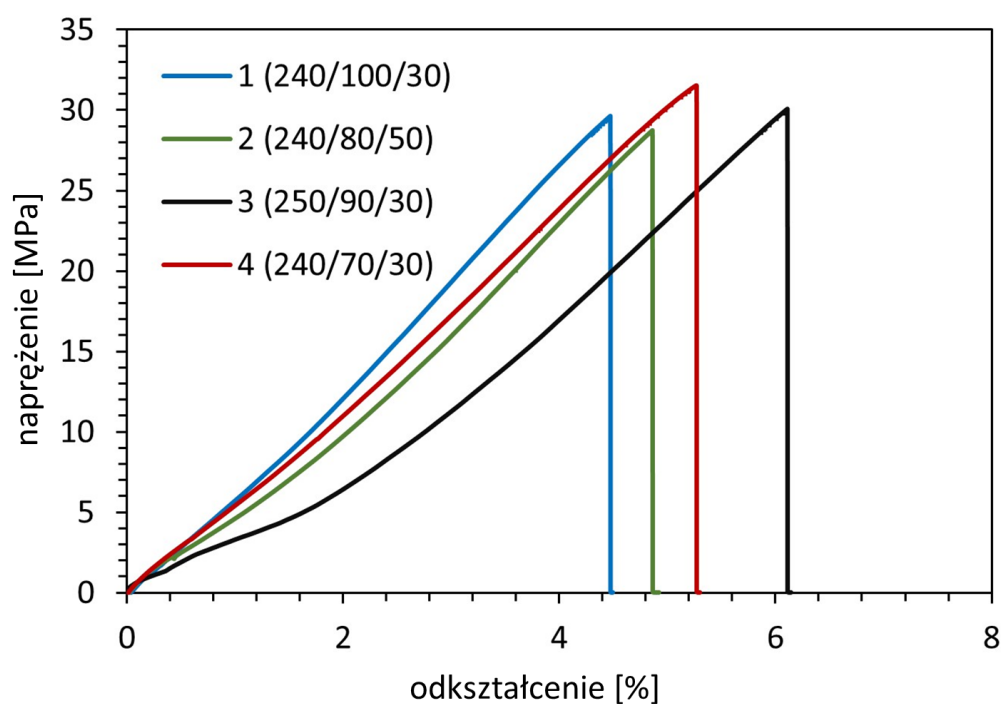
Tabela 14. Parametry druku oraz wartości współczynnika zmiany objętości i gęstości względnej dla badanych serii próbek.

numer serii	temperatura dyszy (°C)	temperatura podłoża (°C)	szybkość drukowania (mm/s)	współczynnik zmiany objętości (%)	gęstość względna (%)
1	240	100	30	0,7	96,3
2	240	90	40	4,4	96,6
3	240	80	50	2,7	96,4
4	240	70	60	2,4	96,2
5	250	100	40	3,1	96,2
6	250	90	30	1,9	96,1
7	250	80	60	2,6	96,0
8	250	70	50	2,9	95,0
9	260	100	50	1,7	92,2
10	260	90	60	0,5	91,1
11	260	80	30	3,4	92,1
12	260	70	40	4,3	91,8
13	270	100	60	2,4	88,5
14	270	90	50	3,2	89,4
15	270	80	40	1,7	89,0
16	270	70	30	2,3	90,5

Tabela 15. Zestawienie parametrów druku wybranych do dalszych badań.

numer serii	temperatura dyszy (°C)	temperatura podłoża (°C)	szybkość drukowania (mm/s)
1	240	100	30
2	240	80	50
3	250	90	30
4	240	70	30

W celu oceny wpływu zoptymalizowanych parametrów procesu FDM na właściwości mechaniczne kompozytów BST/PVDF-ABS przeprowadzono badania ich wytrzymałości na rozciąganie. Na **Rysunku 74** przedstawiono krzywe naprężenie-odkształcenie dla czterech zestawów warunków drukowania wybranych metodą Taguchiego (serie 1-4).



Rysunek 74. Krzywe naprężenie-odkształcenie kompozytów otrzymanych metodą FDM (przy parametrach druku opisanych w Tabeli 15).

Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że wszystkie badane próbki charakteryzowały się typowym dla materiałów polimerowych przebiegiem krzywej rozciągania, z wyraźnym liniowym zakresem sprężystym, po którym następowało uplastycznienie i gwałtowne zniszczenie.

Próbka z serii 1, drukowana w temperaturze dyszy 240°C, temperaturze podłoża 100°C i z szybkością 30 mm/s, wykazała najwyższą wytrzymałość na rozciąganie, osiągając maksymalne naprężenie bliskie 30 MPa przy odkształceniu ok. 4,5%. Wysoka wartość naprężenia granicznego przy stosunkowo niskiej deformacji świadczy o dobrej adhezji międzywarstwowej i korzystnym stopniu zespolenia fazy ceramicznej z osnową polimerową.

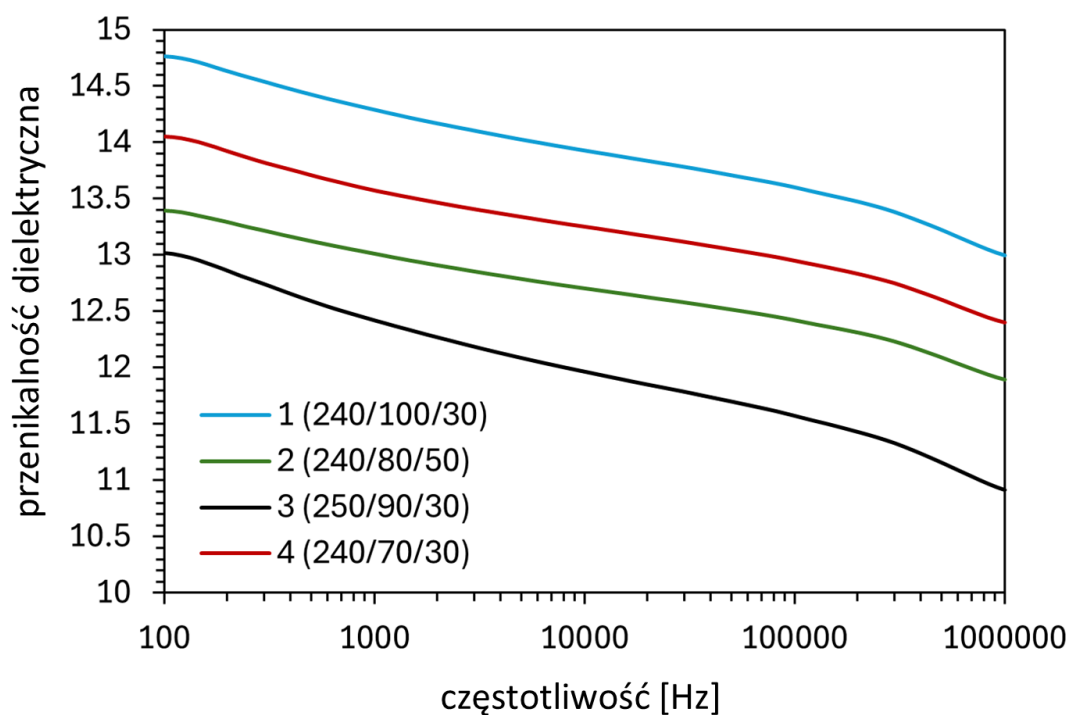
Próbka z serii 2, drukowana przy niższej temperaturze podłoża (80°C) i wyższej szybkości druku (50 mm/s), charakteryzowała się obniżoną wytrzymałością, osiągając maksymalne naprężenie ok. 27 MPa przy odkształceniu rzędu 4%. Skrócenie drogi odkształcenia oraz niższe wartości naprężenia granicznego sugerują, że szybsze chłodzenie materiału na zimniejszym podłożu utrudniało pełne połączenie kolejnych warstw, co skutkowało wzrostem defektów wewnętrznych.

Odmienny charakter wykazała próbka z serii 3, wytworzona w temperaturze dyszy 250°C, temperaturze podłoża 90°C i z szybkością 30 mm/s. W tym przypadku maksymalne naprężenie osiągnęło wartość około 30 MPa, jednak krzywa charakteryzowała się wyraźnie wydłużonym zakresem odkształceń, przekraczającym 6%. Świadczy to o bardziej plastycznym zachowaniu materiału, co można wiązać z nieco wyższą temperaturą dyszy sprzyjającą uplastycznieniu polimerowej osnowy i lepszemu zwilżeniu powierzchni cząstek ceramicznych. Z drugiej strony, tak duża odkształcalność mogła być skutkiem niejednorodności strukturalnych powstałych podczas krzepnięcia.

Próbka z serii 4, drukowana w warunkach najniższej temperatury podłoża (70°C), charakteryzowała się właściwościami pośrednimi, osiągając naprężenie graniczne ok. 29 MPa przy odkształceniu ok. 5%. Zastosowane parametry druku z jednej strony skutkowały wysoką wytrzymałością kształki, zbliżoną do próbek z serii 1 i 3, z drugiej jednak jej deformacja do zniszczenia była nieco mniejsza niż w serii 3, co sugeruje, że obniżona temperatura podłoża częściowo ograniczała plastyczność próbki.

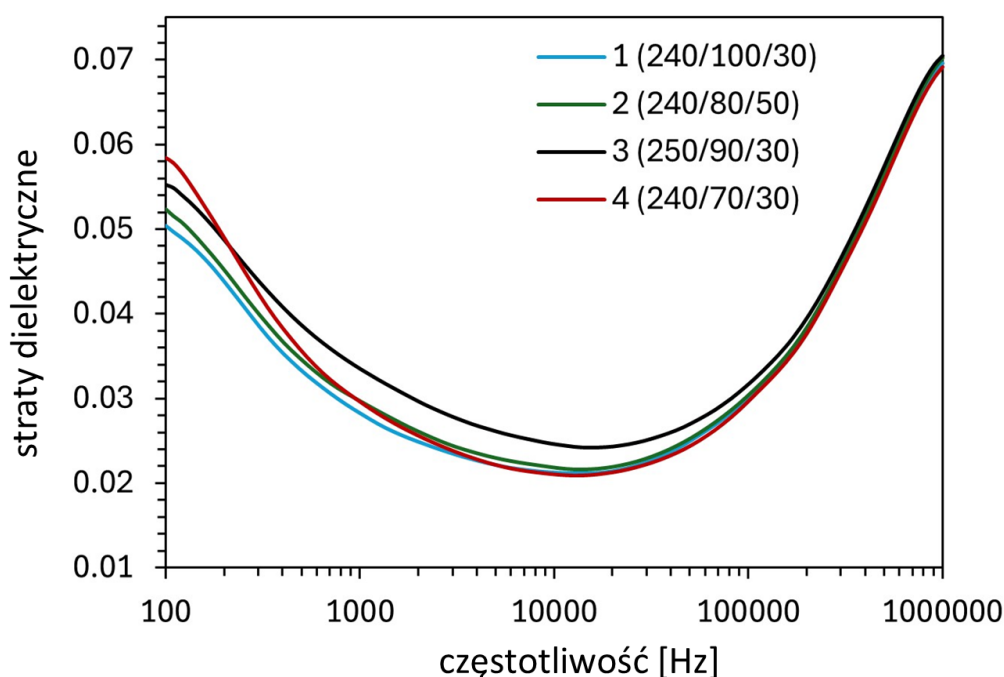
4.3.7.2. Analiza właściwości dielektrycznych i przestrajalności kompozytów

W przeprowadzonych badaniach dielektrycznych kompozytów BST/PVDF-ABS istotne wyniki otrzymano poprzez analizę zależności przenikalności ϵ' i strat dielektrycznych $\tan \delta$ względem częstotliwości, a także pomiary przestrajalności rozumianej jako zmiana ϵ' pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Wykresy przenikalności (**Rysunek 75**) pokazały typowy dla kompozytów ceramika/polimer przebieg, polegający na spadku wartości ϵ' wraz ze wzrostem częstotliwości, co jest związane z zanikiem efektywności polaryzacji międzyfazowej Maxwell-Wagner-Sillars w wyższych częstotliwościach. Szczególnie korzystne właściwości wykazywała próbka z serii 1 (240 °C / 100 °C / 30 mm/s), która osiągała najwyższe wartości przenikalności w paśmie niskich częstotliwości, przewyższając pozostałe serie. Świadczy to o lepszym zespoleniu fazy ceramicznej z osnową polimerową i ograniczeniu defektów mikrostrukturalnych, takich jak pory czy nieciągłości międzywarstwowe. Dodatkowo niski spadek ϵ' wraz ze wzrostem częstotliwości sugeruje bardziej efektywną sieć polaryzacyjną i mniejsze straty energii związane z blokowaniem ruchu dipoli.



