

**UNIwersYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO
W BYDGOSZCZY**

Wydział Inżynierii Materiałowej



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Natalia Puszczkowska

**Biodegradowalne kompozyty piezoelektryczne na bazie
polilaktydu otrzymywane metodą wytłaczania**

Promotor
dr hab. Piotr Rytlewski, prof. UKW

Drugi promotor
prof. dr hab. inż. Marek Macko

Bydgoszcz 2025

Spis treści

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW	4
1. WPROWADZENIE	5
2. ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY	8
2.1 Efekt piezoelektryczny - podstawy fizyczne	8
2.2 Ceramiczne materiały piezoelektryczne	14
2.3 Polimery piezoelektryczne	21
2.4 Polimerowe kompozyty piezoelektryczne	33
2.5 Główne metody wytwarzania polimerowych materiałów piezoelektrycznych	41
2.6 Metody poprawy właściwości piezoelektrycznych	51
2.7 Biodegradowalność i biokompatybilność materiałów PLA w zastosowaniach biomedycznych	56
2.8 Wybrane główne zastosowania materiałów piezoelektrycznych	59
2.9 Podsumowanie	64
3. TEZA I CEL ROZPRAWY	66
3.1 Teza badawcza rozprawy	66
3.2 Cele rozprawy	66
3.3 Sposób realizacji celów rozprawy	67
4. METODYKA BADAŃ	68
4.1 Materiały i ich charakterystyka	68
4.2 Metody przetwórcze	68
4.3 Polaryzacja kompozytów	71
4.4 Metody badawcze	73
5. BADANIA WSTĘPNE	86
5.1 Ocena efektywności procesu wytwarzania kompozytu PLA/BT	86

5.2	Wpływ BT na właściwości mechaniczne, w tym termomechaniczne kompozytu PLA.....	92
5.3	Właściwości piezoelektryczne kompozytu PLA/BT	97
5.4	Ocena podatności kompozytu PLA/BT na działanie mikroorganizmów ..	101
6.	BADANIA ZASADNICZE.....	106
6.1	Charakterystyka folii PLA modyfikowanej ryboflawiną	106
6.2	Stabilność termiczna PLA z ryboflawiną	113
6.3	Właściwości piezoelektryczne (d_{14})	114
6.4	Podatność folii PLA z ryboflawiną na biodegradację	116
6.5	Właściwości strukturalne i przetwórcze kompozytów PLA/BT/RF	119
6.6	Właściwości piezoelektryczne (d_{33})	131
6.7	Podatność kompozytów PLA/BT/RF na biodegradację	135
6.8	Ocena biogodności i aktywności biologicznej kompozytów.....	140
7.	WNIOSKI KOŃCOWE	148
8.	STRESZCZENIE	152
9.	LITERATURA	156

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW

T_g	– Temperatura zeszklenia (°C)
T_m	– Temperatura topnienia (°C)
ΔH_m	– Entalpia topnienia (J/g)
ΔH_{cc}	– Entalpia zimnej krystalizacji (J/g)
X_c	– Stopień krystaliczności (%)
T_{pocz}	– Temperatura początku rozkładu (°C)
T_{max}	– Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu (°C)
T_{kon}	– Temperatura zakończenia rozkładu (°C)
$T_{5\%}$	– Temperatura odpowiadająca 5% ubytku masy (°C)
M_p	– Pozostałość masy po rozkładzie przy 600°C (%)
d_{33}	– Współczynnik piezoelektryczny dla ściskania (pC/N)
d_{14}	– Współczynnik piezoelektryczny dla ścinania (pC/N)
d_{31}	– Współczynnik piezoelektryczny poprzeczny (pC/N)
σ_M	– Wytrzymałość przy maksymalnej sile (MPa)
σ_B	– Wytrzymałość przy zerwaniu (MPa)
ε_M	– Wydłużenie przy maksymalnej sile (%)
ε_B	– Wydłużenie przy zerwaniu (%)
E_B	– Energia łamania (J/mm ²)
PLA	– Polilaktyd
$PLLA$	– Polilaktyd L
$PDLA$	– Polilaktyd D
$PVDF$	– Poli(fluorek winylidenu)
PHB	– Polihydroksymaślan
$PA\ 11$	– Poliamid 11
PI	– Poliimid
PP	– Polipropylen
BT	– Tytanian baru (BaTiO ₃)
RF	– Ryboflawina
ZnO	– Tlenek cynku
PZT	– Cyrkonian-tytanian ołowiu

1. WPROWADZENIE

Rozwój biomateriałów o właściwościach funkcjonalnych, takich jak piezoelektryczność, stanowi jedno z kluczowych wyzwań współczesnych aplikacji inżynierskich, m. in. inżynierii tkankowej. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem materiałów piezoelektrycznych w regeneracji kości oraz tkanek miękkich, gdzie zdolność do generowania sygnałów elektrycznych pod wpływem obciążeń mechanicznych zyskuje znaczenie w zastosowaniach klinicznych [1,2].

Współcześnie poszukuje się materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii regeneracyjnej, wspierając procesy odbudowy tkanki kostnej oraz innych tkanek organizmu [3]. Materiały takie muszą charakteryzować się biokompatybilnością, biodegradowalnością oraz zdolnością do stymulowania naturalnych procesów regeneracyjnych. W tej grupie materiałów kluczową rolę odgrywają układy piezoelektryczne, których właściwości pozwalają na lokalną stymulację bioelektryczną tkanek, sprzyjającą procesom regeneracyjnym [4]. Dzięki temu mogą one aktywować mechanizmy naprawcze w tkankach, co może przyczyniać się do szybszej regeneracji. Połączenie aktywności piezoelektrycznej z biodegradowalnością i biokompatybilnością jest szczególnie cenne w przypadku implantów resorbowalnych, które po pewnym czasie ulegają kontrolowanej degradacji w organizmie, co eliminuje konieczność kolejnej interwencji chirurgicznej [3,5–9].

Materiały piezoelektryczne dzielą się na trzy główne grupy: ceramiczne, polimerowe oraz kompozytowe [10–12]. Ceramiczne materiały piezoelektryczne charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników piezoelektrycznych, jednak są one kruche i trudne do formowania w skomplikowane kształty, co ogranicza ich zastosowanie kliniczne. Z tego względu coraz większym zainteresowaniem cieszą się polimerowe materiały piezoelektryczne, które posiadają znacznie większą elastyczność i mniejszą gęstość niż ceramiczne materiały piezoelektryczne, co czyni je atrakcyjnymi w zastosowaniach wymagających odporności na deformacje mechaniczne [13–15].

PLA wykazuje naturalne właściwości piezoelektryczne, przypisywane głównie obecności struktur molekularnych w fazie krystalicznej [16,17]. Aktywność tę wyrażają współczynniki d_{31} i d_{14} , odpowiedzialne za reakcję na odkształcenia ścinające i poprzeczne, jednak ich wartości są stosunkowo niskie w porównaniu do klasycznych materiałów ceramicznych, takich jak cyrkonian - tytanian ołowiu (PZT) lub tytanian baru (BT) [18–21]. Wprowadzenie piezoelektrycznych napelnaczy ceramicznych do PLA

umożliwia uzyskanie dodatkowego efektu piezoelektrycznego na ściskanie (d_{33}) o istotnym znaczeniu w wielu praktycznych zastosowaniach. Ograniczona aktywność piezoelektryczna samego PLA oraz konieczność poprawy degradacji materiału stanowią istotne wyzwanie w kontekście zastosowań wymagających skutecznej stymulacji komórek lub generowania sygnałów elektrycznych w odpowiedzi na obciążenie mechaniczne [15,22,23].

W kontekście tych wyzwań, szczególne zainteresowanie budzą kompozyty polimerowo-ceramiczne, które łączą elastyczność i biokompatybilność osnowy polimerowej z wysoką aktywnością piezoelektryczną fazy ceramicznej [15]. Układy biodegradowalne tego typu mogą pełnić funkcję inteligentnych materiałów medycznych, które po spełnieniu swojej roli terapeutycznej ulegają przewidywalnej resorpcji w organizmie [3,6,24]. Ich skuteczne zastosowanie w praktyce klinicznej wymaga jednak optymalizacji parametrów technologicznych, w tym odpowiedniego doboru i jednorodnego rozproszenia napelnacza ceramicznego oraz zapewnienia wysokiej efektywności procesu polaryzacji, determinującej poziom aktywności funkcjonalnej kompozytu [25–29].

Drugim istotnym ograniczeniem w zastosowaniach klinicznych jest powolna biodegradacja PLA. Choć materiał ten spełnia kryteria kompostowalności i w warunkach przemysłowych ulega stosunkowo szybkiemu rozkładowi, jego degradacja w naturalnym środowisku, takim jak gleba czy woda, może zajmować nawet kilka lat [30–32]. Zarówno w środowisku naturalnym, jak i w organizmie człowieka, degradacja PLA zachodzi głównie na drodze hydrolizy wiązań estrowych, inicjowanej przez wodę i wspomaganej przez enzymy esterolityczne. Proces ten obejmuje etapową depolimeryzację łańcuchów polimerowych, powstawanie oligomerów kwasu mlekowego oraz ich dalszą degradację do CO_2 i wody. Jednak w środowisku tkankowym, ze względu na ograniczoną dostępność wody i enzymów oraz zmienne pH, czas resorpcji PLA może wynosić od kilku miesięcy do kilku lat [30,33]. W przypadku implantów czasowych konieczne jest zrównoważenie funkcjonalności i tempa resorpcji dlatego prowadzi się intensywne badania nad modyfikacjami umożliwiającymi jednoczesną poprawę właściwości piezoelektrycznych i zwiększenie podatności na biodegradację [30,34,35].

Dla poprawy właściwości piezoelektrycznych, kluczowe znaczenie ma struktura wewnętrzna materiału, w tym stopień krystaliczności PLA. Wysoki poziom uporządkowania molekularnego sprzyja wzrostowi współczynników piezoelektrycznych, zwłaszcza d_{14} , który odpowiada za efekt piezoelektryczny przy siłach

ściągających [16,36]. Odpowiednie napełniacze mogą również wpływać na rozkład kompozytu w sposób kontrolowany, poprawiając dostępność powierzchni na działanie czynników hydrolitycznych i enzymatycznych, co prowadzi do przyspieszenia biodegradacji [8].

Biorąc pod uwagę wszystkie te aspekty, obecne badania nad materiałami piezoelektrycznymi koncentrują się na opracowaniu nowych, biodegradowalnych kompozytów, o wysokiej aktywności funkcjonalnej i biodegradacji w warunkach fizjologicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w medycynie regeneracyjnej [3,5–9].

Ze względu na ograniczoną podatność kompozytów PLA/BT na biodegradację w warunkach fizjologicznych, w niniejszej pracy wprowadzono ryboflawinę (RF) jako dodatek mający zwiększyć szybkość resorpcji materiału przy zachowaniu efektu piezoelektrycznego na ściskanie (d_{33}). RF wybrano ze względu na jej rolę jako prekursora koenzymów FAD i FMN, uczestniczących w reakcjach utleniania w cyklu Krebsa, co może sprzyjać procesom biodegradacji materiału poprzez intensyfikację szlaków metabolicznych mikroorganizmów, a także z uwagi na potencjalny wpływ na uporządkowanie struktury fazy stałej PLA [37,38]. Po raz pierwszy zastosowano RF w układzie PLA/BT przetwarzanym metodą wyciągania, a następnie oceniono zarówno jej wpływ na parametry biodegradacji, jak i na krystaliczność osnowy PLA. Takie podejście zapewnia aktywną stymulację piezoelektryczną z przewidywalną biodegradacją, co jest istotne w projektowaniu nowoczesnych implantów, biosensorów oraz systemów wspomagających regenerację tkankową.

2. ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY

2.1 Efekt piezoelektryczny - podstawy fizyczne

Odkrycie i opisanie efektu piezoelektrycznego przypisuje się Pierre'owi i Jacques'owi Curie, którzy w 1880 roku po raz pierwszy wykazali doświadczalnie, że niektóre kryształy, takie jak turmalin, kwarc, topaz, cukier oraz sól Rochelle, generują ładunek elektryczny na swojej powierzchni w odpowiedzi na przyłożone naprężenie mechaniczne [39,40]. Teoretyczne podstawy tego zjawiska zostały przedstawione wcześniej przez René-Just Haüy'ego, twórcę krystalografii geometrycznej, oraz Antoine'a Becquerela, który w swoich pracach sugerował istnienie powiązania między naciskiem mechanicznym a odpowiedzią elektryczną [41,42]. Haüy i Becquerel opierali swoje przypuszczenia na wcześniejszych badaniach nad piroelektrycznością, zjawiskiem badanym przez Franza Aepinusa w połowie XVIII wieku [10].

Chociaż teoretyczne rozważania na temat piezoelektryczności istniały już od końca XVIII wieku, dopiero bracia Curie przeprowadzili eksperymenty, które potwierdziły praktycznie istnienie efektu piezoelektrycznego. W 1881 roku Gabriel Lippmann, opierając się na analizach teoretycznych, przewidział istnienie odwrotnego efektu piezoelektrycznego, zgodnie z którym przyłożenie pola elektrycznego do materiału piezoelektrycznego może spowodować jego mechaniczne odkształcenie [43]. Hipoteza Lippmanna została szybko potwierdzona eksperymentalnie przez braci Curie, co otworzyło nowe kierunki badań nad tym zjawiskiem [44].

Kolejnym istotnym etapem w rozwoju badań nad piezoelektrycznością było opracowanie klasyfikacji kryształów piezoelektrycznych przez Woldemara Voigta w 1910 roku. Voigt nie tylko określił typy kryształów, które mogą wykazywać właściwości piezoelektryczne, ale również zdefiniował parametryzację tych materiałów za pomocą stałych piezoelektrycznych, co stanowiło kluczowy krok w kierunku zrozumienia ich właściwości fizycznych [41]. Mimo, że odkrycie piezoelektryczności przez braci Curie miało miejsce w XIX wieku, jej zastosowania przemysłowe zaczęły się rozwijać na dużą skalę dopiero niemal sto lat później. Obecnie efekt piezoelektryczny wykorzystywany jest w szerokim zakresie aplikacji [45–48].