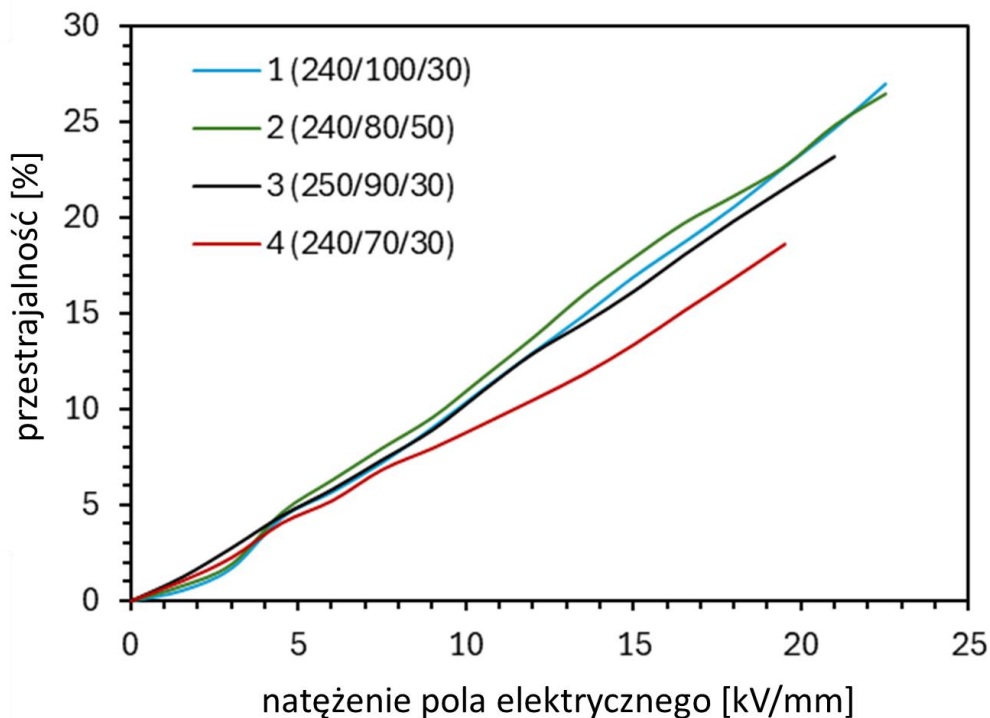
Rysunek 75. Zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej kompozytów BST/PVDF-ABS, otrzymanych metodą druku FDM (przy parametrach druku opisanych w Tabeli 15), od częstotliwości (pomiary wykonane dla $T = 25^{\circ}\text{C}$).

Analiza strat dielektrycznych (**Rysunek 76**) ujawniła, że wszystkie badane próbki wykazywały charakterystyczne minimum wartości $\tan \delta$ w zakresie częstotliwości 10^3 - 10^4 Hz. Najniższe straty dielektryczne, na poziomie około 0,02-0,03, zanotowano dla próbek z serii 1 i 4, co potwierdza niski udział przewodnictwa skrośnego i minimalną koncentrację defektów przewodzących. Wyższe wartości stratności, obserwowane w seriach 2 i 3, mogą wynikać z nieznaczących niejednorodności strukturalnych lub lokalnej aglomeracji cząstek ceramicznych. Takie zróżnicowanie stratności jest zgodne z doniesieniami literaturowymi wskazującymi, że znalezienie równowagi między wysoką przenikalnością a niskimi stratami dielektrycznymi w kompozytach ceramika/polimer jest zadaniem trudnym.



Rysunek 76. Częstotliwościowa zmiana stratności dielektrycznej kompozytów BST/PVDF-ABS otrzymanych metodą druku FDM, przy parametrach druku opisanych w Tabeli 15 (pomiar wykonany dla $T = 25^{\circ}\text{C}$).

Równie istotne wyniki uzyskano w zakresie przestrajalności (**Rysunek 77**). Wszystkie badane serie wykazywały wzrost wartości ϵ' wraz ze wzrostem natężenia przyłożonego pola elektrycznego, przy czym największą przestrajalność odnotowano dla serii 2 i 3, które osiągały zmiany rzędu 28%. Jest to wartość wyraźnie wyższa niż w próbkach z serii 1 i 4, mimo że to właśnie seria 1 charakteryzowała się najwyższą przenikalnością i najniższymi stratami dielektrycznymi. Mikrostruktura, w której widoczny jest większy udział granic fazowych i niewielkich porów, może ułatwiać reorientację domen ferroelektrycznych pod działaniem pola, co skutkuje większą zdolnością modulacji ϵ' , nawet jeśli odbywa się to kosztem wyższych wartości strat dielektrycznych.



Rysunek 77. Przestrajalność kompozytów BST/PVDF-ABS otrzymanych metodą druku FDM (przy parametrach druku opisanych w Tabeli 15) w funkcji natężenia pola elektrycznego.

Otrzymane w niniejszej pracy wyniki, zestawione z danymi literaturowymi, jednoznacznie wskazują na przewagę technologii FDM w zastosowaniu do kompozytów BST/PVDF-ABS. Publikacje dotyczące materiałów przygotowanych metodą prasowania na gorąco pokazują, że choć możliwe jest osiągnięcie podobnych wartości ϵ' , to jednak zwykle wiąże się to z wyższymi stratami $\tan \delta$, sięgającymi nawet 0,05-0,1 w paśmie 10^3 - 10^4 Hz [165]. Co więcej, przestrajalność uzyskiwana metodami konwencjonalnymi rzadko przekracza 20%, głównie z powodu niskiej mobilności domen w gęsto upakowanej i sztywnej osnowie. Tymczasem kompozyty drukowane metodą FDM w prezentowanych badaniach osiągnęły wyższą przestrajalność, a jednocześnie zachowały niskie stratności i wysoką stabilność wymiarową.

Przewaga kompozytów wytwarzanych metodą FDM nad materiałami konwencjonalnymi polega również na uproszczeniu procesu technologicznego i możliwościach projektowych. W literaturze podkreśla się, że przygotowanie kompozytów BST/PVDF technikami prasowania czy *tape casting* wymaga wielu etapów, takich jak odgazowanie, prasowanie i wygrzewanie, które są czasochłonne i zwiększają ryzyko defektów, w tym segregacji faz i pęknięć [165]. Metoda FDM eliminuje te ograniczenia, umożliwiając szybkie i powtarzalne wytwarzanie detali, także o skomplikowanych kształtach, bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów obróbki. Dzięki temu kompozyty BST/PVDF-ABS

przygotowane w tej pracy mogą być bezpośrednio wykorzystane w aplikacjach wymagających zarówno wysokiej jakości dielektrycznej, jak i nietypowych geometrii, na przykład w urządzeniach mikrofalowych czy czujnikowych.

Innowacyjność niniejszych badań polega na wykazaniu, że poprzez odpowiednią optymalizację parametrów druku FDM można uzyskać materiały o wyjątkowej kombinacji właściwości: wysokiej przenikalności dielektrycznej, niskich stratach $\tan \delta$, dużej przestrajalności oraz stabilności strukturalnej. Dotychczasowe publikacje literaturowe wskazywały, że te parametry trudno jest połączyć w jednym materiale przygotowanym metodami konwencjonalnymi - wysoka przenikalność zwykle wiązała się z wysokimi stratami dielektrycznymi, a wyższa przestrajalność pojawiała się kosztem pogorszenia jakości mikrostruktury [56]. Wyniki uzyskane w tej pracy pokazują, że druk 3D typu FDM umożliwia pogodzenie tych wymagań, oferując jednocześnie technologię szybszą, tańszą i bardziej elastyczną.

Podsumowując, w porównaniu z literaturą dotyczącą kompozytów BST/PVDF otrzymywanych tradycyjnymi metodami, zaprezentowane materiały BST/PVDF-ABS drukowane w technologii FDM charakteryzują się lepszą kombinacją kluczowych parametrów dielektrycznych i użytkowych. Osiągnięto wyższą przenikalność przy zachowaniu niższych stratności, uzyskano większą przestrajalność, a sam proces jest prostszy i łatwiejszy do skalowania. Takie połączenie cech stanowi nową jakość w inżynierii materiałowej i otwiera drogę do szerokiego zastosowania kompozytów drukowanych addytywnie w technologiach wysokoczęstotliwościowych.

W Tabeli 16 przedstawiono zestawienie właściwości kompozytów BST/PVDF-ABS wytworzonych metodą FDM. Analiza gęstości względnej wykazała, że wszystkie próbki osiągnęły wartości powyżej 95%, co wskazuje na stosunkowo dobre upakowanie cząstek w procesie FDM. Najwyższą gęstość względną odnotowano dla próbki 2 (96,4%), co można wiązać ze wzrostem szybkości drukowania przy umiarkowanej temperaturze dyszy, sprzyjającym szybszemu zestalaniu się kolejnych warstw i zmniejszeniu ilości porów. Jednocześnie najwyższy współczynnik zmiany objętości wystąpił również w próbce 2 (2,7%), co sugeruje, że zwiększona szybkość druku i niższa temperatura podłoża generowały większe naprężenia wewnętrzne i odkształcenia objętościowe. W przypadku próbki 1, charakteryzującej się wyższą temperaturą podłoża i umiarkowaną szybkością druku, odkształcenia objętościowe były najmniejsze (0,7%), co wskazuje na bardziej stabilne warunki chłodzenia, sprzyjające uzyskaniu jednorodnej struktury materiału.

Tabela 16. Zestawienie właściwości kompozytów otrzymanych metodą FDM przy parametrach druku opisanych w Tabeli 15.

próbka	1 (240/100/30)	2 (240/80/50)	3 (250/90/30)	4 (240/70/30)
gęstość względna (%)	96,3	96,4	96,1	95,1
współczynnik zmiany objętości (%)	0,7	2,7	2,0	0,9
przenikalność dielektryczna (1 kHz)	14,3	13,0	12,4	13,6
straty dielektryczne (1 kHz)	0,0281	0,0295	0,0334	0,0296
przestrajalność (%)	27,0	26,5	23,2	18,6
przestrajalność jednostkowa (% / [kV/mm])	1,2	1,2	1,1	1,0
wytrzymałość dielektryczna (kV/mm)	38,4	37,4	37,4	35,1
wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	29,6	28,7	30,1	31,5

Przenikalność dielektryczna była najwyższa dla próbki 1 (14,3), natomiast najniższą wartość uzyskano w próbce 3 (12,4), gdzie wyższa temperatura dyszy mogła powodować lokalne niejednorodności strukturalne, obniżając efektywne właściwości dielektryczne. Straty dielektryczne pozostawały w podobnym zakresie dla wszystkich próbek, z lekkim wzrostem w próbce 3 (0,0334), co może wynikać z powstawania defektów w materiale pod wpływem wyższej temperatury dyszy. Największą przestrajalność i przestrajalność jednostkową uzyskała próbka 1 (odpowiednio 27,0% i 1,2 %/[kV/mm]), co wskazuje, że kombinacja umiarkowanej temperatury dyszy, wysokiego nagrzania podłoża i umiarkowanej szybkości druku sprzyjała uzyskaniu materiału o korzystnej strukturze dielektrycznej, zapewniającej efektywne ustawienie domen polaryzacyjnych pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego.

Wytrzymałość dielektryczna była również najwyższa w próbce 1 (38,4 kV/mm), co potwierdza, że stabilizacja materiału podczas chłodzenia i ograniczenie naprężeń wewnętrznych mają kluczowe znaczenie dla odporności na przebicie elektryczne. W przypadku wytrzymałości mechanicznej, najwyższą wartość uzyskano dla próbki 4 (31,5 MPa), co wskazuje, że niższa temperatura podłoża sprzyjała zwiększeniu odporności mechanicznej, choć kosztem gorszych właściwości dielektrycznych. Próbka 2, charakteryzująca się najwyższą gęstością względną, nie wykazała najlepszych wyników w pozostałych właściwościach, co świadczy o złożonym oddziaływaniu parametrów druku na różne aspekty jakości materiału.

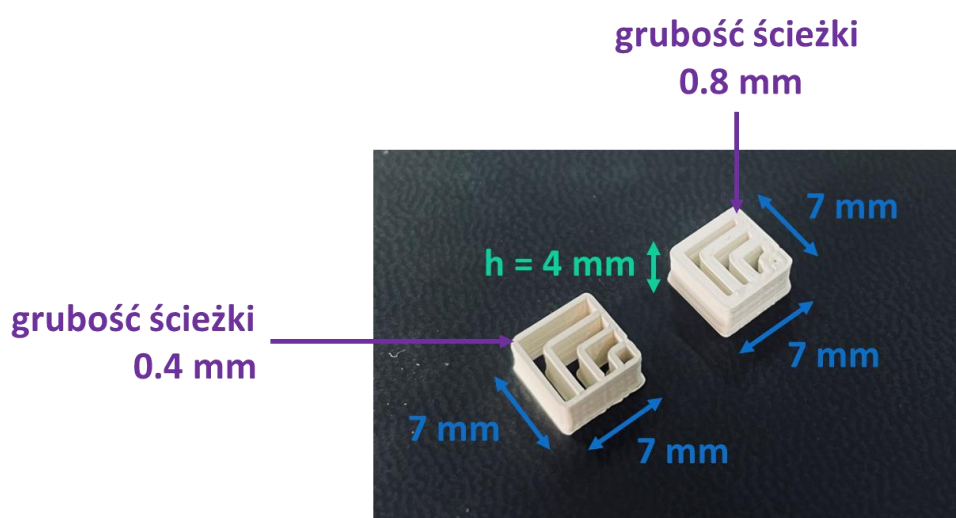
Podsumowując, analizując wpływ poszczególnych parametrów druku na właściwości kompozytów, można stwierdzić, że temperatura podłoża ma kluczowy wpływ na stabilność struktury i właściwości dielektryczne, wyższa temperatura dyszy sprzyja lepszemu upłynnieniu materiału, ale może wprowadzać lokalne defekty, natomiast szybkość drukowania wpływa na naprężenia wewnętrzne i stopień wypełnienia kompozytu. Najbardziej korzystną kombinacją parametrów uzyskano w próbce 1, w której umiarkowana temperatura dyszy (240°C), wysoka temperatura podłoża (100°C) oraz umiarkowana szybkość druku (30 mm/s) zapewniły optymalne połączenie wysokiej przenikalności dielektrycznej, niskich strat dielektrycznych, dużej przestrajalności oraz dobrej wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie. Ze względu na najlepsze właściwości kompleksowe, zestaw parametrów zastosowany w próbce 1 został wybrany do dalszych badań.

4.3.7.3. Wydruk kompozytu o skomplikowanym kształcie

Kolejnym etapem badań był wydruk kompozytu BST/PVDF-ABS o bardziej skomplikowanym kształcie, mającym na celu ocenę możliwości odwzorowania przygotowanego projektu elementu oraz zachowania właściwości materiału w przypadku elementów trójwymiarowych. Wydrukowane próbki (**Rysunek 78**) miały kształt sześciangu o wymiarach 7×7 mm oraz wysokości 4 mm, z wnętrzem wypełnionym labiryntowym układem ścieżek, co pozwalało jednocześnie na zwiększenie powierzchni kontaktu z polem elektrycznym i obserwację efektów przestrajalności. W badaniach wykorzystano dwie różne grubości ścieżki: 0,4 mm i 0,8 mm, aby sprawdzić ich wpływ na jakość wytworzonego elementu oraz stabilność strukturalną.

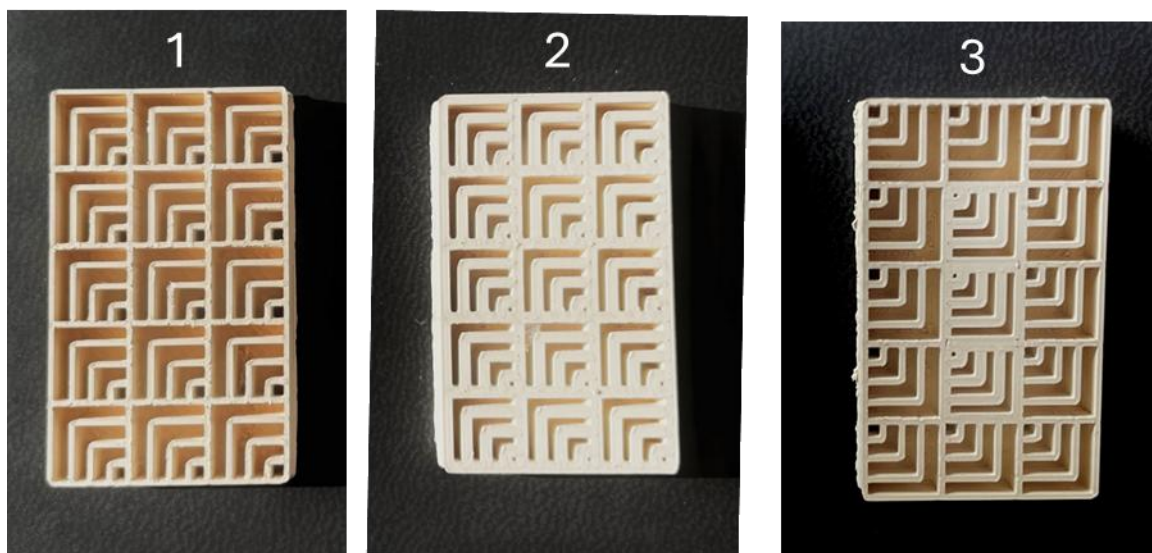
Próby wykazały, że zarówno cienka ścieżka (0,4 mm), jak i grubsza (0,8 mm) umożliwiły uzyskanie wyraźnie zdefiniowanego kształtu labiryntu, przy czym grubsze ścieżki zapewniały lepszą spójność mechaniczną i mniejszą podatność na uszkodzenia. Całkowita wysokość próbki ($h = 4$ mm) w połączeniu z drobną geometrią ścieżek pozwoliła ocenić precyzję druku metodą FDM dla materiałów kompozytowych oraz zweryfikować możliwość stosowania takich elementów w dalszych badaniach dielektrycznych i mechanicznych.

Uzyskane wydruki stanowiły istotny krok w kierunku weryfikacji, czy zoptymalizowane parametry druku kompozytu (temperatura dyszy, temperatura podłoża, szybkość drukowania) sprawdzą się również przy bardziej złożonych geometriach, co jest kluczowe dla potencjalnych zastosowań praktycznych.



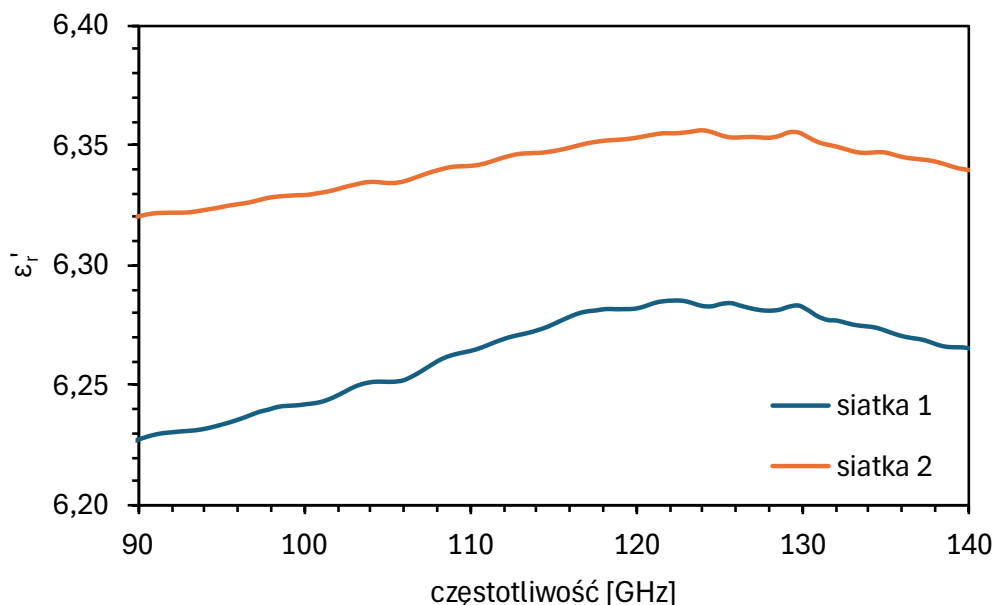
Rysunek 78. Zdjęcia wydruków pojedynczych komórek o skomplikowanym kształcie.

W kolejnym kroku wydrukowano siatki składające się z 15 komórek (**Rysunek 79**). Poszczególne próbki różniły się geometrią siatki, co umożliwiło ocenę wpływu architektury przestrzennej na właściwości dielektryczne wytworzonych materiałów. Już na etapie oceny makroskopowej oraz mikroskopowej zauważono, że geometria odgrywa kluczową rolę w jakości odwzorowania zadanych kształtów.

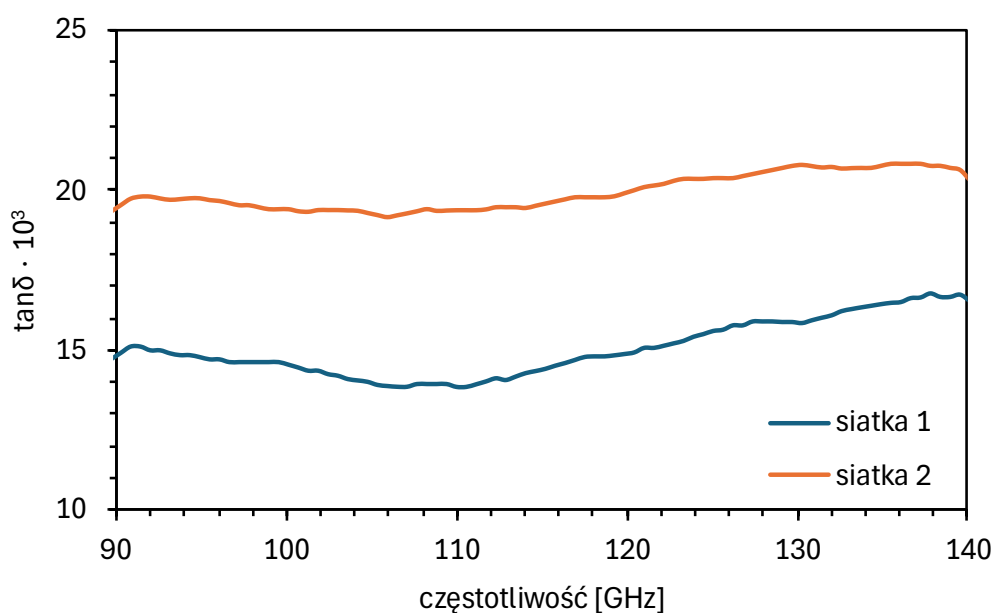


Rysunek 79. Zdjęcia wydruków siatek o skomplikowanym kształcie.

Analiza właściwości dielektrycznych (**Rysunki 80 i 81**) wykazała, że właściwości kompozytu nie są jedynie funkcją składu materiałowego, ale również jego ukształtowania przestrzennego. Z punktu widzenia zastosowań funkcjonalnych, takich jak materiały dielektryczne dla częstotliwości mikrofalowych czy elementy metamateriałów, taka możliwość sterowania właściwościami poprzez zmianę geometrii otwiera istotne możliwości projektowe.



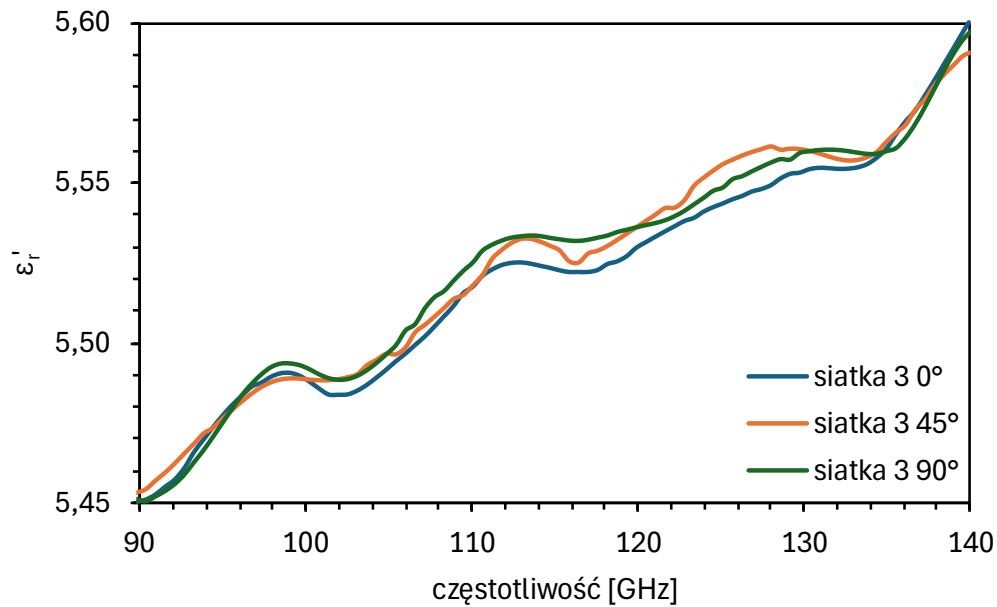
Rysunek 80. Przenikalność dielektryczna wydrukowanych kompozytów o strukturze siatki 1 i 2 (przedstawionych na Rysunku 79).