Piezoelektryczność to zjawisko polegające na przekształcaniu energii mechanicznej w energię elektryczną i odwrotnie, charakterystyczne dla materiałów, które nie mają środka symetrii w swojej strukturze krystalicznej. Pod wpływem naprężeń mechanicznych, takich jak nacisk lub rozciąganie, w takich materiałach dochodzi

do przesunięcia wewnętrznych dipoli elektrycznych, co skutkuje generowaniem ładunku elektrycznego na powierzchni. Odwrotny efekt piezoelektryczny zachodzi, gdy przyłożenie pola elektrycznego powoduje deformację mechaniczną materiału. Efektywność obu procesów jest opisywana przez współczynniki piezoelektryczne, które zależą od rodzaju materiału oraz warunków, w jakich jest on eksploatowany [49,50].

W uproszczeniu, efekt piezoelektryczny prosty można wyrazić jako liniową zależność między naprężeniem σ_{jk} i powodowaną polaryzacją, a więc gęstością ładunku D_i , wyrażoną wzorem:

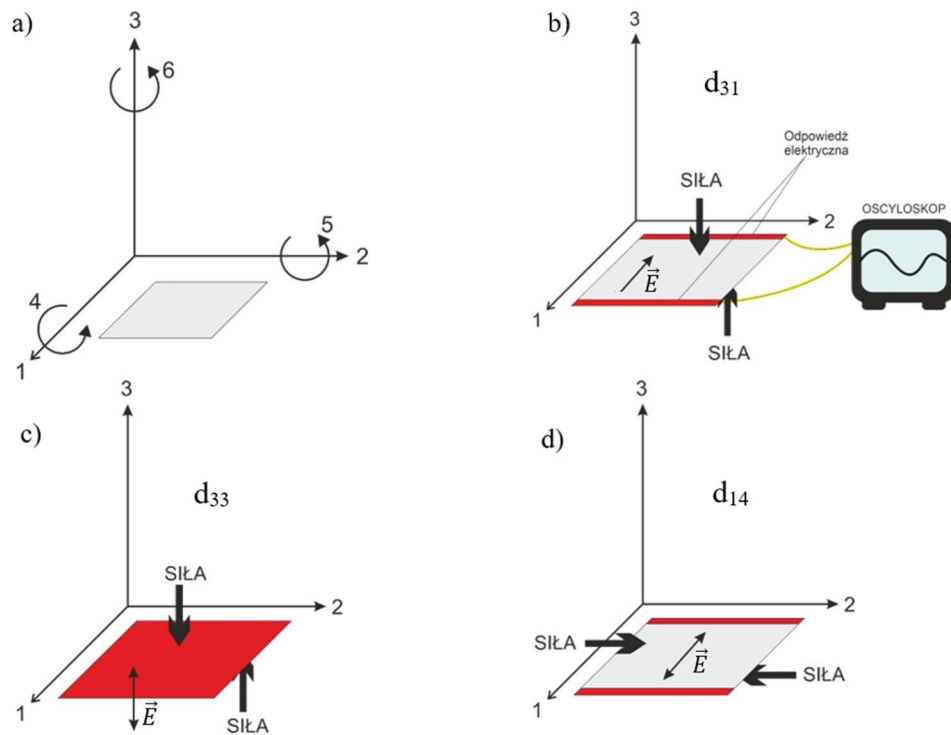
$$D_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (1)$$

gdzie: D_i to gęstość ładunku, wyrażona w jednostkach kulombów na metr kwadratowy (C/m²),

d_{ijk} to tensor stałej piezoelektrycznej, wyrażony w jednostkach kulombów na niuton (C/N) lub metrów na volt (m/V),

σ_{jk} to naprężenie mechaniczne, wyrażone w jednostkach paskali (Pa) lub niutonów na metr kwadratowy (N/m²).

Współczynnik piezoelektryczny w uproszczonej notacji Voigta'a posiada dwa indeksy dolne, wskazujące dwa kierunki: pierwszy wskazuje kierunek polaryzacji generowanej w materiale, drugi indeks dolny wskazuje kierunek przyłożonego naprężenia. Kierunek polaryzacji zwykle pokrywa się z osią Z układu współrzędnych. Oś X, Y, Z oznaczone są indeksami dolnymi 1, 2 lub 3 a ścinanie wokół jednej z tych osi jest oznaczone odpowiednio indeksami dolnymi 4, 5 lub 6 (Rys. 1a) [51].



Rys. 1. Kierunki działania naprężeń i indukowanej odpowiedzi elektrycznej: a) koordynaty kierunkowe 1, 2, 3 oraz odpowiadające im komponenty ścinające 4, 5, 6 zgodnie z notacją Voigta; b) kierunki naprężenia i pola elektrycznego dla współczynnika d_{31} ; c) kierunki naprężenia i odpowiedzi elektrycznej dla współczynnika d_{33} ; d) kierunek działania naprężenia ścinającego oraz odpowiedź elektryczna dla współczynnika d_{14} [36]

Bazując na ustalonych kierunkach oraz osiach obrotu można wyróżnić poszczególne współczynniki piezoelektryczne, takie jak [51]:

d_{33} - oznacza odpowiedź elektryczną indukowaną w kierunku 3 przez naprężenie przyłożone w tym samym kierunku (3) lub odkształcenie indukowane w kierunku 3, gdy jednostkowe pole elektryczne jest przyłożone w kierunku 3.

d_{31} - oznacza odpowiedź elektryczną indukowaną w kierunku 3 w wyniku naprężenia przyłożonego w kierunku 1

d_{14} - oznacza odpowiedź elektryczną indukowaną w kierunku 1 przez odkształcenie ścinające przyłożone w kierunku 4 lub odkształcenie ścinające indukowane wokół kierunku 1.

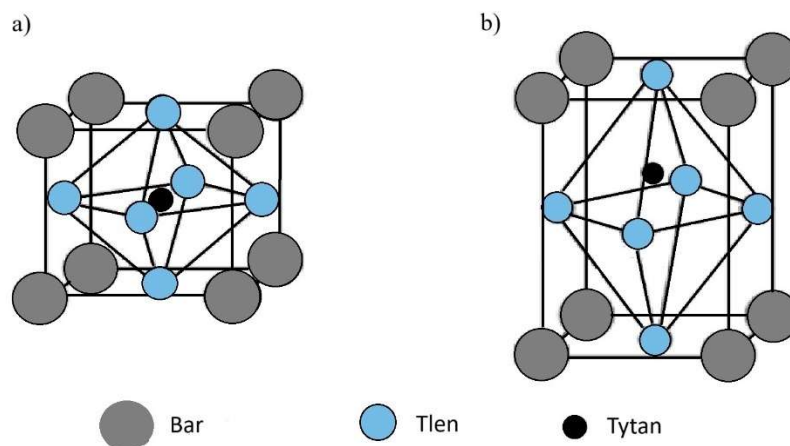
Współczynniki te, wyrażane w kulombach na niuton (C/N) lub metrach na wolt (m/V), określają zdolność materiału do generowania ładunku elektrycznego pod wpływem obciążenia mechanicznego. Ich wartości mają kluczowe znaczenie dla projektowania materiałów stosowanych w urządzeniach technologicznych i biomedycznych, takich jak czujniki, przetworniki energii czy implanty. Pozwalają one optymalizować właściwości materiału w zależności od rodzaju aplikacji. Przykładowo, wysokie wartości (np. d_{33} w PZT) świadczą o dużej czułości na zmiany mechaniczne i są idealne dla przetworników energii mechanicznej, w tym ultradźwięków, natomiast niskie (np. w przypadku kwarcu) zapewniają stabilność przy minimalnych przekształceniach mechaniczno-elektrycznych.

Występowanie efektu piezoelektrycznego w różnych materiałach opiera się na innych mechanizmach fizycznych. Aby kryształ posiadał cechy piezoelektryczne, musi spełniać dwa podstawowe warunki: po pierwsze, muszą występować wiązania o dużej polaryzacji, takie jak wiązania jonowe lub kowalencyjne spolaryzowane; po drugie, podstawowy element strukturalny kryształu, zwany komórką podstawową, nie może mieć struktury symetrycznej, co oznacza, że musi być pozbawiony środka symetrii. Przykładem takich kryształów są perowskity o wzorze ogólnym:



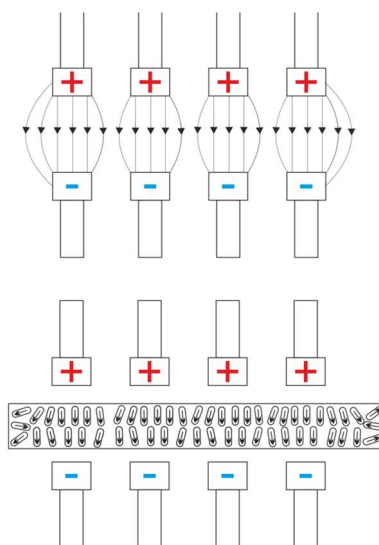
gdzie: O – tlen A – metal o dużych kationach B – metal z grup przejściowych o kationie mniejszym niż A, np. tytan

Tytanian baru (BT) należy do grupy materiałów wykazujących efekt piezoelektryczny poniżej temperatury Curie (tzw. punkt Curie). Powyżej tej temperatury jego struktura krystaliczna staje się centro-symetryczna, co eliminuje możliwość wystąpienia trwałej polaryzacji. Po schłodzeniu poniżej temperatury Curie przyjmuje strukturę tetragonalną, w której kation tytanu przemieszcza się względem środka komórki elementarnej. To przesunięcie eliminuje symetrię środka i umożliwia pojawienie się momentu dipolowego w komórce elementarnej (rys. 2b) [52]:

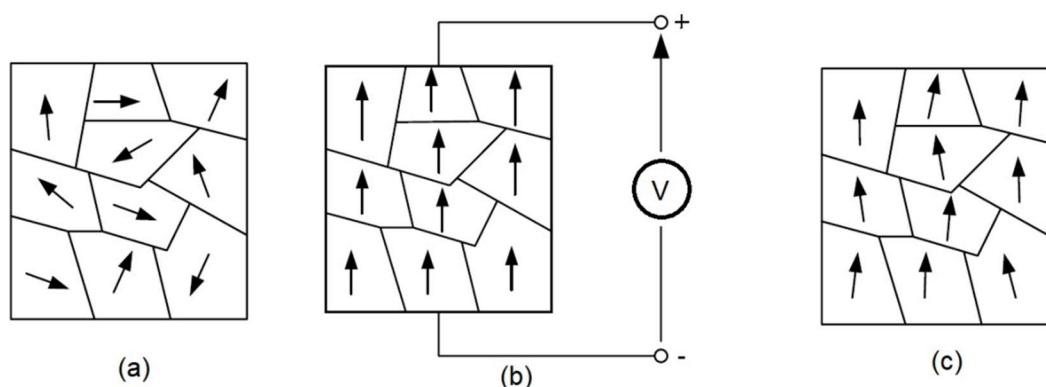


Rys. 2. Struktura perowskitu na przykładzie BT w formie: a) symetrycznej, b) asymetrycznej [52]

Po schłodzeniu poniżej punktu Curie struktura tetragonalna BT umożliwia lokalne powstawanie dipoli elektrycznych, jednak w stanie naturalnym są one zorientowane losowo, materiał tworzy tzw. domeny o różnych kierunkach polaryzacji. W efekcie ich oddziaływanie znosi się w skali makroskopowej i nie obserwuje się efektu piezoelektrycznego. Dopiero przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje uporządkowanie domen zgodnie z kierunkiem pola, co prowadzi do powstania trwałej polaryzacji i pełnej aktywności piezoelektrycznej materiału (Rys. 3) [52,53]. Zjawisko to przedstawiono schematycznie na Rys. 4.

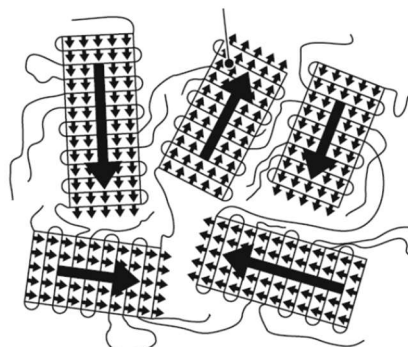


Rys. 3. Zasada procesu polaryzacji: orientacja dipoli i rozkład ładunków w materiale dielektrycznym pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego



Rys. 4. Ceramika piezoelektryczna przed polaryzacją (a), w trakcie procesu polaryzacji (b) oraz po zakończeniu polaryzacji (c) [54]

W materiałach polimerowych efekt piezoelektryczny ma inne przyczyny fizyczne niż w materiałach ceramicznych, ponieważ związany jest z obecnością grup funkcyjnych o trwałym momencie dipolowym oraz możliwością ich uporządkowania wzdłuż osi materiału (Rys. 5). Uporządkowanie to uzyskuje się najczęściej poprzez rozciąganie mechaniczne folii lub przyłożenie pola elektrycznego (polaryzację), co umożliwia orientację dipoli w jednym dominującym kierunku osiowym [55–57].



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie orientacji dipoli w domenach polimeru półkryształicznego w stanie nieuporządkowanym przed procesem polaryzacji [54]

W Tab. 1 przedstawiono wartości współczynników piezoelektrycznych dla wybranych materiałów. Zawarte w tabeli dane wskazują, że różne materiały piezoelektryczne mają różne współczynniki piezoelektryczne o różnych wartościach.