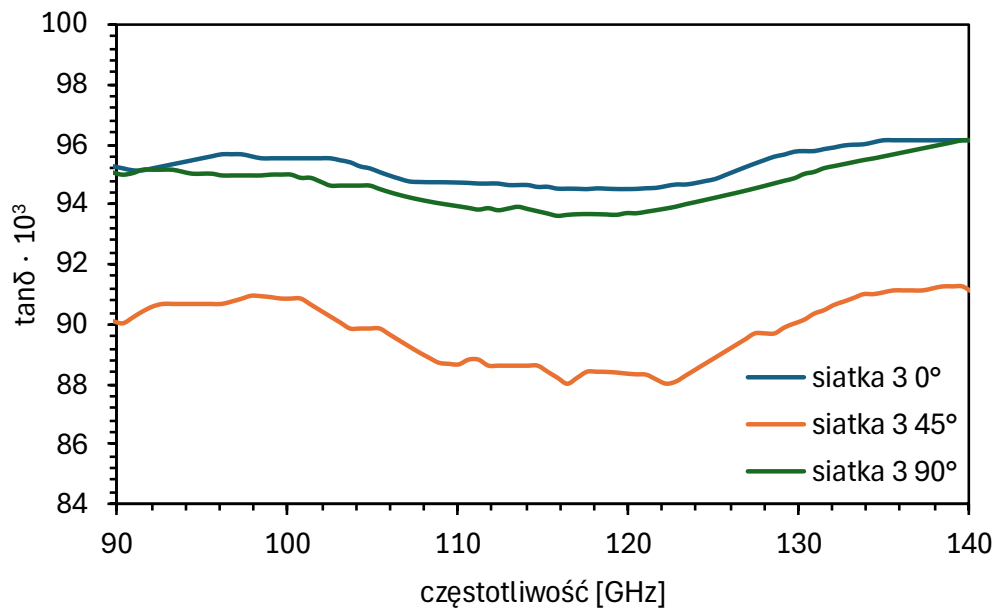
Rysunek 81. Straty dielektryczne wydrukowanych kompozytów o strukturze siatki 1 i 2 (przedstawionych na Rysunku 79).

Równie interesujące wyniki uzyskano dla próbki o geometrii siatkowej oznaczonej jako nr 3 (Rysunki 82 i 83). Ze względu na niesymetryczną budowę zdecydowano się na przeprowadzenie pomiarów w różnych orientacjach kątowych. Otrzymane różnice jednoznacznie wskazują, że oprócz składu chemicznego i fazowego, istotnym czynnikiem kształtującym charakterystykę kompozytu jest również architektura wynikająca z technologii druku 3D. W przypadku siatki nr 3 można mówić o możliwości celowego projektowania

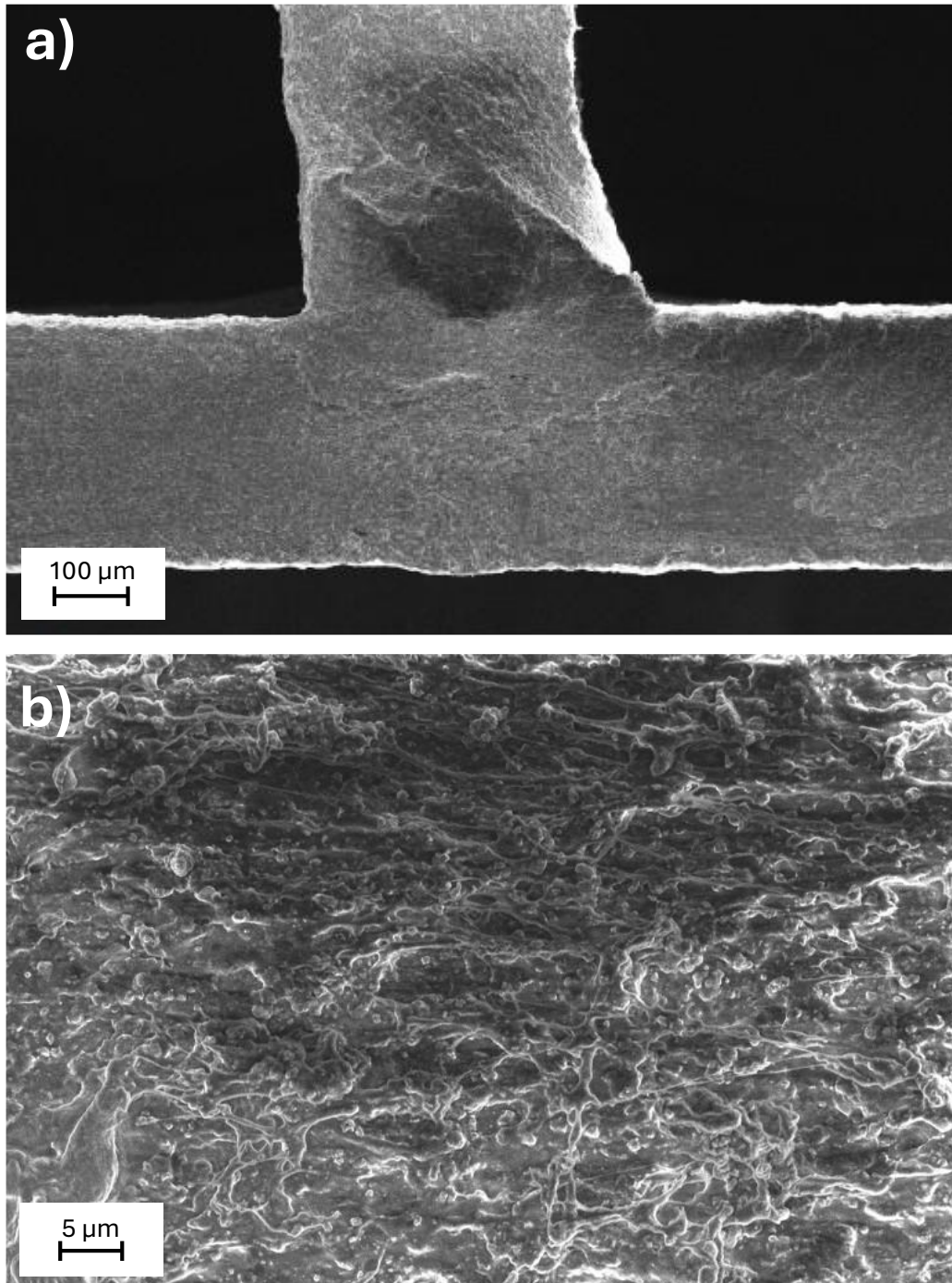
materiału o kierunkowo zależnych właściwościach, co stanowi szczególnie cenny aspekt w kontekście nowoczesnych zastosowań, takich jak anteny adaptacyjne, sensory lub układy wymagające kontrolowanej propagacji fal elektromagnetycznych.



Rysunek 82. Przenikalność dielektryczna wydrukowanego kompozytu o strukturze siatki 3 (przedstawionej na Rysunku 79), mierzona pod różnym kątem umiejscowienia próbki podczas pomiaru.



Rysunek 83. Straty dielektryczne wydrukowanego kompozytu o strukturze siatki 3 (przedstawionej na Rysunku 79), mierzone pod różnym kątem umiejscowienia próbki podczas pomiaru.



Rysunek 84. Zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST/PVDF-ABS (siatka 1).

Na **Rysunku 84.** przedstawiono zdjęcia SEM mikrostruktury kompozytu BST/PVDF-ABS otrzymanego metodą FDM według projektu siatki 1. Na zdjęciach widoczne są dobre połączenia pomiędzy poszczególnymi ścieżkami, a także można zaobserwować dobrą zwilżalność proszku BST przez osnowę polimerową.

Podsumowując, otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że geometria wydrukowanych struktur BST/PVDF-ABS odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości kompozytu. Zmieniając układ i gęstość siatki, można nie tylko modyfikować właściwości mechaniczne materiału, ale także kontrolować jego odpowiedź dielektryczną i stopień anizotropii. Szczególnie istotne jest to w przypadku struktur niesymetrycznych, gdzie zmiana kąta pomiaru prowadzi do zróżnicowanych wyników, co dowodzi dużego potencjału technologii FDM w tworzeniu materiałów kierunkowo zależnych. Wyniki te stanowią podstawę do wyznaczenia dalszych obszarów badań ukierunkowanych na optymalizację zarówno składu kompozytu, jak i geometrii struktur, w celu otrzymania materiałów o zaprojektowanych, aplikacyjnie istotnych właściwościach.

5. PODSUMOWANIE

Jednym z kluczowych wyzwań we współczesnym projektowaniu kompozytów ceramika-polimer jest uzyskanie materiałów, które łączą wysoką przenikalność dielektryczną z odpowiednią stabilnością parametrów w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur, a jednocześnie zachowują lekkość, elastyczność oraz możliwość formowania elementów o złożonej geometrii. Zapotrzebowanie na takie materiały wynika bezpośrednio z rozwoju technologii mikrofalowych, systemów radarowych, urządzeń komunikacji bezprzewodowej oraz elektroniki elastycznej, które wymagają dielektryków o kontrolowanej polaryzowalności, niewielkich stratach dielektrycznych oraz wysokiej stabilności w warunkach dynamicznej pracy.

Materiały ceramiczne, takie jak tytanian barowo-strontowy (BST), od dawna stosowane są jako dielektryki o podwyższonej przenikalności i przestrajalności. Ich ferroelektryczne właściwości, wysoka polaryzowalność i stabilność temperaturowa sprawiają, że są one atrakcyjne w zastosowaniach wysokoczęstotliwościowych. Jednak właśnie te same cechy, które czynią je tak funkcjonalnymi, sprawiają również, że materiały te są trudne w obróbce – kruchość, brak elastyczności oraz konieczność stosowania wysokich temperatur spiekania ograniczają ich bezpośrednie wykorzystanie w technologiach, które wymagają dużej swobody konstrukcyjnej. Z kolei polimery, mimo swojej elastyczności, niskiej gęstości i łatwości formowania, charakteryzują się niską przenikalnością elektryczną oraz niewielką polaryzowalnością. Kompozyt ceramika-polimer pozwala połączyć najlepsze właściwości obu grup materiałów, jednak końcowe parametry takiego materiału nie są prostą sumą właściwości

jego składników – wynikają z ich sprzężenia, wzajemnych oddziaływań oraz mikrostruktury, którą można kształtować na etapie syntezy i formowania. Właśnie dlatego w niniejszej rozprawie podjęto kompleksowe badania obejmujące zarówno syntezę proszków BST, jak i projektowanie związków polimerowych, pełniących rolę osnowy, a także analizę wpływu wybranych technik formowania na właściwości końcowe kompozytów.

Prace rozpoczęto od syntezy tytanianu barowo-strontowego $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ metodą reakcji w fazie stałej, prowadząc równoległe procesy z użyciem dwóch polimorficznych odmian tlenku tytanu – anatazu i rutylu – a także w trzech różnych temperaturach (1190°C, 1260°C i 1340°C). Pozwoliło to nie tylko na przeanalizowanie wpływu struktury prekursora na przebieg reakcji, ale również na określenie, w jaki sposób warunki termiczne determinują morfologię, wielkość cząstek, właściwości powierzchniowe i skład fazowy finalnego proszku. Analizy BET, XPS i SEM, uzupełnione pomiarami dielektrycznymi, pozwoliły jednoznacznie ustalić, że zarówno odmiana TiO_2 , jak i temperatura syntezy silnie wpływają na powstawanie defektów struktury krystalicznej, udział jonów Ti^{3+} oraz zakres przerwy wzbronionej. Z kolei wielkość ziaren i ich stopień aglomeracji wpływa na mikrostrukturę finalnego kompozytu, w szczególności dyspersję cząstek w osnowie polimerowej i powierzchnię kontaktu międzyfazowego, warunkując stopień polaryzacji międzyfazowej oraz stabilność odpowiedzi dielektrycznej kompozytu. Wykazano również, że proszki otrzymane z anatazu posiadają większą powierzchnię właściwą i większy udział defektów redukcyjnych, co skutkuje wyższą podatnością dielektryczną, lecz jednocześnie może prowadzić do podwyższonych strat dielektrycznych w kompozycie. Z kolei proszki syntezowane z rutylu cechowały się bardziej regularną strukturą i mniejszą liczbą centrów defektowych, co sprzyjało stabilności odpowiedzi w szerokim zakresie częstotliwości.