Tab. 1 Wartości współczynników piezoelektrycznych dla wybranych materiałów

Materiał piezoelektryczny	Współczynnik piezoelektryczny	Wartość współczynnika	Odnosnik literaturowy
BT	d_{33}	190 pC/N	[58]
PZT	d_{33}	593 pC/N	[59]
Chlorek (poli)winylidenu (PVDC)	d_{31}	2,3 pC/N	[60]
Kwarc	d_{33}	2,3 pC/N	
Kolagen	d_{14}	12 pC/N	[61]
Glicyna	d_{16}	178 pC/N	[62]
Celuloza	d_{33}	19,3 pm.V	[63]
Tlenek cynku (ZnO)	d_{33}	6-13 pC/N	[64]
Jedwab	d_{14}	1,5-5 pC/N	[65]
Poliamid - 11 (PA 11)	d_{31}	0,5 pC/N	[66]
Poliimid (PI)	d_{31}	20 pC/N	[66]
Polipropylen (PP)	d_{31}	10 pC/N	[67]
Polihydroksymaślan (PHB)	d_{33}	2,9 pC/N	[68]
L-polilaktyd (PLLA)	d_{14}	10 pC/N	[69]
D-polilaktyd (PDLA)	d_{14}	2,28 pC/N	[69]

2.2 Ceramiczne materiały piezoelektryczne

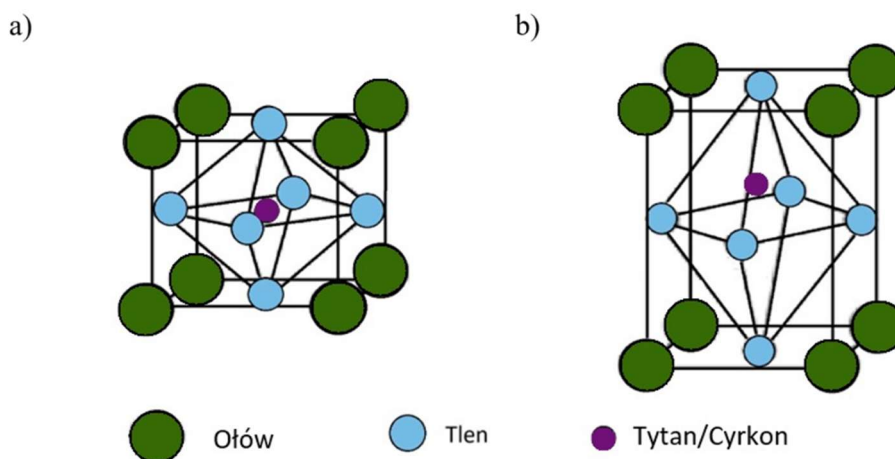
Ceramiczne materiały piezoelektryczne na bazie perowskitów stanowią jedną z najważniejszych grup materiałów piezoelektrycznych o znaczeniu technologicznym. Charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami, takimi jak wysoka względna przenikalność elektryczna, wysokie wartości współczynnika piezoelektrycznego oraz stabilność temperaturowa. Odkrycie materiałów ceramicznych o właściwościach piezoelektrycznych zapoczątkowało dynamiczny rozwój tych materiałów w wielu dziedzinach nauki i techniki [51].

Do ceramicznych materiałów piezoelektrycznych zalicza się zarówno naturalnie występujące minerały, takie jak kwarc i turmaliny, jak i specjalnie wytwarzane materiały, takie jak PZT oraz BT. Spośród różnych ferroelektryków wykazujących właściwości piezoelektryczne, szczególną uwagę poświęca się materiałom o strukturze perowskitowej, ilmenitowej, związkom z warstwą bizmutu oraz brązom wolframowym. Związki o budowie perowskitowej są najczęściej syntetyzowane i badane, ze względu na ich dobre właściwości piezoelektryczne oraz możliwość modyfikacji strukturalnych [70]. Do najważniejszych z nich zaliczyć można:

a) Cyrkonian–tytanian ołowiu (PZT)

Cyrkonian-tytanian ołowiu (PZT) jest jednym z najważniejszych nieorganicznych materiałów piezoelektrycznych o wzorze ogólnym $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, gdzie ($0 \leq x \leq 1$). Należy do rodziny materiałów o strukturze perowskitowej (ABO_3) i charakteryzuje się wysokim współczynnikiem piezoelektrycznym d_{33} , wynoszącym zazwyczaj od 500 do 600 pC/N [71–75].

Struktura PZT (Rys. 6), stanowi sieć, w której jony Pb^{2+} zajmują pozycje w narożach komórki elementarnej, a jony $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ znajdują się w centrum oktaedru utworzonego przez jony O^{2-} . Taki układ sprzyja powstawaniu momentów dipolowych, co jest kluczowe dla efektu piezoelektrycznego. Struktura krystaliczna PZT może przyjmować różne fazy w zależności od składu i temperatury, takie jak faza tetragonalna, romboedryczna czy faza mieszana, co ma bezpośredni wpływ na jego właściwości piezoelektryczne. Zmiany fazowe w PZT są wykorzystywane do optymalizacji jego właściwości, takich jak stała dielektryczna, współczynnik piezoelektryczny oraz stabilność termiczna.



Rys. 6. Struktura perowskitu PZT w formie: a) symetrycznej, b) asymetrycznej [76]

Cyrkonian-tytanian ołowiu jest jednym z najbardziej wszechstronnych i szeroko stosowanych materiałów piezoelektrycznych, głównie dzięki możliwości dopasowania jego właściwości przez kontrolę składu chemicznego i warunków procesów produkcyjnych. Został odkryty w 1952 roku i szybko zyskał popularność, przewyższając BT pod względem współczynnika piezoelektrycznego, który może być nawet od 3 do 10 razy wyższy [70]. Wykazuje także wyższy punkt Curie, w zakresie od 220 do 490°C, co umożliwia dostosowanie jego właściwości do specyficznych zastosowań [21]. Wartość tych parametrów można dodatkowo modyfikować poprzez

odpowiednie domieszkowanie, co pozwala uzyskać wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} sięgające nawet 3000 pC/N [77] .

Wytwarzanie PZT obejmuje różne metody, które mają na celu uzyskanie materiału o pożądanych właściwościach piezoelektrycznych. Jedną z najpopularniejszych technik jest metoda zol-żel, w której stosuje się roztwory prekursorów chemicznych, które po przekształceniu w żel prowadzą do utworzenia jednorodnego materiału. Proces ten zwykle kończy się wypalaniem w wysokotemperaturowych piecach, co pozwala na uzyskanie stabilnych struktur PZT. Inną powszechnie stosowaną metodą jest spiekanie, polegające na łączeniu proszków PZT w wysokotemperaturowych piecach. Spiekanie prowadzi do uzyskania gęstych i trwałych struktur, które są kluczowe dla wydajności piezoelektrycznej. Dodatkowo, mikroskopowe metody produkcji, takie jak techniki cienkowarstwowe, umożliwiają wytwarzanie warstw PZT o kontrolowanej grubości, co jest istotne w aplikacjach elektronicznych, takich jak czujniki czy aktuatory. W ostatnich latach rozwijają się także technologie nanomateriałów, które pozwalają na produkcję nanowłókien PZT o zwiększonej efektywności piezoelektrycznej, co otwiera nowe możliwości w zakresie zastosowań technologicznych [78,79].

Podstawienie w strukturze PZT pierwiastków takich jak Ti^{4+}/Zr^{4+} na La^{3+} lub Pb^{2+} na Bi^{3+} prowadzi do zmniejszenia efektu starzenia i obniżenia pól koercyjnych (zmniejszenia natężenia pola elektrycznego wymaganego do zredukowania polaryzacji szczątkowej do zera) oraz jednoczesnego wzrostu współczynnika sprzężenia piezoelektrycznego (miara efektywności konwersji energii mechanicznej na elektryczną i odwrotnie), stałej dielektrycznej i strat. Wprowadzenie do struktury PZT pierwiastków o wyższej wartościowości powoduje powstanie tzw. „miękkich” ferroelektryków, które charakteryzują się większą podatnością na polaryzację i mniejszą siłą koercji. Z kolei domieszkowanie pierwiastkami o niższej wartościowości prowadzi do uzyskania „twardych” ferroelektryków, które charakteryzują się niższymi stratami dielektrycznymi, większą rezystywnością elektryczną, wyższym natężeniem pola koercji, zmniejszoną stałą dielektryczną i trudniejszą polaryzacją [80].

W celu poprawienia właściwości piezoelektrycznych PZT, prowadzone były badania, podczas których wytworzono nanowłókna PZT domieszkowane manganem. Wytworzone nanowłókna wykazywały zwiększoną wartość współczynnika piezoelektrycznego $d_{33} = 40.06$ pC/N, czyli pięć razy większe niż nanowłókna niedomieszkowane [81].

b) Tytanian baru (BT)

Pierwszym syntetycznym piezoelektrycznym materiałem o strukturze perowskitowej wytworzonym przez człowieka był BT. Jego metoda wytwarzania została po raz pierwszy opisana w patencie US2429588A z 1941 roku, w którym BT wskazano jako dielektryczny zamiennik miki stosowanej w kondensatorach. Podczas badań nad BT naukowcy zauważyli, iż jego właściwości dielektryczne (czyli zdolność do izolowania prądu elektrycznego) ulegają pogorszeniu, gdy materiał jest narażony na działanie prądu stałego. To zjawisko, określane jako degradacja, może ograniczać jego zastosowanie w niektórych aplikacjach, w związku z tym, badacze zdecydowali się zastosować proces polaryzacji, który pomógł zminimalizować ten problem i umożliwił pełniejsze wykorzystanie właściwości piezoelektrycznych BT. To skłoniło badaczy do zastosowania procesu polaryzacji w 1947 roku, który umożliwił pełne wykorzystanie jego właściwości piezoelektrycznych. Od tego momentu rozpoczęły się intensywne badania nad tym materiałem i jego potencjalnymi zastosowaniami w różnych dziedzinach technologii [20,82,83].

Tytanian baru (BT) jest najczęściej stosowanym piezoelektrykiem bezołowiowym, o największej odpowiedzi elektrycznej, a badania dotyczące odbudowy kości, prowadzone z zastosowaniem kompozytów z jego udziałem wykazały, że posiada on właściwości osteogenne oraz nie wywiera negatywnego wpływu na ludzkie komórki [15]. Warto dodać, że współczynnik piezoelektryczny d_{33} dla BT w czystej postaci wynosi od 90 pC/N do 203 pC/N [84]. Wykazuje on zależność swoich właściwości od temperatury. W temperaturze pokojowej posiada strukturę tetragonalną, która nadaje mu właściwości piezoelektryczne, jednakże, po przekroczeniu temperatury Curie, wynoszącej około 120 do 130°C, BT przechodzi w fazę centrosymetryczną (sześcienną), w której traci swoje właściwości piezoelektryczne. Ta zmiana strukturalna jest kluczowym elementem w badaniach nad optymalizacją właściwości materiału, ponieważ kontrolowanie temperatury Curie pozwala na dostosowanie BT do specyficznych warunków pracy, na przykład w środowisku o zmiennej temperaturze [85,86].

Synteza BT jest stosunkowo prostym i ekonomicznym procesem, co czyni BT odpowiednim do masowej produkcji. Najczęściej stosowaną metodą jest kalcynacja węglanu baru (BaCO_3) i dwutlenku tytanu (TiO_2). W tym procesie oba prekursorzy są mieszane, a następnie poddawane obróbce cieplnej, co prowadzi do uzyskania BT i wydzielania dwutlenku węgla (CO_2). Wielkość cząstek BT uzyskanych tą metodą jest ściśle zależna od rozmiaru ziarna prekursorów. Aby kontrolować wielkość ziarna

i uzyskać odpowiednie właściwości materiału, stosuje się wysokoenergetyczne mielenie kulowe, które pozwala na uzyskanie cząstek o wąskim rozkładzie wielkości, zwłaszcza gdy cząstki BaCO_3 charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą. W przypadku potrzeby uzyskania cząstek mniejszych niż 1 mikron, stosuje się metodę spiekania wieloetapowego, która polega na kontrolowanym ogrzewaniu w kilku etapach, co umożliwia uzyskanie cząstek o pożądanej wielkości. Istnieją także inne, bardziej zaawansowane metody wytwarzania BT, które pozwalają na uzyskanie materiału o specyficznych właściwościach. Synteza hydrotermalna polega na umieszczeniu prekursorów w autoklawie, gdzie reakcja chemiczna zachodzi pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia. Tą metodą można uzyskać cząstki BT o wysokiej gęstości i kontrolowanym rozmiarze ziarna, zazwyczaj w zakresie od około 200 do 400 nm. Metoda zol-żel jest kolejną techniką, która polega na hydrolizie związków metalicznych do żeli, które następnie są poddawane obróbce termicznej w celu uzyskania tlenków metali o wysokiej czystości. Dzięki tej metodzie można otrzymać cząstki BT o drobnym ziarnie, gęstej mikrostrukturze oraz zoptymalizowanych właściwościach dielektrycznych, takich jak wysoka wytrzymałość elektryczna i niskie straty dielektryczne [87,88].

Współczesne badania nad BT koncentrują się na poprawie jego parametrów piezoelektrycznych oraz na zwiększeniu stabilności termicznej i mechanicznej. Przykładowo, intensywnie badane są nanostruktury BT, takie jak nanoproszki, cienkie warstwy i nanodruły, które oferują możliwość zwiększenia powierzchni czynnej i lepszego dopasowania materiału do specyficznych zastosowań. Badania wykazują, że optymalizacja procesu syntezy oraz kontrola wielkości i kształtu cząstek mogą prowadzić do znacznej poprawy właściwości piezoelektrycznych, takich jak wyższa stała dielektryczna, lepsza stabilność chemiczna oraz możliwość zastosowania w nowoczesnych technologiach mikroelektronicznych [89,90].

Jak wykazano w pracach Wady, przy zmniejszaniu domeny ferroelektrycznej wartość współczynnika d_{33} może ulegać wzrostowi [70,91]. Prowadzone są prace nad opracowaniem metody otrzymywania BT o jak najlepszych właściwościach, bez ingerencji w skład pierwiastkowy, dzięki czemu w 2007 udało się uzyskać nanoproszki o $d_{33} = 460 \text{ pC/N}$.