Równoległe prowadzono syntezę wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych, różniących się budową chemiczną, udziałem jednostek akrylanowych i metakrylanowych oraz temperaturą zeszklenia. Otrzymane związki obejmowały zarówno polimery miękkie segmentowo, charakteryzujące się dużą ruchliwością segmentów łańcucha, jak i polimery bardziej usztywnione, zawierające jednostki aromatyczne lub rozgałęzione grupy alkilowe. Otrzymane dyspersje poddano analizie właściwości fizykochemicznych oraz dielektrycznych, co pozwoliło określić wpływ budowy polimeru na intensywność relaksacji α i β , straty dielektryczne, stabilność odpowiedzi w funkcji częstotliwości, a także zdolność polimeru do zwilżania powierzchni cząstek BST. Badania wykazały, że segmentowa ruchliwość łańcucha jest kluczowym czynnikiem determinującym zarówno przenikalność dielektryczną

kompozytów, jak i ich straty dielektryczne – polimery bardziej elastyczne pozwalały osiągnąć wyższe wartości ϵ' , natomiast polimery sztywniejsze zapewniały lepszą stabilność i niższe stratności. Co istotne, różnice między kompozytami wynikające zarówno z budowy chemicznej polimeru, jak i właściwości proszków BST podkreślają znaczenie projektowania fazy organicznej i nieorganicznej w konstrukcji materiałów ceramiczno-polimerowych.

W kolejnym etapie prac przygotowano dyspersje BST/polimer przeznaczone do trzech odmiennych technik formowania: klasycznego *tape casting*, odlewania i fotopolimeryzacji folii (*photo-tape casting*) oraz druku 3D metodą osadzania topionego materiału (ang. *Fused Deposition Modelling* - FDM). Badania właściwości reologicznych pozwoliły opracować skład zawiesin, który zapewniał stabilność, jednorodne rozmieszczenie fazy ceramicznej i możliwość uzyskania folii o przewidywalnej grubości. W systemach fotoutwardzalnych szczególną uwagę poświęcono kinetyce polimeryzacji oraz pomiarom głębokości sieciowania, co pozwoliło wyznaczyć minimalne czasy naświetlania zapewniające pełną konwersję monomerów. W przypadku metody FDM konieczne było opracowanie procesu wytwarzania kompozytowego filamentu, co stanowiło jedno z najtrudniejszych zadań technologicznych w ramach pracy. Ostatecznie uzyskano filament o stabilnych właściwościach mechanicznych i przetwórczych, umożliwiający formowanie trójwymiarowych elementów dielektrycznych o złożonej geometrii. Fakt ten jest szczególnie istotny, ponieważ kompozyty BST/polimer w formie filamentów przeznaczonych do druku 3D są rzadko opisywane w literaturze naukowej przedmiotu, a ich potencjał aplikacyjny w badaniach mikrofalowych i konstruowaniu urządzeń jest znaczący.

Otrzymane kompozyty poddano szerokiej analizie mikrostruktury, gęstości, porowatości oraz właściwości dielektrycznych. Obserwacje SEM wykazały, że stopień zwilżenia ziaren BST i jednorodność rozmieszczenia fazy ceramicznej są zależne od budowy chemicznej polimeru. Polimery o większym stopniu usztywnienia, zawierające grupy aromatyczne lub tert-butyłowe, lepiej otaczały cząstki BST, tworząc bardziej kompaktową i jednorodną mikrostrukturę, co przekładało się na niższą porowatość i większą stabilność parametrów dielektrycznych kompozytu. W systemach fotoutwardzalnych zauważono natomiast, że skurcz polimeryzacyjny powodował powstawanie pęknięć międzyfazowych – zjawisko to wskazuje na konieczność dalszej optymalizacji składu spoiwa oraz warunków naświetlania.

Charakterystyka dielektryczna zarówno proszków BST, jak i otrzymanych kompozytów wykazała, że intensywność polaryzacji międzyfazowej, stabilność temperaturowa

przenikalności oraz poziom strat dielektrycznych zależą od sprzężenia pomiędzy morfologią fazy ceramicznej, charakterem osnowy polimerowej oraz metodą formowania. Kompozyty zawierające polimery o niższej polaryzowalności charakteryzowały się lepszą stabilnością temperaturową, ale posiadały niższą wartość ϵ' . Z kolei kompozyty zawierające polimery miękkie segmentowo, choć wykazywały wyższą przenikalność, charakteryzowały się również większymi stratami dielektrycznymi, co ogranicza ich zastosowanie w niektórych układach wysokoczęstotliwościowych. Wyniki te jednoznacznie potwierdziły, że struktura chemiczna polimeru jest czynnikiem równie istotnym jak właściwości fazy ceramicznej i może w sposób decydujący wpływać na końcową funkcjonalność kompozytu. Znaczącym osiągnięciem było wytworzenie techniką druku FDM kompozytu BST/PVDF-ABS o dobrych parametrach dielektrycznych: przenikalności dielektrycznej równej 14,3 przy częstotliwości 1 kHz, stratach dielektrycznych na poziomie 0,0281 oraz przestrajalności wynoszącej 27%. Tego typu materiały nie były do tej pory opisywane w literaturze naukowej.

Podsumowując, w niniejszej rozprawie wykazano, że właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych są rezultatem złożonego sprzężenia pomiędzy strukturą fazy ceramicznej, charakterem chemicznym osnowy polimerowej oraz techniką formowania. Opracowane materiały spełniają wymagania stawiane nowoczesnym dielektrykom wysokoczęstotliwościowym, a zaprezentowane podejście – łączące syntezę proszków, projektowanie polimerów oraz inżynierię procesów wytwórczych – stanowi solidną podstawę dla dalszych prac nad kompozytami BST/polimer o jeszcze bardziej zoptymalizowanych parametrach użytkowych oraz większej funkcjonalności aplikacyjnej. Kluczowym etapem prac było opracowanie trzech różnych, a jednocześnie komplementarnych metod formowania kompozytów BST/polimer, które umożliwiają wytwarzanie materiałów przeznaczonych do odmiennych zastosowań – od cienkich i jednorodnych folii, poprzez struktury fotoutwardzalne, aż po trójwymiarowe elementy możliwe do uzyskania w technologii addytywnej. Szczególnym osiągnięciem było uzyskanie stabilnego filamentu kompozytowego dla technologii FDM, co otwiera drogę do przyrostowego wytwarzania komponentów dielektrycznych o skomplikowanej geometrii, dotychczas trudnych lub niemożliwych do uzyskania metodami klasycznymi.

6. WNIOSKI

- Właściwości proszków $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (BST) zależą w sposób jednoznaczny od odmiany polimorficznej TiO_2 zastosowanej jako jeden z prekursorów w syntezie BST oraz od temperatury syntezy, co wpływa na morfologię ziaren, liczbę defektów powierzchniowych (w tym udział centrów Ti^{3+}), powierzchnię właściwą oraz energię przerwy wzbronionej. Parametry te determinują następnie poziom polaryzacji oraz stabilność dielektryczną kompozytów BST/polimer.
- Chemiczna budowa osnowy polimerowej, w tym segmentowa ruchliwość łańcucha, temperatura zeszklenia polimeru i rodzaj zastosowanych monomerów, w istotnym stopniu kształtują właściwości otrzymanych kompozytów. Polimery o większym usztywnieniu łańcucha charakteryzowały się niższymi stratami dielektrycznymi i lepszą stabilnością przenikalności, natomiast polimery bardziej miękkie segmentowo umożliwiały osiągnięcie wyższych wartości ϵ' .
- Efektywne zwilżanie cząstek BST przez osnowę polimerową zależy od jej budowy chemicznej, a szczególnie od obecności grup aromatycznych oraz tert-butyłowych, które sprzyjają tworzeniu jednorodnej mikrostruktury i ograniczają porowatość kompozytów. Jednorodne otaczanie ziaren BST zmniejsza intensywność zjawisk relaksacyjnych na granicy faz i poprawia stabilność dielektryczną materiału.
- Zastosowana metoda formowania kompozytów BST/polimer istotnie wpływa na ich mikrostrukturę, gęstość, porowatość oraz odpowiedź dielektryczną. *Tape casting* umożliwia uzyskanie cienkich, jednorodnych folii. W metodzie *photo-tape casting* kluczowe okazało się kontrolowanie skurczu fotopolimeryzacyjnego, natomiast metoda

osadzania topionego materiału (FDM) wymagała precyzyjnego doboru parametrów druku, dając jednocześnie możliwość formowania struktur 3D o dowolnej geometrii.

- W próbkach otrzymanych metodą *photo-tape casting* zaobserwowano powstawanie pęknięć międzyfazowych związanych ze skurczem fotopolimeryzacyjnym, co wskazuje na konieczność dalszej optymalizacji zarówno składu mieszaniny monomerów, jak i parametrów procesu naświetlania. Pozwoli to ograniczyć naprężenia powstające podczas procesu sieciowania monomeru.
- Przenikalność dielektryczna oraz straty dielektryczne kompozytów BST/polimer są determinowane sprzężeniem trzech czynników: struktury fazy ceramicznej, polaryzowalności osnowy polimerowej oraz jednorodności mikrostruktury wynikającej z procesu formowania. Materiały o największej stabilności temperaturowej uzyskano dla kompozytów z polimerami o niskiej polaryzowalności, natomiast podwyższoną przenikalność osiągnięto w układach o większej ruchliwości segmentowej osnowy.
- Opracowanie filamentu kompozytowego BST/polimer do technologii osadzania topionego materiału (FDM) stanowi istotne osiągnięcie technologiczne, umożliwiające przyrostowe wytwarzanie elementów dielektrycznych o złożonej geometrii i stanowiące rzadko opisywany w literaturze kierunek rozwoju dla materiałów z fazą BST.
- Kompleksowe podejście obejmujące syntezę proszków BST, projektowanie dyspersji polimerowych oraz optymalizację metod formowania potwierdziło, że właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych mogą być precyzyjnie kształtowane poprzez równoczesną kontrolę wszystkich trzech obszarów, co stwarza szerokie perspektywy dalszych badań nad kompozytami BST/polimer o jeszcze lepszych właściwościach dielektrycznych i funkcjonalnych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Suchanicz, *Ferroelektryczność tytanianów*, Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków, 2008.
- [2] J. Suchanicz, *Bezołowiowe tytaniany ferroelektryczne*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, 2016.
- [3] P. Dulian, K.W. Ciurowa, W. Bąk, C. Kajtoch, *Możliwości wytwarzania zaawansowanej elektroceramiki na bazie tytanianu baru metodą mechanochemiczną*, *Mech. Czas. Tech.* 26 (2012).
- [4] K. Osińska, Y. Yashchyshyn, H. Bernard, J. Dzik, D. Czekaj, *Kompozyty ceramiczno-polimerowe do zastosowań mikrofalowych*, *Mater. Ceram.* 64 (2012) 33–37.
- [5] A. Kaur, A. Singh, L. Singh, *Structural and Optical Properties of Iron Doped Barium Strontium Titanate*, 0033 (2014) 26–28.
- [6] K.T. Kim, C. Il Kim, *Electrical and dielectric properties of Ce-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films*, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4708–4712. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.199>.
- [7] M. Hafid, S. Takeoka, S. Nishida, T. Fukami, J. Sheng, *Dielectric and conduction properties in nickel doped barium strontium titanate ceramics*, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 37 (1998) 3370–3373. <https://doi.org/10.1143/jjap.38.302>.