Dodatkowo, prowadzone są prace nad domieszkowaniem BT różnymi pierwiastkami w celu poprawy jego właściwości. Na przykład, wprowadzenie jonów

lantanu (La^{3+}) lub niobu (Nb^{5+}) może skutkować zwiększeniem współczynnika piezoelektrycznego oraz poprawą stabilności termicznej materiału [92,93].

c) Inne ceramiczne materiały piezoelektryczne

W dziedzinie ceramicznych materiałów piezoelektrycznych, oprócz szeroko stosowanych PZT i BT, istnieje wiele innych materiałów, które znajdują zastosowanie w różnych technologiach dzięki swoim unikalnym właściwościom piezoelektrycznym, dielektrycznym oraz strukturalnym.

Przykładem jest niobian potasu (KNbO_3), który jest materiałem o strukturze perowskitu, charakteryzującym się wysoką stałą dielektryczną oraz doskonałymi właściwościami elektrooptycznymi. Jest on szczególnie ceniony w optoelektronice, gdzie wykorzystywany jest w modulatorach optycznych i laserach, a jego wysoka temperatura Curie (około 435°C) czyni go stabilnym w szerokim zakresie temperatury pracy [94].

Innym interesującym materiałem jest potasowo-sodowy niobian ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, KNN), który jest atrakcyjną, bezołowiową alternatywą dla PZT. Wykazuje on dobre właściwości piezoelektryczne, ze współczynnikiem piezoelektrycznym d_{33} w zakresie od około 80 do 160 pC/N i temperaturą Curie wynoszącą około 420°C . Z uwagi na ekologiczne składniki i właściwości, materiał ten jest szeroko badany pod kątem zastosowań w czujnikach, przetwornikach oraz urządzeniach do odzyskiwania energii [95].

Kolejnym materiałem, który zasługuje na uwagę, jest tytanian bizmutu (BiTiO_3). Ten materiał o strukturze perowskitu charakteryzuje się wyjątkowo wysoką temperaturą Curie (około 675°C), co czyni go idealnym wyborem do zastosowań w wysokotemperaturowych środowiskach. Wykazuje silne właściwości piezoelektryczne i ferroelektryczne, dlatego znajduje zastosowanie w czujnikach, aktuatorach oraz jako materiał do urządzeń elektronicznych pracujących w trudnych warunkach [96].

Warto również wspomnieć o tlenku cynku (ZnO), który, mimo że jest materiałem piezoelektrycznym o strukturze wurtzytu, wyróżnia się wyjątkowymi właściwościami piezoelektrycznymi i piezorezystywnymi. Tlenek cynku jest stosowany w szerokim spektrum aplikacji, takich jak czujniki dotykowe, systemy mikroelektromechaniczne (MEMS), generatory piezoelektryczne i przetworniki akustyczne. Jego niska temperatura Curie ogranicza zastosowania w wysokotemperaturowych środowiskach, jednakże jego uniwersalność w elektronice użytkowej czyni go bardzo atrakcyjnym materiałem [97].

Niobian sodu (NaNbO_3) to kolejny ceramiczny materiał piezoelektryczny o strukturze perowskitu. Dzięki wysokiej temperaturze Curie ($\sim 370^\circ\text{C}$) i dobrym właściwościom dielektrycznym, NaNbO_3 jest używany w czujnikach, aktuatorach oraz systemach monitorowania stanu strukturalnego. Materiał ten jest także badany jako potencjalna alternatywa dla tradycyjnych bezołowiowych piezoelektryków [98].

Niobian litu (LiNbO_3), znany ze swojej struktury trygonalnej, jest powszechnie stosowany w optoelektronice, gdzie wykorzystuje się jego doskonałe właściwości piezoelektryczne i piroelektryczne. Jego zastosowania obejmują modulatory optyczne, falowody oraz przetworniki ultradźwiękowe, a relatywnie wysoka temperatura Curie (około 1140°C) oraz stabilność chemiczna czynią go atrakcyjnym materiałem w urządzeniach elektronicznych oraz medycznych [99].

Tytanian bizmutu ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) to kolejny materiał piezoelektryczny o wysokiej temperaturze Curie (około 675°C) i niskich stratach dielektrycznych, co sprawia, że jest stosowany w kondensatorach, sensorach oraz przetwornikach działających w warunkach wysokotemperaturowych. Materiał ten może być modyfikowany przez domieszkowanie, aby uzyskać pożądane właściwości piezoelektryczne [100].

Innym przykładem jest materiał piezoelektryczny o strukturze mieszanej perowskitu jest PMN-PT, niobianu magnezu-ołowiu z domieszką tytanianu ołowiu. Wyróżnia się doskonałymi właściwościami piezoelektrycznymi, z wartością współczynnika d_{33} sięgającą nawet 2500 pC/N , co czyni go jednym z najbardziej czułych materiałów piezoelektrycznych dostępnych na rynku. Stosowany jest w przetwornikach ultradźwiękowych oraz wysokoczułych sensorach [101].

Tytanian sodowo-bizmutowy ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, NBT) to jeden z najbardziej obiecujących materiałów piezoelektrycznych bez zawartości ołowiu, będący przedmiotem intensywnych badań jako alternatywa dla PZT. Charakteryzuje się dobrą piezoelektrycznością (d_{33} w zakresie od 100 do 570 pC/N , w zależności od składu, domieszek i mikrostruktury) oraz wysoką temperaturą Curie (około 320°C), co czyni go atrakcyjnym do zastosowań wymagających wysokiej stabilności temperaturowej oraz ekologicznych właściwości [102].

Każdy z tych materiałów oferuje unikalne właściwości, które pozwalają na ich optymalne wykorzystanie w szerokim zakresie aplikacji technologicznych, od elektroniki użytkowej, przez urządzenia przemysłowe, po nowoczesne rozwiązania w dziedzinie energii i optoelektroniki. Wybór konkretnego materiału zależy od specyficznych

wymagań aplikacyjnych, takich jak temperatura pracy, stabilność chemiczna, właściwości piezoelektryczne oraz dostępność materiału.

Podsumowując tę część charakteryzującą ceramiczne materiały piezoelektryczne, warto podkreślić, że rozwój tej grupy związków w ostatnich dekadach pozostaje silnie powiązany z wymaganiami środowiskowymi. Na początku XXI wieku przepisy dotyczące ekologii, ochrony środowiska oraz postępowania ze zużytymi sprzętami elektrycznymi i elektronicznymi ograniczyły użycie materiałów zawierających ołów. Mimo to, materiały takie jak PZT nadal dominują w wielu komercyjnych zastosowaniach ze względu na swoje doskonałe właściwości piezoelektryczne, które trudno jest osiągnąć w materiałach bezołowiowych [26]. W porównaniu do BT, znaczną przewagę wykazują ceramiki na bazie PZT, zarówno pod względem zakresu temperatury roboczej, jak i wysokich wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} , który w niektórych wariantach może wynosić od 500 do 600 pC/N, a nawet przekraczać 3000 pC/N [71–74,80].

Pomimo niższej temperatury Curie w porównaniu do popularnych ceramiek piezoelektrycznych zawierających ołów, tytanian baru (BT) pozostaje kluczowym materiałem, zwłaszcza w kontekście rosnących wymagań środowiskowych. Jako pierwszy syntetyczny piezoelektryk o strukturze perowskitu, wykazuje stabilne właściwości piezoelektryczne, co czyni go odpowiednim dla wielu zastosowań w warunkach umiarkowanej temperatury [51,91].

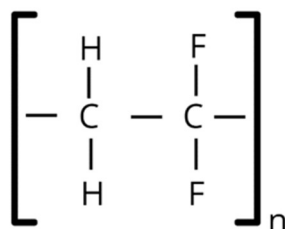
2.3 Polimery piezoelektryczne

Materiały organiczne, takie jak niektóre gatunki drewna, jedwab, wiskoza, a także polimery syntetyczne i naturalne, w tym tkanki biologiczne – kości, DNA, proteiny – wykazują właściwości piezoelektryczne, które od lat stanowią przedmiot intensywnych badań [73]. Wśród polimerów istnieją takie, które charakteryzują się efektem piezoelektrycznym, wynikającym z odpowiedniej orientacji i struktury cząsteczkowej. Efekt piezoelektryczny obserwowany jest przede wszystkim w polimerach krystalicznych i częściowo krystalicznych. Polimery składają się z długich łańcuchów cząsteczkowych, zbudowanych z jednostek monomerowych połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Każdy łańcuch składa się z atomów połączonych wiązaniami kowalencyjnymi, co nadaje polimerom trwałość i wytrzymałość [103]. Odkryto również polimery, które wykazują piezoelektryczne właściwości pomimo struktury amorficznej, pod warunkiem, że zawierają dipole cząsteczkowe [11].

W przypadku polimerów piezoelektrycznych, do ich zalet można zaliczyć niższą gęstość oraz wyższą elastyczność mechaniczną w porównaniu do materiałów ceramicznych. Dzięki tym właściwościom mogą być atrakcyjnym wyborem, zależnie od potrzeb i specyficznych wymagań. Wadą natomiast jest ich znacznie niższa odpowiedź piezoelektryczna na aplikowany nacisk ceramicznych piezoelektryków [15,104,105]. W tym podrozdziale zostaną krótko scharakteryzowane główne piezoelektryczne materiały polimerowe, do których zaliczyć można:

a) Polifluorek winylidenu (PVDF)

Polifluorek winylidenu (PVDF) jest semikrystalicznym fluoropolimerem termoplastycznym otrzymywanym poprzez polimeryzację monomeru difluorku winylidenu (VDF) [75]. Na Rys. 7 przedstawiono wzór strukturalny PVDF.

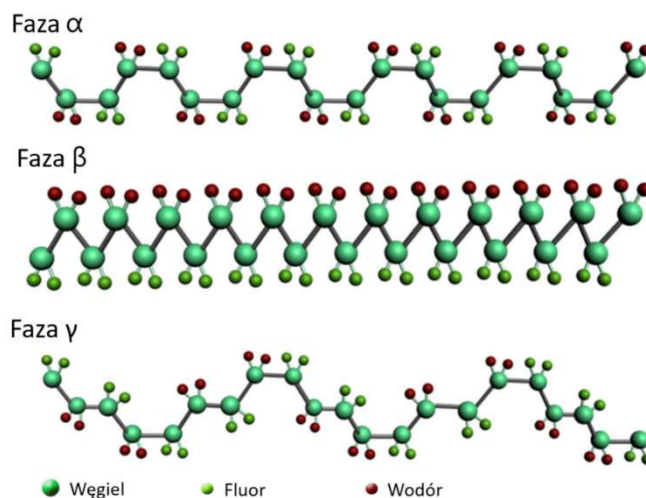


Rys. 7. Wzór strukturalny PVDF

Jest to chemicznie stabilny polimer o dobrze poznanych właściwościach piezoelektrycznych, który wykazuje również piroelektryczność i ferroelektryczność [30,106,107]. Posiada on stosunkowo wysoką temperaturę topnienia, wysoką wytrzymałość mechaniczną nawet w wysokich temperaturach, odporność chemiczną i radiacyjną, odporność na hydrolizę i promieniowanie ultrafioletowe, dobrą odporność na zużycie, biokompatybilność, oraz bardzo niską przewodność cieplną [108]. Charakteryzuje się względnie wysokim współczynnikiem piezoelektrycznym, będąc ponadto elastycznym, w odróżnieniu od ceramicznych materiałów piezoelektrycznych. Dzięki tym właściwościom PVDF znajduje zastosowanie w wielu zaawansowanych technologicznie dziedzinach [12,109].

Choć właściwości piezoelektryczne PVDF zostały szczegółowo opisane m. in. przez Kawai w 1969 roku [107], to pierwsza wzmianka pojawiła się w patencie firmy DuPont, złożonym do urzędu w 1944 roku [110], a pierwsza wielkoskalowa metoda jego otrzymywania została ujawniona przez tą samą firmę w zgłoszeniu patentowym nr US2471959A dokonanym w 1948 roku.

Polimer ten jest krystaliczny w 50-70% i wykazuje 5 odmian polimorficznych: α , β , γ , δ i ϵ , przy czym α , β i γ występują najczęściej (Rys. 8) [111].



Rys. 8. Przedstawienie graficzne polimorficznych odmian α , β i γ PVDF [111]

Faza α nie wykazuje aktywności piezoelektrycznej, natomiast faza β cechuje się najsilniejszymi właściwościami piezoelektrycznymi. Faza β charakteryzuje się również szczególnymi właściwościami ferroelektrycznymi i piroelektrycznymi, co czyni ją kluczową dla zaawansowanych zastosowań technologicznych [112,113]. Faza γ jest rzadko spotykana, ponieważ występuje jako stan przejściowy pomiędzy fazą α a β , a pozostałe fazy są trudne do wyizolowania. Uzyskanie fazy β w PVDF jest możliwe poprzez rozciąganie fazy α , procesy krystalizacji, polaryzację, szybkie chłodzenie, elektroprądzenie oraz dodanie odpowiednich czynników zarodkujących [75].

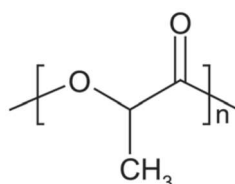
Właściwości piezoelektryczne tego polimeru są bezpośrednio związane z jego strukturą. Materiał zawierający niewielką ilość fazy β , posiada współczynnik piezoelektryczny d_{33} wynoszący od około 20 do 30 pC/N [114]. W związku z tym istotne jest zwiększanie zawartości fazy β w tym materiale, aby zmaksymalizować efektywność konwersji elektromechanicznej [115].

Artykuł Kawaia [107] skupiał się na analizie właściwości PVDF oraz porównaniu jego piezoelektrycznych właściwości z innymi polimerami, w tym z grupy polimerów halogenkowych, takich, jak: polichlorku winylidenu (PVDC), polichlorku winylu (PVC), polifluorku winylidenu (PVF) oraz politetrafluoroetylen (PTFE), a także z grupy poliolefin, takich jak polietylen o wysokiej gęstości (HDPE), polipropylen (PP) oraz poliwęglan (PC). Wskazano również materiały, które nie wykazują efektu piezoelektrycznego, jak poliamid 6 (PA-6), polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET)

i acetyloceluloza (CTA). Wskazano, że po odpowiednim spolaryzowaniu, PVDF wykazuje dziesięciokrotnie większy efekt piezoelektryczny w porównaniu do PVF, który ma największą odpowiedź elektryczną z pozostałych wymienionych polimerów. Ponadto, krystality PVDF po rozciąganiu i polaryzacji umożliwiają występowanie następujących współczynników piezoelektrycznych: d_{15} , d_{24} , d_{31} , d_{32} i d_{33} , a po uprzedniej polaryzacji i nieprzekraczaniu temperatury 80°C, efekt może utrzymywać się przez wiele lat [105,107,114,116].

b) Polilaktyd (PLA)

Polilaktyd (PLA) to biopochodny i biodegradowalny polimer, wytwarzany z kwasu mlekowego powstałego na drodze fermentacji cukrów, takich jak glukoza, sacharoza lub pochodne skrobi [31,117]. Wzór strukturalny przedstawiono na Rys. 9.

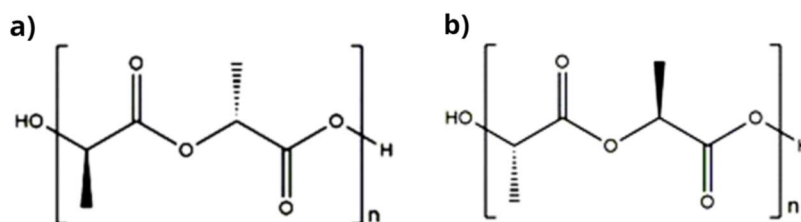


Rys. 9. Wzór strukturalny PLA [118]

Kwas mlekowy (kwas 2-hydroksypropionowy) CH₃-CHOH-COOH, jest chiralną cząsteczką występującą w postaci dwóch enancjomerów kwasu L- lub D-mlekowego, które różnią się skręcalnością optyczną. Optycznie nieaktywna forma PLA to mieszanina racemiczna izomerów L- i D-. Odkrycie PLA datuje się na 1952 rok, kiedy Carothers z firmy DuPont uzyskał produkt o niskiej masie cząsteczkowej poprzez ogrzewanie kwasu mlekowego w próżni. W 1954 roku DuPont opatentował sposób syntezy PLA o wyższej masie cząsteczkowej. W 1968 roku Santis i Kovacs opisali ortorombową strukturę krystaliczną PLLA, charakteryzującą się lewoskrętną helisą dla formy α [119].

Polilaktyd (PLA) zbudowany wyłącznie z jednego enancjomeru – L lub D – nazywany jest odpowiednio PLLA lub PDLA i wykazuje właściwości semikrystaliczne (Rys. 10). W przypadku materiału zawierającego mieszaninę izomerów L i D w różnych proporcjach (często określany jako racemiczny PLA), jego krystaliczność ulega ograniczeniu. Zarówno PDLA, jak i PLLA mogą tworzyć struktury uporządkowane, a ich stopień krystaliczności zależy od stosunku L/D. Właściwości PLA są kształtowane przez szereg czynników, takich jak rodzaj i udział izomerów kwasu mlekowego, temperatura

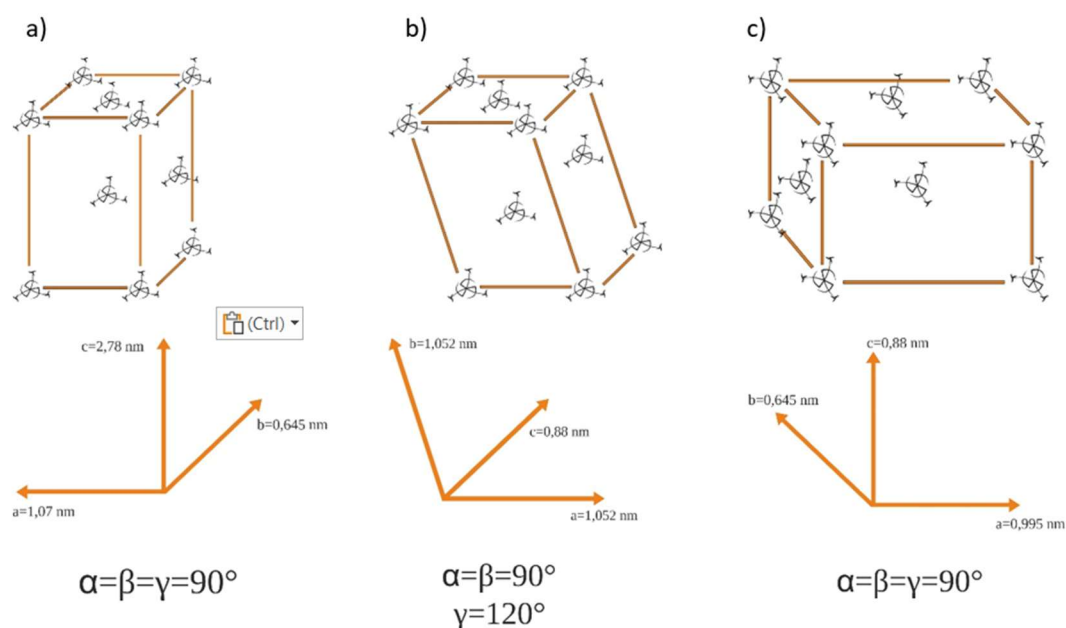
i czas wygrzewania, szybkość chłodzenia, parametry przetwórstwa oraz masa cząsteczkowa polimeru [120].



Rys. 10. Wzór strukturalny a) PLLA, b) PDLA

Struktura PLA może być, w zależności od budowy cząsteczki (stosunek izomerów L i D) jak i sposobu wytworzenia i dalszej obróbki, amorficzna lub częściowo krystaliczna (do około 50% zawartości fazy krystalicznej) [121,122]. Krystalizacja PLA jest procesem złożonym, w którym, w zależności od warunków przetwarzania, mogą tworzyć się różne formy krystaliczne o odmiennym stopniu uporządkowania. Osiągnięcie pełnej, 100% krystaliczności w PLA jest niemożliwe, ponieważ obecność obszarów amorficznych jest nieunikniona i stanowi integralną cechę tego polimeru. W efekcie powstaje struktura o niepełnym uporządkowaniu łańcuchów, co wpływa na właściwości mechaniczne i cieplne tego tworzywa [123].

Zjawisko piezoelektryczności w PLA wynika z ułożenia łańcuchów polimerowych w strukturze krystalicznej pozbawionej centrum symetrii, co umożliwia powstawanie potencjału elektrycznego pod wpływem naprężeń mechanicznych. Kluczowym czynnikiem w tym procesie jest struktura krystaliczna, której właściwości determinują zdolność materiału do generowania ładunku elektrycznego [124]. Łańcuchy PLA mogą tworzyć cztery fazy krystaliczne: α , α' (zwaną również δ), β , oraz γ , zależnie od warunków i mechanizmu krystalizacji, a także historii termodynamicznej (Rys. 11). To, która faza krystaliczna zostanie utworzona, wpływa na ostateczne właściwości produktu końcowego [125].



Rys. 11. Schematyczne przedstawienie parametrów faz krystalicznych PLA a) faza α , b) faza β , c) faza γ

Faza α jest najczęściej spotykaną formą krystaliczną PLA i uznawana jest za najbardziej stabilną termodynamicznie strukturę krystaliczną. Odpowiada quasiortorombicznej komórce elementarnej, o parametrach $a = 1,07$ nm, $b = 0,645$ nm, $c = 2,87$ nm, gdzie helisy są upakowane w strukturze z symetrią rombowa, zawierając dwie antyrównoległe helisy w komórce elementarnej. Fazę α uzyskuje się podczas krystalizacji PLA ze stopu w temperaturze powyżej 130°C lub przez krystalizację z roztworu, co prowadzi do struktury o temperaturze topnienia około 170°C . Ze względu na swoją symetrię strukturalną, faza α nie wykazuje efektu piezoelektrycznego, jednak zapewnia dobrą stabilność mechaniczną materiału [126,127].

Faza α' (δ) jest mniej uporządkowaną postacią fazy α , która powstaje w wyniku krystalizacji ze stopu w temperaturach poniżej 110°C lub zimnej krystalizacji po schłodzeniu PLA do stanu szklistego. Faza ta charakteryzuje się rombowym układem łańcuchów, zawierającym dwie równoległe helisy, co prowadzi do zwiększenia parametrów sieci (wydłużenie odległości między łańcuchami) w porównaniu do fazy α . W zakresie temperatur od 110 do 130°C możliwe jest uzyskanie mieszaniny faz α i α' . Faza α' może rekrystalizować do bardziej uporządkowanej fazy α , jeśli materiał zostanie podgrzany w pobliżu temperatury topnienia (150 – 160°C) [126].

Faza β powstaje w wyniku rozciągania PLA w fazie α w wysokiej temperaturze (od około 130 do 140°C), przy dużych współczynnikach rozciągania. Może również

zostać wytworzona poprzez odlewanie cienkich folii z roztworu [127,128]. Struktura fazy β składa się z potrójnych helis ułożonych w układzie trygonalnym, który zawiera trzy łańcuchy polimerowe z parametrami $a = b = 1,052 \text{ nm}$, $c = 0,88 \text{ nm}$ (Rys. 11). Temperatura topnienia PLA zawierającego fazę β jest o około 10°C niższa niż dla fazy α [129,130]. Faza β charakteryzuje się strukturą, która nadaje materiałowi właściwości piezoelektryczne [129].

Faza γ może się tworzyć wskutek uporządkowanego wzrostu krystalitów PLA na powierzchniach o strukturze krystalicznej, np. heksametylobenzenu. Ta faza ma rombową strukturę z parametrami $a = 0,995 \text{ nm}$, $b = 0,625 \text{ nm}$, $c = 0,88 \text{ nm}$, w której występują dwie antyrównoległe potrójne helisy. Faza ta jest rzadko spotykana, ale jej niecentrosymetryczna budowa nadaje jej właściwości piezoelektryczne, podobnie jak fazie β [131].

Choć pierwsze informacje o właściwościach piezoelektrycznych biopolimerów, zwłaszcza DNA, tkanki kostnej, keratyny, celulozy, polipeptydów i kolagenu poznano w latach pięćdziesiątych XX wieku [132,133], to podobieństwo biopolimerów aktywnych optycznie do polipeptydów naprowadziło badaczy na zasadność badań właściwości piezoelektrycznych np. polihydroksymaślanu (PHB) [134].

Na początku lat dziewięćdziesiątych struktura krystaliczna i właściwości optyczne biopolimerów, takich jak PHB, były badane przez japońskich fizyków [135,136]. Te badania stanowiły podstawę do dalszych eksperymentów, które wykazały potencjał właściwości piezoelektrycznych PLA, a Fukada w 1991 roku potwierdził możliwość wykorzystania tych właściwości w zaawansowanych zastosowaniach technologicznych [16,66].

Pierwsze badania wykazały, że PLA charakteryzuje się współczynnikiem piezoelektrycznym d_{14} na poziomie około -10 pC/N dla zorientowanych folii oraz stałą dielektryczną na poziomie 2,5 [137,138], co sprawia, że właściwości piezoelektryczne tego materiału są porównywalne z właściwościami PVDF [13]. W dalszych eksperymentach stwierdzono, że współczynnik piezoelektryczny d_{14} dla PLA może mieścić się w zakresie od 7 do 12 pC/N [36]. Co więcej, udało się stworzyć pierwszy biodegradowalny piezoelektryczny czujnik ciśnienia na bazie zorientowanej folii PLA, który miał współczynnik piezoelektryczny d_{14} równy 11 pC/N i był używany do pomiaru skurczu przepony u myszy [139].

Badano efekt piezoelektryczny w nanowłóknach z PLLA o różnych masach cząsteczkowych w celu oceny ich właściwości piezoelektrycznych oraz ich wpływu na

proces degradacji. Głównym celem było zbadanie, jak zmiany masy cząsteczkowej wpływają na zachowanie właściwości piezoelektrycznych materiału oraz jego zdolność do wspomagania przyczepności i różnicowania komórek. W szczególności analizowano, w jaki sposób stymulacja piezoelektryczna podczas degradacji materiału może wpływać na rozwój komórek, ich orientację oraz ekspresję kluczowych markerów odpowiedzialnych za proces różnicowania osteogenicznego. Wykazano, że nanowłókna PLA o wyższej masie cząsteczkowej charakteryzowały się dłuższym czasem utrzymania właściwości piezoelektrycznych, co umożliwiało dłuższy okres ich efektywnego działania – nawet powyżej czterech tygodni [140].

Curry w swoich badaniach uzyskał nanowłókna PLA o stabilnych i kontrolowanych właściwościach piezoelektrycznych. Poprzez odpowiednie przetworzenie materiału, w tym zwiększenie stopnia krystaliczności, uzyskał wartość stałej d_{14} sięgającą niemal 19 pC/N. Wynik ten wskazuje na możliwość dalszego zwiększania efektywności piezoelektrycznej PLA przez optymalizację procesów obróbki materiału [145].

Dla PLA wyznaczone wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{14} , mieszczą się w przedziale od kilku do około 11 pC/N. Możliwe jest jednak uzyskanie wyższych wartości dzięki odpowiednim procesom wygrzewania lub domieszkowania, które powodują dalszą krystalizację materiału i jednocześnie poprawę właściwości mechanicznych. W efekcie wartość d_{14} może wzrosnąć nawet do 20 pC/N [17].