- [8] A. Ries, A.Z. Simões, M. Cilense, M.A. Zaghete, J.A. Varela, Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method, *Mater. Charact.* 50 (2003) 217–221. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00095-0).
- [9] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, T. Orkisz, J. Orkisz, G. Smalarz, Impedance spectroscopic studies of sol-gel derived barium strontium titanate thin films, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.036>.
- [10] S.W. Kim, H.I. Choi, M.H. Lee, J.S. Park, D.J. Kim, D. Do, M.H. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, Electrical properties and phase of BaTiO₃ – SrTiO₃ solid solution, 39 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.119>.
- [11] K. Tsuzuku, M. Couzi, In situ investigation of chemical reactions between BaCO₃ and anatase or rutile TiO₂, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4481–4487. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6310-9>.
- [12] G. Singh Kathait, V. Rohilla, P. Thapliyal, D. Biswas, S. Singh, Effect of Different Strontium Content on Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Ceramic, *Int. J. Latest Technol. Eng.* VI (2017) 75–79. www.ijltemas.in.
- [13] Sonia, R.K. Patel, P. Kumar, C. Prakash, D.K. Agrawal, Low temperature synthesis and dielectric, ferroelectric and piezoelectric study of microwave sintered BaTiO₃ ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1585–1589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.045>.
- [14] T. Badapanda, V. Senthil, D.K. Rana, S. Panigrahi, S. Anwar, Relaxor ferroelectric behavior of “a” site deficient Bismuth doped Barium Titanate ceramic, *J. Electroceramics.* 29 (2012) 117–124. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9754-z>.
- [15] S. Kongtaweelert, D.C. Sinclair, S. Panichphant, Phase and morphology investigation of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (x = 0.6, 0.7 and 0.8) powders, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 474–477. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.11.043>.
- [16] J. Li, D. Jin, L. Zhou, J. Cheng, Dielectric properties of Barium Strontium Titanate (BST) ceramics synthesized by using mixed-phase powders calcined at varied temperatures, *Mater. Lett.* 76 (2012) 100–102. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.045>.
- [17] Y. Li, Y. Qu, Dielectric properties and substitution mechanism of samarium-doped Ba_{0.68}Sr_{0.32}TiO₃ ceramics, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 82–85. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.030>.

- [18] M.H. Badr, L.M.S. El-Deen, A.H. Khafagy, D.U. Nassar, Structural and mechanical properties characterization of barium strontium titanate BST ceramics, *J. Electroceramics*. 27 (2011) 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10832-011-9664-5>.
- [19] C.C. Yang, Study of alkaline nanocomposite polymer electrolytes based on PVA-ZrO₂-KOH, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 131 (2006) 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.036>.
- [20] A. Habib, R. Haubner, N. Stelzer, Effect of temperature, time and particle size of Ti precursor on hydrothermal synthesis of barium titanate, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 152 (2008) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.06.018>.
- [21] Z. Wu, M. Yoshimura, Investigations on procedures of the fabrication of barium titanate ceramic films under hydrothermal-electrochemical conditions, *Solid State Ionics*. 122 (1999) 161–172. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00030-2).
- [22] L. Zhang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, Y.G. Wang, Dielectric relaxation in barium strontium titanate, *Solid State Commun.* 107 (1998) 769–773. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00268-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00268-3).
- [23] Z. Surowiak, D. Bochenek, J. Korzekwa, E. Nogas-Ćwikel, M. Płońska, B. Wodecka-Duś, Technologia wytwarzania, właściwości i możliwości aplikacyjne elektroceramiki ferroelektrycznej, *Mater. Ceram.* (2007) 4–16.
- [24] A. Ioachim, M.I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu, F. Vasiliu, H. V. Alexandru, C. Berbecaru, G. Stoica, Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 513–520. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.017>.
- [25] L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, R.F. Zhang, W.X. Que, Barium titanate derived from mechanochemically activated powders, *J. Alloys Compd.* 337 (2002) 226–230. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01925-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01925-9).
- [26] T.W. Tzu, K. Sato, A. Fauzi, M. Noor, Solid State Synthesis of Barium Strontium Titanate at 850°C from mechanically activated BaCO₃-SrCO₃-TiO₂ mixture., *Sch. Mater. Miner. Resour. Eng.* (2014).

- [27] K. İcin, S. Öztürk, D.D. Çakil, S.E. Sünbül, Effect of the stoichiometric ratio on phase evolution and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ produced with mechanochemical process using mill scale, *Ceram. Int.* 46 (2020) 14150–14160. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.222>.
- [28] T. Sikora, *Mechanochemiczne wytwarzanie proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych dla wybranych kompozytowych materiałów inżynierskich*, Kraków, 2015.
- [29] K.T. Kim, C. Il Kim, The effect of Cr doping on the microstructural and dielectric properties of (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ thin films, *Thin Solid Films.* 472 (2005) 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.128>.
- [30] T. Shet, R. Bhimireddi, K.B.R. Varma, Grain size-dependent dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈ ceramics, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 9253–9266. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0172-5>.
- [31] M. Saleem, I.S. Kim, J.S. Song, S.J. Jeong, M.S. Kim, S. Yoon, Synthesis, sintering and dielectric properties of a BaTiO₃-Ni composite, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7329–7335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.075>.
- [32] T.K. Song, J. Kim, S.I. Kwun, Size effects on the quantum paraelectric SrTiO₃ nanocrystals, *Solid State Commun.* 97 (1996) 143–147. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00615-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00615-X).
- [33] C. Engineering, I. Materials, Sol-gel derived Barium Titanate Thin Films, *Mater. Sci.* (2006) 1–12.
- [34] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimäki, S. Leppävuori, Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ powders with B₂O₃ additive prepared by the sol-gel method for use as microwave material, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5 (2002) 215–221. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(02\)00076-8](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(02)00076-8).
- [35] C. Sürig, K.A. Hempel, D. Bonnenberg, Formation and microwave absorption of barium and strontium ferrite prepared by sol-gel technique, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2836–2838. <https://doi.org/10.1063/1.110303>.
- [36] Z. Wang, S. Jiang, G. Li, M. Xi, T. Li, Synthesis and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders by citric acid gel method, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1105–1109. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.015>.

- [37] D. Bao, Z. Wang, W. Ren, L. Zhang, X. Yao, Crystallization kinetics of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ sols and sol–gel synthesis of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films, *Ceram. Int.* 25 (1999) 261–265. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00034-0).
- [38] P. Du, I.M. Miranda Salvado, P.M. Vilarinho, Limits of formation of random grown perovskite and pyrochlore phases in sol-gel derived La modified lead zirconate titanate thin films, *Thin Solid Films.* 375 (2000) 19–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01172-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01172-X).
- [39] S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, J. Khemprasit, Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.005>.
- [40] B. Wodecka-Duś, A. Lisińska-Czekaj, T. Orkisz, M. Adamczyk, K. Osińska, L. Kozielski, D. Czekaj, The sol-gel synthesis of barium strontium titanate ceramics, *Mater. Sci.* 25 (2007) 791–799.
- [41] C.J. Kim, S.G. Hong, Ferroelectric properties of bismuth titanate niobate Bi₇Ti₄NbO₂₁ thin film, *Thin Solid Films.* 365 (2000) 58–60. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00654-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00654-4).
- [42] M.S. Bozgeyik, J.S. Cross, H. Ishiwara, K. Shinozaki, Electrical and memory window properties of Sr_{0.8-x}Ba_xBi_{2.2}Ta_{2-y}Zr_yO₉ ferroelectric gate in metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structure, *J. Electroceramics.* 28 (2012) 158–164. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9698-3>.
- [43] M. Borlaf, M.T. Colomer, A. De Andrés, F. Cabello, R. Serna, R. Moreno, TiO₂/Eu³⁺ thin films with high photoluminescence emission prepared by electrophoretic deposition from nanoparticulate sols, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 5152–5159. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402445>.
- [44] C.Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Sponge-like carbon monoliths: Porosity control of 3D-printed carbon supports and its influence on the catalytic performance, *Chem. Eng. J.* 432 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134218>.
- [45] Y. Tao, P.P. Pescarmona, Nanostructured oxides synthesised via scCO₂-assisted sol-gel methods and their application in catalysis, *Catalysts.* 8 (2018) 1–28. <https://doi.org/10.3390/catal8050212>.

- [46] P. Wiśniewski, Dodatki organiczne we współczesnej ceramice. Część I., *Szkło i Ceram.* 59 (2008) 9–14.
- [47] D. Hotza, P. Greil, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 202 (1995) 206–217. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09785-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09785-6).
- [48] R. Zurowski, M. Gluszek, A. Antosik, E. Pietrzak, G. Rokicki, M. Szafran, Copolymers dispersions designed to shaping of ceramic materials: Investigations of glass transition temperature, thermal stability and decomposition of water-thinnable binders, *J. Therm. Anal. Calorim.* 132 (2018) 453–461. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6955-3>.
- [49] J. Böhnlein-Mauß, W. Sigmund, G. Wegner, W.H. Meyer, F. Heßel, K. Seitz, A. Roosen, The function of polymers in the tape casting of alumina, *Adv. Mater.* 4 (1992) 73–81. <https://doi.org/10.1002/adma.19920040203>.
- [50] Y. Guo, N. Meng, Y. Zhang, J. Xu, E. Pawlikowska, C. Wu, M. Szafran, F. Gao, Characterization and performance of plate-like Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene -chlorotrifluoroethylene) composites with high permittivity and low loss, *Polymer (Guildf)*. 203 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122777>.
- [51] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, A. Turturro, Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 26 (1988) 785–794. <https://doi.org/10.1002/polb.1988.090260405>.
- [52] Y. Guo, S. Wu, S. Liu, J. Xu, E. Pawlikowska, M. Szafran, A. Rydosz, F. Gao, Enhanced dielectric tunability and energy storage density of sandwich-structured Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/PVDF composites, *Mater. Lett.* 306 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130910>.
- [53] Q. Qi, L. Ma, B. Zhao, S. Wang, X. Liu, Y. Lei, C.B. Park, An Effective Design Strategy for the Sandwich Structure of PVDF/GNP-Ni-CNT Composites with Remarkable Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 36568–36577. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10600>.
- [54] K.B. Mustapha, K.M. Metwalli, A review of fused deposition modelling for 3D printing of smart polymeric materials and composites, *Eur. Polym. J.* 156 (2021) 110591. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110591>.

- [55] D. Czekaj, J. Micior, A. Lisińska-Czekaj, A new microwave ceramic - Polymer composite with 0-3 connectivity, *Arch. Metall. Mater.* 59 (2014) 231–235. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0037>.
- [56] F. Gao, K. Zhang, Y. Guo, J. Xu, M. Szafran, (Ba, Sr)TiO₃/polymer dielectric composites—progress and perspective, *Prog. Mater. Sci.* 121 (2021) 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100813>.
- [57] I. Farina, R. Sharma, R. Singh, A. Batish, N. Singh, F. Fraternali, F. Colangelo, Mechanical characterization of FDM filaments with PVDF matrix reinforced with Graphene and Barium Titanate, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 999 (2020). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/999/1/012010>.
- [58] L.J. Yin, Y. Zhao, J. Zhu, M. Yang, H. Zhao, J.Y. Pei, S.L. Zhong, Z.M. Dang, Soft, tough, and fast polyacrylate dielectric elastomer for non-magnetic motor, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24851-w>.
- [59] C. Wang, G. He, S. Chen, H. Luo, Y. Yang, D. Zhang, Achieving high breakdown strength and energy density in all-organic sandwich-structured dielectrics by introducing polyacrylate elastomers, *J. Mater. Chem. A.* (2022) 9103–9113. <https://doi.org/10.1039/d1ta09933g>.
- [60] H. Qin, K. Liu, M. Tian, J. Mi, L. Zhang, How interfacial strength affects dielectric performance in Silica/Poly(methyl acrylate) nanocomposites?, *Polymer (Guildf)*. 256 (2022) 125199. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125199>.
- [61] Y.H. Wu, S.T. Xing, R.M. Zheng, S.Q. Liu, Z.F. Deng, H.Z. Liu, P.P. Wang, L. Liu, Interface design for enhancing the wettability of liquid metal to polyacrylate for intrinsically soft electronics, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 6755–6763. <https://doi.org/10.1039/c8tc02003e>.
- [62] C. Jean-Mistral, A. Sylvestre, S. Basrour, J.J. Chaillout, Dielectric properties of polyacrylate thick films used in sensors and actuators, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/7/075019>.