Yoshida z kolei stworzył nanogenerator piezoelektryczny oparty na strukturze złożonej z naprzemiennych warstw PLLA oraz PLA bogatego w D-izomer (określanego jako PDLA). Choć autorzy nie sprecyzowali zawartości D-izomeru, nie 100% PDLA, lecz form PLA o wysokiej zawartości D-laktydu, przetwarzalnych do postaci cienkowarstwowej. Zbadano współczynnik piezoelektryczny dla pojedynczej warstwy folii PLLA, który wynosił 6,4 pC/N, natomiast dla wielowarstwowego nanogeneratorskiego składającego się ze 120 warstw uzyskano wartość efektywną aż 120 pC/N. Badacze stwierdzili, że taka wielowarstwowa folia PDLA/PLLA wykazuje właściwości piezoelektryczne zbliżające się do rzędu wartości ceramiki PZT. Obserwowano także rezonans piezoelektryczny (zjawisko, w którym materiał drga z maksymalną amplitudą przy częstotliwości własnej). Wskazano, że takie struktury mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach przypominających silniki ultradźwiękowe wykonane z ceramicznego PZT [141].

Wytworzono spienione folie PLA metodą fizycznego spieniania przy użyciu dwutlenku węgla (CO₂) w fazie topnienia na przemysłowej linii do produkcji pianek. Uzyskano arkusze pianki PLA o grubości 1,3 mm i porowatości wynoszącej 92%. Następnie pianka została poddana prasowaniu na gorąco oraz polaryzacji koronowej w celu modyfikacji jej mikrostruktury. Proces polaryzacji koronowej polegał na naładowaniu folii za pomocą napięcia koronowego o wartości -25 kV przez 5 minut, z odległością między elektrodą koronową a powierzchnią próbki wynoszącą 5 cm. Po zakończeniu polaryzacji obie strony folii zostały pokryte 100-nanometrowymi elektrodami aluminiowymi za pomocą próżniowej ewaporacji. Tak przygotowane folie PLA osiągnęły współczynniki piezoelektryczne: $d_{33} \approx 600$ pC/N oraz $d_{31} \approx -44$ pC/N dla folii o grubości 360 μ m i porowatości około 60%. Pomimo, że aktywność piezoelektryczna spadła o około 50% w ciągu pierwszych 20 dni, pozostała stabilna w dalszym okresie. Dzięki biodegradowalności i biokompatybilności, folie te mogą znaleźć zastosowanie w biosensorach, mikroenergetycznych źródłach zasilania w tkankach oraz w sztucznych mięśniach [142].

Ze względu na swoją biodegradowalność oraz obecność efektu piezoelektrycznego typu d_{31} oraz d_{14} , materiały oparte na PLA są rozważane jako komponenty implantów wspierających regenerację tkanek miękkich, takich jak mięśnie czy skóra. Efekty te, odpowiadające na odkształcenia ścinające i boczne, są szczególnie istotne w tego typu tkankach, które są naturalnie narażone na naprężenia rozciągające, ścinające oraz dynamiczne ruchy. Dzięki temu lokalna stymulacja piezoelektryczna może wspierać procesy naprawcze bez potrzeby stosowania zewnętrznych źródeł energii [2,36,142].

c) Inne polimery piezoelektryczne

Oprócz szeroko opisywanych materiałów, takich jak PLA i PVDF, efekt piezoelektryczny wykazują również inne polimery – zarówno naturalne, jak i syntetyczne. Do grupy naturalnych piezoelektryków zalicza się przede wszystkim celulozę, będącą biopolimerem o uporządkowanej strukturze, biodegradowalnym i biokompatybilnym charakterze oraz wysokim współczynnikiem piezoelektrycznym, który według danych literaturowych wynosi od około 26 do 60 pC/N [143]. Wśród naturalnych polimerów warto także wymienić kolagen i fibroinę jedwabiu, których uporządkowana struktura białkowa umożliwia generowanie ładunku elektrycznego pod wpływem naprężeń mechanicznych.

Szczególną grupę materiałów piezoelektrycznych stanowią polipeptydy i poliamidy. W ich przypadku kluczowe znaczenie ma wiązanie peptydowe $-\text{CONH}-$, które odpowiada za piezoelektryczność tych polimerów. Rotacja wiązań peptydowych wywołana naprężeniem prowadzi do reorganizacji dipoli wzdłuż osi naprężenia, co skutkuje powstaniem efektu piezoelektrycznego. Gdy wiązanie peptydowe $-\text{CONH}-$ zostaje zastąpione wiązaniem mocznikowym $-\text{NHCONH}-$, moment dipolowy wzrasta z 3,4 do 4,9 D [137].

Zarówno naturalne, jak i syntetyczne polimery mogą wykazywać właściwości piezoelektryczne, jednak w przypadku materiałów syntetycznych często konieczna jest wcześniejsza polaryzacja lub odpowiednia modyfikacja strukturalna, by uzyskać stabilny efekt. Poliamidy to syntetyczne polimery semikrystaliczne, które wykazują niski poziom piezoelektryczności. Dla poliamidu-11 współczynnik d_{31} wynosi około 0,5 pC/N. Ze względu na swoją strukturę krystaliczną oraz mechaniczne właściwości, poliamidy są szeroko wykorzystywane jako materiały konstrukcyjne, szczególnie tam, gdzie istotna jest łatwość ich obróbki skrawaniem [66].

Z kolei poliimidy są polimerami amorficznymi, które dzięki swojej wysokiej temperaturze zeszklenia również wykazują właściwości piezoelektryczne. Współczynnik piezoelektryczny tych materiałów zależy nie tylko od procesu imidyzacji i parametrów polaryzacji, ale również od liczby dipoli nitrylowych wbudowanych w szkielet polimeru. Wykazano, że aromatyczne polimoczniki także charakteryzują się efektem piezoelektrycznym ze współczynnikiem d_{31} wynoszącym około 20 pC/N, który pozostaje stabilny w zakresie temperatury do około 200°C [66,144].

Polimoczniki to polimery powstające w wyniku reakcji izocyjanianów z aminami, często wykorzystywane jako elastomery dzięki swojej strukturze segmentowej. Polimery te są piezoelektryczne i piroelektryczne, jednak wymagają uprzedniej polaryzacji. Odpowiedź piezoelektryczna jest silnie zależna od temperatury polaryzacji (najczęściej w zakresie od 70 do 150°C) i jest wyższa dla polimoczników aromatycznych niż alifatycznych [128,129]. Badania Fukady wykazały, że d_{33} cienkich polaryzowanych warstw polimocznika wynosiło nawet 10 pC/N i pozostawało stabilne w temperaturach do około 200°C [137].

Poliuretany estrowo-amidowe, pochodne kwasu węglowego, mają wbudowane ugrupowania uretanowe. Po odnotowaniu odpowiedzi piezoelektrycznej w tym materiale, podjęto dalsze badania, modyfikując go przez dodanie polarnej cząsteczki – 2-chloro-4-nitroaniliny, co poskutkowało wielokrotnym wzrostem odpowiedzi piezoelektrycznej

względem niemodyfikowanego poliuretanu [145]. Badano pianki poliuretanowe wzbogacone o dipole molekularne (2-chloro-4-nitroanilinę), które wykazują współczynnik piezoelektryczny d_{33} do 244 ± 30 pC/N, co stanowi znacznie wyższą wartość niż w przypadku tradycyjnych polimerów piezoelektrycznych [146].

Polipropylen, termoplastyczny polimer, wytwarzany na drodze polimeryzacji monomeru propylenu także wykazuje właściwości piezoelektryczne. Wytworzono z niego wielowarstwową folię, której d_{33} wyniosło 19 pC/N, a wartość tego współczynnika wzrosła do 205 pC/N dla ekspandowanego komórkowego polipropylenu [67].

Podsumowując tę część charakterystyki porównawczej, należy zauważyć, że polimerowe materiały piezoelektryczne mają szereg zalet, np.: znacznie niższą gęstość, większą elastyczność mechaniczną, możliwość formowania w różne kształty, a także biokompatybilność, co czyni je odpowiednimi do zastosowań w biomedycynie. Ich niska gęstość oraz elastyczność sprawiają, że mogą być stosowane w miejscach, gdzie tradycyjne, sztywne materiały ceramiczne nie spełniają wymagań. Jednocześnie, należy zauważyć ich ograniczenia – polimery piezoelektryczne mają zazwyczaj mniejszą odpowiedź elektryczną na aplikowane naprężenie w porównaniu do ceramicznych materiałów piezoelektrycznych, co może ograniczać ich zastosowanie w aplikacjach wymagających wysokiej czułości [147].

Tab. 2 przedstawia kluczowe właściwości wybranych polimerów piezoelektrycznych, obejmujące wartość współczynnika piezoelektrycznego, ocenę biokompatybilności oraz główne zalety i ograniczenia materiałowe.

Tab. 2 . Porównanie właściwości piezoelektrycznych wybranych polimerów.

Polimer	Współczynnik piezoelektryczny (pC/N)	Biokompatybilność	Zalety	Wady	Źródło
PVDF	$d_{33}=10,0 - 30,0$	Wysoka	Wysoka stabilność chemiczna, odporność na czynniki zewnętrzne	Toksyczność przy spalaniu, nie jest biodegradowalny	[122,148–150]
PLA	$d_{14}= 9,0 - 12,0$	Wysoka	Biodegradowalność, biokompatybilność, wszechstronność	Niższa odpowiedź piezoelektryczna niż PVDF, konieczność modyfikacji	[31,117,151–153]
Polimocznik	$d_{33} = 10,0$	Zależna	Właściwości piezoelektryczne po polaryzacji	Wymaga polaryzacji, odpowiedź zależna od typu izocyjanianu	[154]
Poliuretan	$d_{33} = \text{do } 244,0$	Zależna	Wysoka elastyczność, duża wartość współczynnika piezoelektrycznego	Wymaga modyfikacji, odpowiedź zależna od dodatków	[145]
Poliamid	$d_{31} = 0,5$	Brak	Łatwość obróbki skrawaniem	Niski poziom piezoelektryczności	[66]
Poliimid	$d_{31} = 20,0$	Brak	Wysoka temperatura zeszklenia	Brak biokompatybilności, ograniczone zastosowania	[66,144]
Polipropylen	$d_{33} = 19,0$	Brak	Niska waga, możliwość przetwarzania	Wymaga modyfikacji, odpowiedź zależna od metody wytwarzania	[67]

Zestawione w tabeli 2 dane ukazują wyraźne różnice w wartościach współczynników piezoelektrycznych oraz właściwościach materiałowych analizowanych polimerów. Syntetyczne elastomery, takie jak poliuretan, osiągają najwyższe wartości d_{33} , jednak ich funkcjonalność wykazuje dużą wrażliwość na rodzaj dodatków oraz

warunki przetwórcze, w tym sposób polaryzacji. Polimery pochodzenia biologicznego, takie jak PLA, charakteryzują się z kolei niższym poziomem aktywności piezoelektrycznej, przy jednoczesnej obecności korzystnych właściwości wynikających z ich struktury chemicznej. Obserwowane różnice mają związek zarówno z rodzajem segmentów molekularnych, jak i zdolnością materiału do organizacji przestrzennej, niezbędnej do generowania efektu piezoelektrycznego [31,67,117,145,151–153].

2.4 Polimerowe kompozyty piezoelektryczne

Termoplastyczne tworzywa polimerowe, dzięki swoim właściwościom przetwórczym i użytkowym, są szeroko stosowane jako osnowa do tworzenia kompozytów. Do osnowy polimerowej wprowadzane są dodatki czynne w formie włókien lub proszków, które ulegają rozproszeniu w masie uplastycznionego polimeru, tworząc kompozyt o heterogenicznej strukturze [155–157].

Kompozyty polimerowo-ceramiczne to materiały, w których faza ceramiczna jest rozproszona w osnowie polimerowej. Efekt piezoelektryczny w takich kompozytach generowany jest głównie przez piezoelektryczne cząstki ceramiczne, natomiast elastyczność zapewnia osnowa polimerowa. Na efekt piezoelektryczny wpływa również równomierność dyspersji napełniacza oraz polarnych faz krystalicznych, co ma istotne znaczenie dla końcowych właściwości piezoelektrycznych materiału [11].

W celu poprawienia właściwości piezoelektrycznych kompozytów polimerowych stosowane są najczęściej wypełniacze o silnych właściwościach piezoelektrycznych, które charakteryzują się znacznie wyższymi współczynnikami piezoelektrycznymi niż same polimery. Przykładowe materiały stosowane jako wypełniacze to BT oraz PZT, które pozwalają na znaczące podniesienie zdolności kompozytów do konwersji energii mechanicznej na elektryczną [158].

Kompozyty piezoelektryczne zawierające polimerowe lub organiczne składniki polarne bądź przewodzące charakteryzują się dobrymi właściwościami elektromechanicznymi. Ze względu na elastyczność mechaniczną oraz korzystne właściwości piezoelektryczne przy relatywnie niskich kosztach produkcji, takie kompozyty są atrakcyjnym rozwiązaniem w zaawansowanych technologiach. Dodatkowo, materiały nietoksyczne, biodegradowalne oraz biokompatybilne są szczególnie pożądane w przypadku kompozytów przeznaczonych do zastosowań medycznych, takich jak implanty czy systemy wspomagania gojenia [6,17]. W tym

podrozdziale zostaną krótko scharakteryzowane główne kompozyty piezoelektryczne, do których zaliczyć można:

a) Kompozyty o osnowie PVDF

Polifluorek winylidenu (PVDF) jest jednym z najbardziej popularnych polimerów wykorzystywanych jako osnowa w kompozytach piezoelektrycznych, ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, takie jak elastyczność, stabilność chemiczna oraz wysoki współczynnik piezoelektryczny. Aby uzyskać równowagę między elastycznością a wysokim współczynnikiem piezoelektrycznym, podjęto liczne próby wytwarzania polimerowych kompozytów piezoelektrycznych. Dzięki swoimi wyróżniającymi się właściwościami piezoelektrycznymi spośród materiałów polimerowych, PVDF najczęściej występuje jako osnowa w badaniach naukowych nad kompozytami piezoelektrycznymi [159].

W celu poprawy właściwości piezoelektrycznych PVDF wykonano próby wytworzenia kompozytów domieszkowanych BT (3% i 6% wag.) [159]. Testowano również materiały uzyskane przez zmieszanie polimerów piezoelektrycznych z ceramiką, np. PVDF/P(VDF-TrFe) z BT, PZT, ZnO lub SbSI [11].

Badania nad hybrydowymi czujnikami ciśnienia wykazały, że struktura nanowłókien PVDF/BaTiO₃ pozwala na dostrojenie ich czułości. Analizy wykazały wpływ nanocząstek BT na krystaliczność oraz piezoelektryczność nanowłókien PVDF. Do osnowy wprowadzano BT o wielkości poniżej 100 nm, w ilościach 6–26% wagowych. Najlepsze właściwości uzyskano dla maty elektroprzędzonej zawierającej 26% BT, osiągając czułość 6 mV/N [160].

Podjęmowano kroki w celu wytwarzania kompozytów piezoelektrycznych, w których zastosowano dodatki niepiezoelektryczne. Celem wprowadzenia ich w kompozyt było indukowanie lub wspomaganie przemiany fazowej oraz promowanie powstawania faz β i γ [14]. Metoda ta stosowana jest najczęściej w kompozytach PVDF i jego kopolimerach, a najczęściej stosowanymi wypełniaczami są: nanorurki węglowe, wielościennie nanorurki węglowe, tlenek grafenu, warstwowe nanoglinki krzemianowe, sole metali, ciecze jonowe oraz nanocząstki metaliczne. Zawartość tych dodatków w kompozycie może przyczynić się do wzrostu współczynników piezoelektrycznych [1].

W kompozytach PVDF/BT, wytworzonych przez elektroprzędzenie i kontrolowane tworzenie porów przez rozpuszczanie składnika, opisano dwa rodzaje struktur porów w kompozytach PVDF/BT: pory o wydłużonym, równoległym układzie, które tworzą

uporządkowane kanały, oraz pory o przypadkowym, chaotycznym układzie. Pory o wydłużonym układzie pozwalają na lepsze przenoszenie naprężeń, co skutkuje osiągnięciem wyższych wartości napięcia piezoelektrycznego (400 mV w porównaniu do 57 mV przy tej samej sile kompresji), co jest kluczowe dla efektywności procesu [161].

Wytworzono również kompozytowe folie piezoelektryczne $\text{ZnSnO}_3/\text{PVDF}$ o różnej zawartości ZnSnO_3 (do 40% wagowych). Najlepsze właściwości uzyskano przy 30% zawartości ZnSnO_3 , osiągając napięcie 160 V, prąd $2,04 \mu\text{A}$ oraz gęstość mocy $36,27 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ pod naprężeniem 0,27 MPa. Nanocząstki ZnSnO_3 wspomogły krystalizację fazy β w PVDF, co znacznie poprawiło właściwości piezoelektryczne. Kompozyt ten został zastosowany do zasilania 120 diod LED oraz timera temperaturowego, co wskazuje na jego potencjalne zastosowanie w urządzeniach do przetwarzania energii [162].

Zastosowanie dodatku grafenu w kompozycie PVDF także pozwoliło na poprawę właściwości piezoelektrycznych poprzez przemianę fazy α do β . Przy zawartości 0,11% objętościowych grafenu współczynnik piezoelektryczny d_{33} wzrósł z 22 pC/N (dla czystego PVDF) do 39,73 pC/N, co stanowi wzrost o 80,5%. Opracowano model matematyczny, który opisuje ten proces, uwzględniając zależności między mikrostrukturą materiału, dipolami i makroskopowymi właściwościami piezoelektrycznymi [163].

b) Kompozyty o osnowie z PLA

Ze względu na korzystny profil środowiskowy i przetwórczy, PLA był wielokrotnie stosowany jako osnowa kompozytów piezoelektrycznych. Pomimo że jego właściwości piezoelektryczne w stanie niemodyfikowanym są istotnie niższe niż w przypadku PVDF, materiał ten zyskał zainteresowanie badaczy jako alternatywa ze względu na swoje pochodzenie, łatwość przetwarzania oraz możliwość zastosowania w inżynierii biomateriałów. Badania te dotyczyły zarówno modyfikacji PLA, jak i tworzenia piezoelektrycznych kompozytów, w których pełni rolę osnowy [11,58].

W dziedzinie biomedycyny wciąż poszukuje się innowacyjnych materiałów wspierających regenerację tkanek, odbudowę kości oraz innych zastosowań w inżynierii biomateriałów. PLA, ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, zyskał zainteresowanie badaczy jako materiał idealny do konstrukcji rusztowań wspierających regenerację tkanek oraz aktywnych implantów. Co więcej, połączenie PLA z materiałami piezoelektrycznymi otwiera nowe możliwości

w tworzeniu materiałów zdolnych do generowania sygnałów elektrycznych w odpowiedzi na bodźce mechaniczne, co może wspierać procesy regeneracyjne. Właściwości piezoelektryczne takich materiałów mogą odgrywać kluczową rolę w stymulacji komórek, promowaniu osteogenezy oraz innych zastosowaniach, w których elektryczne bodźce mogą wspomagać proces leczenia. W związku z tym, prowadzone są liczne badania nad modyfikacjami PLA oraz opracowywaniem nowych materiałów piezoelektrycznych, które mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnej medycynie regeneracyjnej [15,103,134].

Morvan opracował biokompatybilny kompozyt piezoelektryczny, który został wytworzony w postaci włókien poprzez wprowadzenie napełniacza ceramicznego BT do osnowy PLA. Kompozyt wykazywał odwrotny efekt piezoelektryczny, co uczyniło go interesującym materiałem do potencjalnych zastosowań w inżynierii biomateriałów [164]. Podobne badania przeprowadził Boschetto, który również podjął próby wytwarzania kompozytu PLA z napełniaczem BT, w postaci włókien. Jego badania koncentrowały się na szczegółowym określeniu parametrów starzeniowych materiału oraz analizie procesu krystalizacji, które są kluczowe dla zrozumienia, jak zachowuje się taki kompozyt w długim okresie użytkowania, co pozwala na ocenę jego potencjalnych zastosowań w praktyce [165].

Varga opracował kompozyt w formie włókien na bazie PLA z dodatkiem BT, a następnie przeprowadził szczegółowe badania jego właściwości. Wyzначył współczynnik piezoelektryczny d_{33} , wynoszący około 0,5 nC/N, oraz moduł Younga w zakresie od 10^4 do 10^5 Pa. Te parametry pozwoliły na rozszerzenie możliwych zastosowań materiału, z pierwotnie zakładanych aktywnych implantów na nowoczesne, inteligentne tekstylia. Dodatkowo wykazano, że stuknięcie palcem w matę o powierzchni 2×2 cm i grubości 0,15 mm wystarczyło do zasilenia małego wyświetlacza LCD, co podkreśla potencjał tego kompozytu w zastosowaniach wymagających generowania energii. Wyniki te stały się inspiracją do dalszego ulepszania i rozwijania systemów opartych na PLA, co może przynieść wiele korzyści w nowoczesnych technologiach [166].

Opisano również synergiczny wpływ BT oraz wypełniaczy izolujących takich jak: azotek boru (BN) oraz mika, oba modyfikowane polidopaminą, na właściwości dielektryczne kompozytów PLA o strukturze warstwowej. W ramach badań opracowano kompozyt warstwowy, w którym polidopamina z azotkiem boru lub polidopamina z miką zostały zdyspergowane w PLA i pełniły rolę izolujących warstw zewnętrznych, natomiast

warstwa środkowa składała się z polidopaminy z BT zdyspergowanych w PLA. Taka struktura miała na celu poprawę właściwości dielektrycznych materiału. Wykazano, że obecność zewnętrznych warstw izolujących znacząco przyczynia się do uzyskania wyższej wydajności dielektrycznej oraz zwiększenia zdolności magazynowania energii, co może mieć istotne znaczenie w kontekście zastosowań w nowoczesnej elektronice. Badania pokazały, że stała dielektryczna jednowarstwowych kompozytów PLA/polidopamina/BT oraz PLA/polidopamina/azotek boru jest niższa niż w przypadku odpowiednich kompozytów o strukturze warstwowej, co sugeruje, że struktura warstwowa zapewnia korzystniejsze właściwości dielektryczne. Niemniej jednak, straty dielektryczne w kompozytach warstwowych okazały się wyższe niż w przypadku jednowarstwowych odpowiedników, co wskazuje na konieczność dalszych badań w celu zoptymalizowania właściwości materiału [23].

W ramach badań nad kompozytami piezoelektrycznymi skupiono się również na wytwarzaniu kompozytu opartego na PLA z dodatkiem BT, z którego wytworzono włókninę [167]. W celu oceny właściwości piezoelektrycznych przeprowadzono szereg testów, w których badano zachowanie otrzymanych materiałów pod wpływem różnych rodzajów obciążeń, takich jak ściskanie, skręcanie oraz zginanie, w trakcie których mierzono natężenie oraz napięcie elektryczne generowane na powierzchni próbek, co miało na celu ocenę ich efektywności w konwersji energii mechanicznej na elektryczną. Wyniki badań wykazały, że próbka o współczynniku rozciągania 3 generowała ponad 50% wyższe napięcie elektryczne w porównaniu do próbki referencyjnej, co sugeruje znaczne zwiększenie zdolności do generowania energii przy odpowiedniej modyfikacji struktury materiału. Takie wyniki podkreślają potencjał kompozytów PLA/BT w zastosowaniach, w których wymagana jest wysoka wydajność piezoelektryczna i możliwość efektywnego wykorzystania generowanego napięcia [167].

Li i współpracownicy podjęli próbę opracowania kompozytu o osnowie PLA domieszkowanego ryboflawiną, aby poprawić właściwości piezoelektryczne tego materiału [38]. W ramach badania opracowano piezoelektryczny nanogenerator, wykorzystując PLA jako osnowę i dodając ryboflawinę w różnych ilościach: 5%, 10%, 15% oraz 30%. Celem tej modyfikacji było zwiększenie krystaliczności oraz poprawienie orientacji cząsteczkowej PLA, co miało na celu uzyskanie wyższej efektywności generowania energii elektrycznej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że kompozyt PLA z dodatkiem 15% ryboflawiny wykazywał pięciokrotnie wyższe

napięcie niż czysty PLA, a wyliczona szczytowa gęstość mocy wyniosła 75,68 mW/cm³, co stanowiło wzrost około 29-krotny w porównaniu do czystego PLA.

Badania dotyczące efektu wprowadzenia ryboflawiny w osnowę PLA prowadził także Zhang, wytwarzając piezoelektryczny nanogenerator [37]. Badacze dowiedli, że krystaliczność i orientacja cząsteczkowa PLA uległy znacznej poprawie, co doprowadziło do ulepszonych właściwości piezoelektrycznych w porównaniu z piezoelektrycznym nanogeneratorem opartym na czystym PLA. Wzmocniona stymulacja elektryczna pozwoliła osiągnąć 1,4 razy wyższy wskaźnik zamykania ran niż w przypadku ran w grupie kontrolnej.

Prowadzono badania nad podłożami kompozytowymi z PLA i nanohydroksyapatytu (nHA), które miały wspierać regenerację kości. Do tego celu zastosowano technikę druku 3D, aby wytworzyć porowate podłoża charakteryzujące się poprawionymi właściwościami osteogennymi i osteoprzewodzącymi. Składniki takie jak nHA były równomiernie rozmieszczone w PLA, co umożliwiało również ich zdolność do magazynowania i kontrolowanego uwalniania leków przeciwbakteryjnych, takich jak wankomycyna i lewofloksacyna. Badania *in vitro* z udziałem komórek MG-63 wykazały, że podłoża te były cytokompatybilne, co potwierdzono analizą proliferacji oraz morfologii komórek. Dodatkowo, przeprowadzono badania na modelu królika, które potwierdziły zdolność tych podłoży do wspomagania regeneracji dużych ubytków kostnych, wskazując na ich potencjalne zastosowanie w leczeniu takich urazów [168].

c) Kompozyty o osnowie z innych materiałów polimerowych

Oprócz wcześniej wspomnianych materiałów polimerowych wykorzystywanych jako osnowa, w kompozytach z napełniaczami ceramicznymi badanymi osnowami były: polietylen o wysokiej gęstości (HDPE), etyleno-octan winylu (EVA), polistyren (PS), żywica epoksydowa, elastomer silikonowy i inne [88,169].

Znane są przypadki stosowania kilku polimerów jako osnowy kompozytów o właściwościach piezoelektrycznych. Z racji, że mieszaniny posiadają inne właściwości od osnów, w których użyto tylko jeden polimer, prowadzono prace nad takimi kompozytami w celu sprawdzenia ich właściwości. Wytworzono biodegradowalny nanogenerator piezoelektryczny napędzany ultradźwiękami do transmisji sygnału elektrycznego. Urządzenie zbudowane było z biodegradowalnego poli(3-hydroksymaślanu-ko-3-hydroksywalerianianu) PHBV/kwasu polimlekowego (PLLA)/niobianu potasu i sodu (KNN) jako warstwy funkcjonalnej. Udało się uzyskać

poziomy napięcia i prądu wyjściowego 6 V i 0,5 μ A, poprzez zwiększenie o 50% zawartości KNN [170]. Zbadano również kompozyt do zastosowań biomedycznych, którego osnowami były PLA i PCL, a jako napelniacze użyto hydroksyapatyt i BT w ilościach odpowiednio 10 i 20%. Dla wszystkich wydrukowanych próbek zmierzono współczynnik d_{33} i zauważono, że wzrost zawartości obu napelniaczy przyczynia się do wzrostu współczynnika d_{33} . Najwyższy wzrost d_{33} zaobserwowano dla materiału zawierającego wysokie zawartości napelniacza [171].