- [63] W. Pholauyphon, R.N. Bulakhe, J. Praneerad, R. Attajak, J. Manyam, I. In, P. Paoprasert, Ultrahigh-performance titanium dioxide-based supercapacitors using sodium polyacrylate-derived carbon dots as simultaneous and synergistic electrode/electrolyte additives, *Electrochim. Acta.* 390 (2021) 138805. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138805>.
- [64] W. Hu, X. Niu, L. Li, S. Yun, Z. Yu, Q. Pei, Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites, *Nanotechnology.* 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/34/344002>.
- [65] C. Hofstetter, S. Orman, S. Baudis, J. Stampfl, Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.025>.
- [66] W. Xu, S.W. Rhee, Hysteresis-free organic field-effect transistors with high dielectric strength cross-linked polyacrylate copolymer as a gate insulator, *Org. Electron.* 11 (2010) 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.01.026>.
- [67] C. Yang, W. Lin, Z. Li, R. Zhang, H. Wen, B. Gao, G. Chen, P. Gao, M.M.F. Yuen, C.P. Wong, Water-based isotropically conductive adhesives: Towards green and low-cost flexible electronics, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4582–4588. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101433>.
- [68] A. Bobrovsky, N. Boiko, V. Shibaev, Unusual electro-optical behaviour of the nematic polyacrylate, *Liq. Cryst.* 44 (2017) 1870–1876. <https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1342004>.
- [69] J.A. Cheng, C.S. Chuang, M.N. Chang, Y.C. Tsai, H.P.D. Shieh, Controllable carrier density of pentacene field-effect transistors using polyacrylates as gate dielectrics, *Org. Electron.* 9 (2008) 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.08.004>.
- [70] P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 915–1015. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>.

- [71] W. Bin Ying, G. Wang, Z. Kong, C.K. Yao, Y. Wang, H. Hu, F. Li, C. Chen, Y. Tian, J. Zhang, R. Zhang, J. Zhu, A Biologically Muscle-Inspired Polyurethane with Super-Tough, Thermal Reparable and Self-Healing Capabilities for Stretchable Electronics, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009869>.
- [72] R.G. Lorenzini, W.M. Kline, C.C. Wang, R. Ramprasad, G.A. Sotzing, The rational design of polyurea & polyurethane dielectric materials, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 3529–3533. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.003>.
- [73] Y. Jia, L. Zhang, M. Qin, Y. Li, S. Gu, Q. Guan, Z. You, Highly efficient self-healable and robust fluorinated polyurethane elastomer for wearable electronics, *Chem. Eng. J.* 430 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133081>.
- [74] X. Duan, W. Cao, X. He, M. Wang, R. Cong, Z. Zhang, C. Ning, C. Wang, S. Zhao, Z. Li, W. Gao, Realization of dual crosslinked network robust, high toughness self-healing polyurethane elastomers for electronics applications, *Chem. Eng. J.* 476 (2023) 146536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146536>.
- [75] A. Reghunadhan, J. Datta, M. Jaroszewski, N. Kalarikkal, S. Thomas, Polyurethane glycolysate from industrial waste recycling to develop low dielectric constant, thermally stable materials suitable for the electronics, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 2110–2120. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.012>.
- [76] G. Rokicki, P.G. Parzuchowski, M. Mazurek, Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications, *Polym. Adv. Technol.* 26 (2015) 707–761. <https://doi.org/10.1002/PAT.3522>.
- [77] M.M. Mazurek-Budzyńska, G. Rokicki, M. Drzewicz, P.A. Guńka, J. Zachara, Bis(cyclic carbonate) based on d-mannitol, d-sorbitol and di(trimethylolpropane) in the synthesis of non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s, *Eur. Polym. J.* 84 (2016) 799–811. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.04.021>.
- [78] D. Wołosz, P.G. Parzuchowski, A. Świdorska, Synthesis and characterization of the non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s obtained via polycondensation route, *Eur. Polym. J.* 155 (2021) 110574. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2021.110574>.
- [79] H. Chen, C. Yang, C. Fu, L. Zhao, Z. Gao, The size effect of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films on the ferroelectric properties, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4171–4177. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.027>.

- [80] J. Iskandar, R.P. Jenie, U.J. Siregar, B. Yulianto, Application of thin film barium strontium titanate (BST) in a microcontroller based tool to measure oxygen saturation in blood, *Ferroelectrics*. 554 (2020) 134–143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1684755>.
- [81] M. Mikolajek, T. Reinheimer, N. Bohn, C. Kohler, M.J. Hoffmann, J.R. Binder, Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49639-3>.
- [82] U.O. Uyor, V.S. Aigbodion, C.O. Ujah, O.A. Nwoke, A.D. Omah, Synthesis, characterization, and dielectric properties of surface-functionalized ferroelectric ceramic composites, *Surf. Modif. Funct. Ceram. Compos.* (2023) 115–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85883-0.00022-3>.
- [83] L. Ramajo, M.S. Castro, M.M. Reboredo, Effect of silane as coupling agent on the dielectric properties of BaTiO₃-epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1852–1859. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2007.04.003>.
- [84] M. Iijima, N. Sato, I. Wuled Lenggoro, H. Kamiya, Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 352 (2009) 88–93. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2009.10.005>.
- [85] T.T.M. Phan, N.C. Chu, V.B. Luu, H. Nguyen Xuan, D.T. Pham, I. Martin, P. Carrière, Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO₃ nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/BaTiO₃ nanocomposites, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 1 (2016) 90–97. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMMD.2016.04.005>.
- [86] P. Hu, S. Gao, Y. Zhang, L. Zhang, C. Wang, Surface modified BaTiO₃ nanoparticles by titanate coupling agent induce significantly enhanced breakdown strength and larger energy density in PVDF nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.* 156 (2018) 109–116. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2017.12.025>.
- [87] D. Yang, Y. Ni, X. Kong, Y. Wang, L. Zhang, A mussel-like inspired modification of BaTiO₃ nanoparticles using catechol/polyamine co-deposition and silane grafting for high-performance dielectric elastomer composites, *Compos. Part B Eng.* 172 (2019) 621–627. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.101>.

- [88] E. Pawlikowska, *Ferroelektryczne kompozyty ceramiczno-polimerowe do zastosowań mikrofalowych*. Rozprawa doktorska, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.057>.
- [89] Y. Yashchyshyn, K. Godziszewski, P. Bajurko, J. Modelski, M. Szafran, E. Bobryk, E. Pawlikowska, G. Tarapata, J. Weremczuk, R. Jachowicz, Tunable ferroelectric ceramic-polymer composites for sub-THz applications, *Eur. Microw. Week 2013, EuMW 2013 - Conf. Proceedings; EuMC 2013 43rd Eur. Microw. Conf. (2013)* 676–679.
- [90] S.N. Basahel, E.-H.M. Diefallah, Kinetic analysis of thermal decomposition reactions. VII. Effect of radiation and doping on the thermal decomposition of BaCO₃–TiO₂ and SrCO₃–TiO₂ crystalline mixtures, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 888–893. <https://doi.org/10.1139/v92-118>.
- [91] Y.B. Kholam, S. V. Bhoraskar, S.B. Deshpande, H.S. Potdar, N.R. Pavaskar, S.R. Sainkar, S.K. Date, Simple chemical route for the quantitative precipitation of barium-strontium titanate precursor leading to Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1871–1879. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01091-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01091-1).
- [92] C. Rodenbücher, G. Bihlmayer, C. Korte, D. Rytz, J. Szade, K. Szot, An Operando Study of the Thermal Reduction of BaTiO₃ Crystals: The Nature of the Insulator–Metal Transition of the Surface Layer, *Crystals.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13081278>.
- [93] E. Pietrzak, E. Pawlikowska, K. Godziszewski, Y. Yashchyshyn, M. Szafran, Tunable ceramic-polymer composites for electronic applications, *Compos. Theory Pract.* 1 (2015) 54–57.
- [94] L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, Dependence of the Structural and Dielectric Properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramic Solid Solutions on Raw Material Processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2015–2020. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(99\)00010-2](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(99)00010-2).
- [95] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Synthesis of thin films of barium titanate and barium strontium titanate nanotubes on titanium substrates, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2329–2332. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.075>.

- [96] S.W. Yun, K.T. Lee, K.S. Lee, S.M. Nam, J.H. Koh, Y. Nam, Microwave properties of CuO-doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thick-film interdigital capacitors on alumina substrates, *J. Korean Phys. Soc.* 59 (2011) 2457–2461. <https://doi.org/10.3938/jkps.59.2457>.
- [97] M. Haghzadeh, C. Armiento, A. Akyurtlu, All-Printed Flexible Microwave Varactors and Phase Shifters Based on a Tunable BST/Polymer, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 65 (2017) 2030–2042. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2017.2659227>.
- [98] M. Haghzadeh, C. Armiento, A. Akyurtlu, Fully printed varactors and phase shifters based on a BST/polymer ink for tunable microwave applications, *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig.* 2016-Augus (2016). <https://doi.org/10.1109/MWSYM.2016.7540070>.
- [99] R. Pampuch, *Współczesne materiały ceramiczne*, (2005).
- [100] R. Pampuch, *An Introduction to Ceramics*, Springer, 2014.
- [101] M. Szafran, K. Konopka, E. Bobryk, K.J. Kurzydłowski, Ceramic matrix composites with gradient concentration of metal particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 651–654. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.046>.
- [102] X. Lv, J. Liu, J. Zhao, M. Wang, Z. Pan, Microstructure, magnetodielectric and multiferroic properties in PVDF-based sandwich-structured composites, *J. Alloys Compd.* 918 (2022) 165772. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165772>.
- [103] R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek, *Nauka o procesach ceramicznych*, (1992).
- [104] P. Falkowski, K. Scisel, Sacrificial paste for fabrication of ceramic materials by layer-by-layer method, *Arch. Metall. Mater.* 61 (2016) 1113–1118. <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0239>.
- [105] C. Fiori, G. De Portu, Tape Casting: a Technique for Preparing and Studying New Materials., *Br. Ceram. Proc.* (1986) 213–225.
- [106] D. Hotza, R.K. Nishihora, R.A.F. Machado, P. Geffroy, T. Chartier, S. Bernard, Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 1 (2019) 21–41. <https://doi.org/10.1002/ces2.10009>.

- [107] E. Pietrzak, P. Wieceńska, E. Pawlikowska, M. Szafran, Colloidal processing of Al₂O₃ and BST materials: Investigations of thermal stability and decomposition of green bodies, *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 365–376. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6401-6>.
- [108] A.L. Da Silva, A.M. Bernardin, D. Hotza, Forming of thin porcelain tiles: A comparison between tape casting and dry pressing, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3761–3767. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.044>.
- [109] X. Hu, A.M. Sansi Seukep, V. Senthoran, L. Wu, L. Wang, C. Zhang, J. Wang, Progress of Polymer-Based Dielectric Composites Prepared Using Fused Deposition Modeling 3D Printing, *Nanomaterials.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13192711>.
- [110] R. Patel, C. Desai, S. Kushwah, M.H. Mangrola, A review article on FDM process parameters in 3D printing for composite materials, *Mater. Today Proc.* 60 (2022) 2162–2166. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.385>.
- [111] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives, *Materials (Basel).* 11 (2018) 840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
- [112] A.D. Mazurchevici, D. Nedelcu, R. Popa, Additive manufacturing of composite materials by FDM technology: A review, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 27 (2020) 179–192. <https://doi.org/10.56042/ijems.v27i2.45920>.
- [113] D. Syrlybayev, B. Zharylkassyn, A. Seisekulova, M. Akhmetov, A. Perveen, D. Talamona, Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts — A, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 1–35. <https://doi.org/10.3390/polym13101587>.
- [114] I.J. Solomon, P. Sevvel, J. Gunasekaran, A review on the various processing parameters in FDM, *Mater. Today Proc.* 37 (2020) 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.484>.
- [115] R.B. Kristiawan, F. Imaduddin, D. Ariawan, Ubaidillah, Z. Arifin, A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters, *Open Eng.* 11 (2021) 639–649. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>.

- [116] E. Andrzejewska, Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers, in: Three-Dimensional Microfabr. Using Two-Phot. Polym., Elsevier, 2016: pp. 62–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35321-2.00004-2>.
- [117] Z. Huang, Y. Gu, X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with ppm Level of Organic Photocatalyst, *Macromol. Rapid Commun.* 38 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/marc.201600461>.
- [118] Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities, *Macromolecules.* 43 (2010) 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- [119] A. Ribas-Massonis, M. Cicujano, J. Duran, E. Besalú, A. Poater, Free-Radical Photopolymerization for Curing Products for Refinish Coatings Market, *Polymers (Basel).* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14142856>.
- [120] J. Wu, Z. Zhao, C.M. Hamel, X. Mu, X. Kuang, Z. Guo, H.J. Qi, Evolution of material properties during free radical photopolymerization, *J. Mech. Phys. Solids.* 112 (2018) 25–49. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.11.018>.
- [121] J.W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T.R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W.R. Zimbeck, D. Long, Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2613–2619. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.12.003>.
- [122] J. Crivello, The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators, *J. Of Polymer Sci. Part A Polym. Chem.* 37 (1999) 4241–4254.
- [123] M. Sangermano, I. Roppolo, A. Chiappone, New horizons in cationic photopolymerization, *Polymers (Basel).* 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10020136>.
- [124] M. Sangermano, Recent advances in cationic photopolymerization, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 32 (2019) 233–236. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.32.233>.
- [125] M. Sangermano, N. Razza, J.V. Crivello, Cationic UV-curing: Technology and applications, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 775–793. <https://doi.org/10.1002/mame.201300349>.

- [126] J. V. Crivello, B. Falk, M.R. Zonca, Photoinduced Cationic Ring-Opening Frontal Polymerizations of Oxetanes and Oxiranes, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 1630–1646. <https://doi.org/10.1002/pola.20012>.
- [127] I. Arvanitidis, D. Sichen, S. Seetharaman, A study of the thermal decomposition of BaCO₃, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 27 (1996) 409–416. <https://doi.org/10.1007/BF02914905/METRICS>.
- [128] P. Ptáček, E. Bartoníčková, J. Švec, T. Opravil, F. Šoukal, F. Frajkorová, The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs, *Ceram. Int.* 41 (2015) 115–126. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.08.043>.
- [129] J. Szade, K. Szot, M. Kulpa, J. Kubacki, C. Lenser, R. Dittmann, R. Waser, Electronic structure of epitaxial Fe-doped SrTiO₃ thin films, *Phase Transitions.* 84 (2011) 489–500. <https://doi.org/10.1080/01411594.2010.551806>.
- [130] K. Uchino, S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals, *Ferroelectrics.* 44 (1982) 55–61. <https://doi.org/10.1080/00150198208260644>.
- [131] A.R. Von Hippel, *Dielectrics and waves*, Chapman & Hall, New York, 1954. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Dielectrics+and+Waves&author=Von+Hippel,+R.&publication_year=1954.
- [132] A. Chełkowski, *Dielectric Physics*, PWN, Warszawa, 1980. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/32/7/043>.
- [133] F.. Kremer, A.. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, (2003) 729.
- [134] J. Łoś, A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska, Critical-like behavior of low-frequency dielectric properties in compressed liquid crystalline octyloxycyanobiphenyl (8OCB) and its nanocolloid with paraelectric BaTiO₃, *J. Mol. Liq.* 377 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.121555>.
- [135] S.J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska, W. Bulejak, J. Łoś, S. Starzonek, M. Szafran, F. Gao, Critical Insight into Pretransitional Behavior and Dielectric Tunability of Relaxor Ceramics, *Materials (Basel).* 16 (2023) 7634. <https://doi.org/10.3390/ma16247634>.

- [136] A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska, S. Starzonek, New scaling paradigm for dynamics in glass-forming systems, *Prog. Mater. Sci.* 134 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2023.101074>.
- [137] A. Drozd-Rzoska, Universal behavior of the apparent fragility in ultraslow glass forming systems, *Sci. Rep.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1038/S41598-019-42927-Y>.
- [138] A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska, M. Paluch, Universal critical-like scaling of dynamic properties in symmetry-selected glass formers, *J. Chem. Phys.* 129 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3000626>.
- [139] S. Starzonek, S.J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska, S. Pawlus, E. Biała, J.C. Martinez-Garcia, L. Kistersky, Fractional Debye-Stokes-Einstein behaviour in an ultraviscous nanocolloid: glycerol and silver nanoparticles, *Soft Matter.* 11 (2015) 5554–5562. <https://doi.org/10.1039/C5SM00266D>.
- [140] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, GTTI, Moscow, 1938.
- [141] J.M. Honig, J. Spalek, *A primer to the theory of critical phenomena*, (2018) 162.
- [142] X. Su, J.J. Li, Y. Hou, R. Yin, J.J. Li, S. Qin, Y. Su, L. Qiao, C. Liu, Y. Bai, Large electrocaloric effect over a wide temperature span in lead-free bismuth sodium titanate-based relaxor ferroelectrics, *J. Mater.* 9 (2023) 289–298. <https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2022.10.005>.
- [143] X.G. Tang, K.H. Chew, H.L.W. Chan, Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics, *Acta Mater.* 52 (2004) 5177–5183. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2004.07.028>.
- [144] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru, Relaxing with relaxors: A review of relaxor ferroelectrics, *Adv. Phys.* 60 (2011) 229–327. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.555385>.
- [145] A. Peliz-Barranco, F. Caldern-Piar, O. Garca-Zaldvar, Y. Gonzalez-Abreu, Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics, *Adv. Ferroelectr.* (2012). <https://doi.org/10.5772/52149>.
- [146] Q. ZHANG, J. ZHAI, L.B. KONG, RELAXOR FERROELECTRIC MATERIALS FOR MICROWAVE TUNABLE APPLICATIONS, *J. Adv. Dielectr.* 02 (2012) 1230002. <https://doi.org/10.1142/S2010135X12300022>.

- [147] K. Uchino, Relaxor Ferroelectric-Based Ceramics, *Adv. Piezoelectric Mater.* (2017) 127–153. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00003-5>.
- [148] M. Hagiwara, Y. Ehara, N. Novak, N.H. Khansur, A. Ayrikyan, K.G. Webber, S. Fujihara, Relaxor-ferroelectric crossover in $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$: Origin of the spontaneous phase transition and the effect of an applied external field, *Phys. Rev. B.* 96 (2017). <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.96.014103>.
- [149] H. Palneedi, M. Peddigari, G.T. Hwang, D.Y. Jeong, J. Ryu, High-Performance Dielectric Ceramic Films for Energy Storage Capacitors: Progress and Outlook, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018). <https://doi.org/10.1002/ADFM.201803665>.
- [150] J.D. Bobic, M.M. Vijatovic Petrovic, B.D. Stojanovic, Review of the most common relaxor ferroelectrics and their applications, *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides.* (2018) 233–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00011-6>.
- [151] G. Wang, Z. Lu, Y. Li, L. Li, H. Ji, A. Feteira, D. Zhou, D. Wang, S. Zhang, I.M. Reaney, Electroceramics for High-Energy Density Capacitors: Current Status and Future Perspectives, *Chem. Rev.* 121 (2021) 6124–6172. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C01264>.
- [152] L. Kumar Pradhan, M. Kar, Relaxor Ferroelectric Oxides: Concept to Applications, *Multifunct. Ferroelectr. Mater.* (2021). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.96185>.
- [153] A. Xie, J. Fu, R. Zuo, X. Jiang, T. Li, Z. Fu, Y. Yin, X. Li, S. Zhang, Supercritical Relaxor Nanograined Ferroelectrics for Ultrahigh-Energy-Storage Capacitors, *Adv. Mater.* 34 (2022). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202204356>.
- [154] S. Siddabattuni, T.P. Schuman, F. Dogan, Dielectric Properties of Polymer–Particle Nanocomposites Influenced by Electronic Nature of Filler Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1917–1927. <https://doi.org/10.1021/AM3030239>.
- [155] Z.M. Dang, J.K. Yuan, J.W. Zha, T. Zhou, S.T. Li, G.H. Hu, Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 660–723. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2011.08.001>.
- [156] P. Thomas, R.S.E. Ravindran, K.B.R. Varma, Dielectric properties of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Composites, *Proc. IEEE Int. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater.* (2013). <https://doi.org/10.1109/ICPADM.2012.6319009>.

- [157] P. Thomas, K.T. Varughese, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.12.014>.
- [158] R. Gerhard-Multhaupt, Less can be more holes in polymers lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 9 (2002) 850–859. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2002.1038668>.
- [159] M. Forstmeier, M. Yuan, S. Perini, M. Lanagan, B. Foley, Dielectric characterization of paraelectric particle-loaded polymer matrix composites and commercial photoresins at W-band frequencies, *Heliyon.* 9 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13458>.
- [160] A. Malas, D. Isakov, K. Couling, G.J. Gibbons, Fabrication of High Permittivity Resin Composite for Vat Photopolymerization 3D Printing: Morphology, Thermal, Dynamic Mechanical and Dielectric Properties, *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 3818. 12 (2019) 3818. <https://doi.org/10.3390/MA12233818>.
- [161] O.A. Omoniyi, R. Mansour, M.J. Cardona, M.L. Briuglia, R.L. O’Leary, J.F.C. Windmill, Fabrication and characterization of a novel photoactive-based (0–3) piezocomposite material with potential as a functional material for additive manufacturing of piezoelectric sensors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 11883–11892. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-05818-5/TABLES/2>.
- [162] H.S.H.J. Kim, B.H. Lee, S.W. Choi, S. Kim, H.S.H.J. Kim, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1473–1482. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2007.01.004>.
- [163] T.J. Swait, C. Soutis, F.R. Jones, Optimisation of interfacial properties for tensile strength by plasma polymerisation, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 2302–2309. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.08.005>.
- [164] A.K. Jonscher, The Universal Dielectric response and its Physical Significance, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (1992) 407–423. <https://doi.org/10.1109/14.142701>.
- [165] K. Osińska, M. Adamczyk, J. Dzik, H. Bernard, D. Czekaj, Fabrication and Characterization of BST60/40//PVDF Ceramic-Polymer Composite, *Arch. Metall. Mater.* 56 (2011). <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0121-x>.

WYKAZ SKRÓTÓW

ABS	–	terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy
AC	–	kwasy akrylowe
AM	–	(ang. <i>additive manufacturing</i>), metody przyrostowe
APS	–	nadsiarczan amonu
BA	–	akrylan butylu
BMA	–	metakrylan butylu
BST	–	tytanian barowo-strontowy
BT	–	tytanian baru
CEA	–	akrylan 2-karboksyetylu
COx	–	3-etylo-3-oksetanometanol (Curalite Ox)
DA	–	akrylan dodecyłu
DLP	–	(ang. <i>digital light processing</i>), cyfrowe przetwarzanie światła
DMA	–	metakrylan dodecyłu
DTA	–	(ang. <i>differential thermal analysis</i>), różnicowa analiza termiczna
DTG	–	(ang. <i>derivative thermogravimetry</i>), różniczkowa analiza termogravimetryczna
EHGE	–	eter glicydylowo-etyloheksylowy

- FDM – (ang. *fused deposition modeling*) osadzanie topionego materiału
- HDDA – dimetakrylan 1,6-heksanodiolu
- HEA – akrylan 2-hydroksyetylu
- OA – akrylan oktylu
- PVDF – polifluorek winylidenu
- SEM – (ang. *scanning electron microscope/microscopy*), skaningowy mikroskop elektronowy/skaningowa mikroskopia elektronowa
- SLA – (ang. *stereolithography*), stereolitografia
- ST – styren
- TBA – akrylan tert-butylu
- TG – (ang. *thermogravimetry*), analiza termogravimetryczna
- XPS – (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*) rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
- XRD – (ang. *X-ray diffraction*), dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

WYKAZ SYMBOLI

A_{1190}	–	proszek BST zsyntezowany z anatazu w temp. 1190°C
A_{1260}	–	proszek BST zsyntezowany z anatazu w temp. 1260°C
A_{1340}	–	proszek BST zsyntezowany z anatazu w temp. 1340°C
C	–	stała Curie-Weissa
d_{BET}	–	średnica cząstek
d	–	gęstość proszku
d_f	–	gęstość piknometryczna próbki folii kompozytowej
d_m	–	gęstość piknometryczna próbki masy fotoutwardzalnej
ϵ	–	przenikalność dielektryczna
ϵ'	–	część rzeczywista przenikalności dielektrycznej
ϵ''	–	część urojona przenikalności dielektrycznej
m_k	–	masa kształtki nasączonej kerozyną na powietrzu
m_{kk}	–	masa kształtki w kerozynie
m_s	–	masa suchej kształtki
N	–	nasiąkliwość

f	–	częstotliwość
P_o	–	porowatość otwarta
R_1260	–	proszek BST zsyntezowany z rutyłu w temp. 1260°C
R_1340	–	proszek BST zsyntezowany z rutyłu w temp. 1340°C
T_B	–	temperatura Burnsa
T_c	–	temperatura Curie
s	–	skurcz polimeryzacyjny
S_{BET}	–	powierzchnia właściwa
V_f	–	objętość próbki folii kompozytowej
V_m	–	objętość próbki masy fotoutwardzalnej