Przykładem kompozytu, w którym również użyto więcej niż jednego polimeru mogą być kompozyty warstwowe. Prowadzono eksperymenty, w których użyto dwóch połączonych ze sobą warstw folii PLLA, która została przyklejona do grubej folii z politerftelanu etylenu (PET) jako warstwy pasywnej, tworząc w ten sposób jednolitą wielowarstwową folię PLLA/PET. Zbadano d_{14} dla wytworzonej folii, która poddana była wygrzewaniu w temperaturze 140 °C przez wiele godzin. Maksymalna wartość d_{14} wynosząca 9,57 pC/N została zaobserwowana dla folii wygrzewanej przez ponad 24 godziny [22].

Ponadto opracowano biodegradowalny kompozyt o właściwościach piezoelektrycznych na bazie chitozanu i β -glicyny, zbadano wrażliwość urządzenia do wykrywania zmian ciśnienia. Wyniki pokazały, że urządzenie wykrywa ciśnienie w zakresie do 40 kPa. Badacze zaproponowali jego wykorzystanie w zastosowaniach medycznych, np. do pomiaru ciśnienia w bandażu uciskowym. Czujnik można także wykorzystać do pozyskiwania energii z ruchu części ciała, co może przyczynić się do wyeliminowania baterii jako źródła zasilania urządzeń lub implantów medycznych [172].

Podsumowując przeprowadzoną analizę, należy wskazać, że w literaturze opisano kompozyty piezoelektryczne oparte na różnych osnowach i napelniaczach, dla których przedstawiano głównie wartości generowanego napięcia, współczynnika piezoelektrycznego lub gęstości mocy. W Tab. 3 zestawiono wybrane kompozyty wraz z informacją o składzie i uzyskanych efektach.

Tab. 3. Właściwości piezoelektryczne kompozytów polimerowych z różnymi typami napelniaaczy

Osnowa	Napelniaacz	Charakterystyka kompozytu	Źródło
PVDF	BT (6-26% wagowych)	Czułość: 6 mV/N dla maty elektroprzędzonej z 26% BT	[160]
PVDF	PZT	Zwiększenie współczynnika piezoelektrycznego; współczynnik d_{33} = wzrasta do wartości 30 pC/N	[11]
PVDF	Grafen (0,11% objętościowych)	Współczynnik d_{33} wzrósł z 22 pC/N do 39,73 pC/N (wzrost o 80,5%)	[163]
PVDF	ZnSnO ₃	Napięcie: 160 V, gęstość mocy: 36,27 μ W/cm ²	[162]
PLA	BT	Współczynnik d_{33} = 0,5 nC/N, możliwość generowania energii przy stuknięciu w matę	[166]
PLA	RF (5-30%)	Szczytowa gęstość mocy: 75,68 mW/cm ³ , 28,7-krotnie wyższa efektywność generowania energii w porównaniu do czystego PLA	[38]
PLA	nHA (10%)	Zwiększona osteogeneza i osteokonduktywność w testach in vivo, poprawa właściwości mechanicznych i zdolności do uwalniania leków	[168]
PLA	BT, polidopamina, azotek boru	Poprawa właściwości dielektrycznych, zwiększenie zdolności magazynowania energii	[23]
PLA	ZnSnO ₃ (0-40% wagowych)	Napięcie: 160 V, poprawa krystalizacji fazy β w PLA	[162]
PLA	BT	Wysokie napięcie (o 50% wyższe niż próbka referencyjna)	[167]
PLA	RF	Zwiększona krystaliczność, lepsza orientacja cząsteczkowa; wyższa efektywność generowania energii	[37]

Mimo rosnącej liczby badań nad kompozytami piezoelektrycznymi, analiza literaturowa wskazuje na powtarzające się ograniczenia metodologiczne. W większości przypadków pomiary właściwości piezoelektrycznych odnoszą się do napięcia generowanego przez próbki o cienkowarstwowej strukturze, testowane przy niskich obciążeniach, bez precyzyjnego oznaczenia współczynnika piezoelektrycznego ani trybu pomiarowego. Nieprecyzyjne opisy metodyki, różnice w przetwarzaniu oraz brak jednoznacznego odniesienia do warunków rzeczywistych znacząco utrudniają porównania między wynikami.

Szczególnie zauważalny jest brak systematycznych badań nad kompozytami opartymi na biodegradowalnych osnowach, takich jak PLA, w których analizowano by jednocześnie efekt piezoelektryczny, wpływ dodatków funkcjonalnych oraz potencjał degradacyjny materiału. Dane dotyczące takich układów są rozproszone, często ograniczone do jednego aspektu (np. strukturalnego lub elektrycznego), a wiele z nich opiera się na metodach przetwórczych nieprzekładalnych na skalę techniczną.

Obszary wymagające dalszych analiz obejmują w szczególności kompozyty oparte na biodegradowalnych osnowach, dla których ocena właściwości piezoelektrycznych byłaby prowadzona w warunkach zbliżonych do fizjologicznych oraz z jednoznacznym oznaczeniem rodzaju mierzonego efektu. Choć wiele z opisywanych materiałów sugeruje się do zastosowań implantacyjnych, rzadko towarzyszy temu rzeczywista analiza tempa degradacji, stabilności sygnału w czasie oraz określenia przewidywanego okresu funkcjonowania. Kwestie te pozostają otwarte i wymagają dalszych ustandaryzowanych badań [58,173].

2.5 Główne metody wytwarzania polimerowych materiałów piezoelektrycznych

Polimery termoplastyczne, wykazują stosunkowo słabe właściwości piezoelektryczne. Mimo to, ich właściwości mechaniczne (zwłaszcza przy korzystnym stosunku wytrzymałości do gęstości), łatwość przetwórstwa oraz dobre właściwości użytkowe, w połączeniu z szerokimi możliwościami modyfikacji fizycznej (np. w zakresie składu i struktury), sprawiają, że podejmowane są liczne próby opracowywania kompozytów o ulepszonych właściwościach. Sama modyfikacja składu kompozytu, o której wspomniano wcześniej, prowadzi do poprawy właściwości piezoelektrycznych. Jednak równie istotnym czynnikiem, mającym wpływ na

występowanie efektu piezoelektrycznego w takich materiałach, jest odpowiedni dobór metod wytwarzania oraz modyfikacji strukturalnych kompozytów [174].

W przypadku kompozytów kluczowe jest również odpowiednie rozmieszczenie napełniaczy w osnowy polimerowej, co pozwala na zapewnienie skutecznej interakcji między wypełniaczem a polimerem, co bezpośrednio wpływa na właściwości piezoelektryczne. Rozmieszczenie to powinno być jednorodne, a aglomeracja napełniaczy musi być minimalizowana, gdyż nierównomierny rozkład wypełniacza może prowadzić do lokalnych defektów oraz osłabienia właściwości materiału. Istotnym wyzwaniem jest zatem zapewnienie odpowiedniego stopnia dyspersji napełniacza, co wymaga precyzyjnie dobranych technik przetwórstwa [14,175].

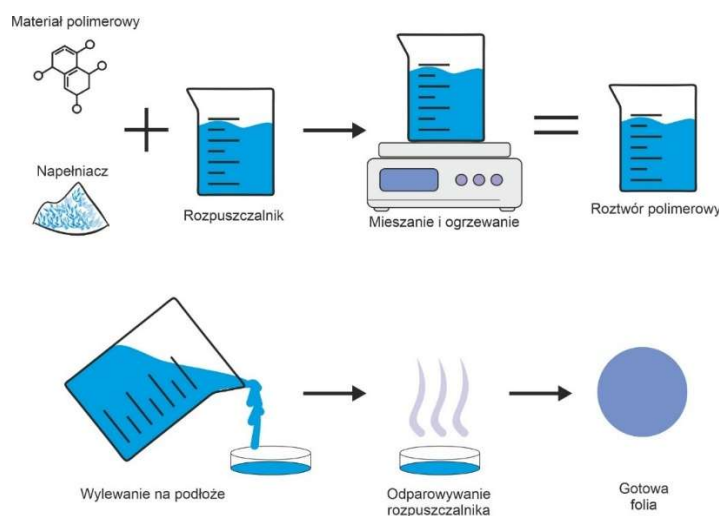
Równie ważnym aspektem procesu wytwarzania kompozytów piezoelektrycznych jest jego prowadzenie w taki sposób, aby uniknąć degradacji polimeru. Dotyczy to zarówno temperatury przetwórstwa, jak i czasu, w jakim materiał jest narażony na działanie podwyższonej temperatury. Degradacja polimeru może prowadzić do osłabienia właściwości mechanicznych i piezoelektrycznych, co w konsekwencji obniża efektywność materiału. Dlatego dobór metod wytwarzania powinien uwzględniać nie tylko charakterystykę materiału, ale również jego stabilność chemiczną i termiczną [176]. W zależności od rodzaju osnowy polimerowej oraz specyficznych potrzeb związanych z danym kompozytem, można zastosować różne techniki wytwarzania, które wpływają na strukturę, jednorodność oraz właściwości użytkowe materiału.

W literaturze można znaleźć liczne prace, zarówno przeglądowe, jak i badawcze, które przedstawiają różne polimery i technologie ich przetwórstwa w kontekście osiągnięcia właściwości piezoelektrycznych. Metody takie jak odlewanie z roztworu, elektroprzędzenie, drukowanie 3D czy wytłaczanie, są najczęściej stosowanymi technikami przetwórczymi dla materiałów polimerowych omawianych w tej pracy, ponieważ pozwalają na uzyskanie pożądanых właściwości strukturalnych oraz piezoelektrycznych. Każda z tych metod będzie szczegółowo omówiona, wraz z wpływem na mikrostrukturę, dyspersję napełniaczy oraz efektywność piezoelektryczną kompozytów [14,175]:

a) Odlewanie z roztworu

Odewanie z roztworu stanowi jedną z najczęściej stosowanych technik formowania cienkowarstwowych struktur polimerowych ze względu na prostotę oraz stosunkowo niski koszt [177,178]. Proces ten polega na rozpuszczeniu polimeru

i ewentualnych dodatków w lotnym rozpuszczalniku, takim jak etanol, aceton, dichlorometan, tetrahydrofuran, woda lub ich mieszanina. Powstały roztwór odlewa się do formy i pozostawia do odparowania rozpuszczalnika (Rys. 12) [179].



Rys. 12. Schemat wytwarzania folii metodą odlewania z roztworu [179]

Technika ta ma swoje początki w XIX wieku, gdy wykorzystywano ją do produkcji taśm celuloidowych. Obecnie znajduje zastosowanie m.in. w otrzymywaniu kompozytów o wysokiej zawartości napelniaczy, które trudno przetwarzać innymi metodami, takimi jak wytłaczanie czy wtryskiwanie [180]. Dzięki temu jest powszechnie stosowana w laboratoriach oraz do produkcji małoskalowej [181].

Parametry procesu – takie jak temperatura, czas rozpuszczania czy warunki odparowywania – zależą od rodzaju rozpuszczalnika i osnowy polimerowej. Czasy rozpuszczania mogą wynosić od kilku do kilkunastu godzin. Odparowanie rozpuszczalnika wpływa na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne uzyskiwanej folii, dlatego precyzyjna kontrola tych warunków jest kluczowa dla zapewnienia jednorodności kompozytu [182].

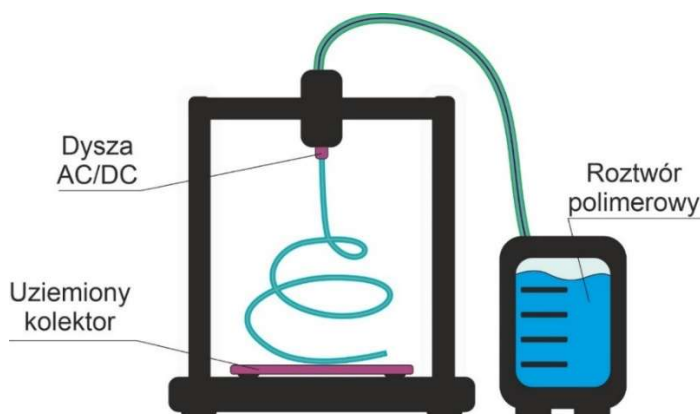
Metoda ta sprawdza się zarówno w przypadku biodegradowalnych polimerów, takich jak PLA [23,183], jak i tworzyw konwencjonalnych, np. PVDF [160]. Odpowiedni dobór rozpuszczalnika umożliwia uzyskanie jednorodnej struktury, a powolne odparowywanie sprzyja formowaniu fazy krystalicznej, co przekłada się na lepszą stabilność właściwości materiału [15,105]. Odlewanie z roztworu było wykorzystywane m.in. do wytwarzania piezoelektrycznych kompozytów warstwowych [23], wysokonapełnionych folii kompozytowych [15,38,171] oraz w pierwszym etapie otrzymywania filamentu – po odparowaniu i rozdrobnieniu kompozyt trafiał do wytłaczarki [171]. Z powodzeniem zastosowano je również przy wytwarzaniu

piezoelektrycznych folii PLA z dodatkiem RF [37,38] oraz czujników ciśnienia opartych na chitozanie i β -glicynie [172].

Pomimo wielu zalet, metoda odlewania rozpuszczalnikowego ma również istotne ograniczenia. Wysoka lepkość roztworów kompozytowych może prowadzić do niejednorodnego rozmieszczenia napełniaczy, zwłaszcza w przypadku materiałów o dużej gęstości (np. ceramicznych). Sedymentacja cząstek w trakcie odparowywania rozpuszczalnika oraz ograniczona kontrola nad mikrostrukturą przekroju folii sprawiają, że metoda ta nie gwarantuje jednnorodnej dyspersji napełniacza w całej objętości próbki [171,184,185].

b) Elektroprzędzenie

Powstało wiele prac badawczych dotyczących wytwarzania struktur nanowłóknistych na bazie PLA za pomocą techniki elektroprzędzenia [13]. Technologia ta została opracowana początkowo w celu wytwarzania nanowłókien z polimerowo-nieorganicznych materiałów kompozytowych. Elektroprzędzenie jest skuteczną procedurą wytwarzania ultradrobnych włókien o unikalnych cechach. Wykorzystuje ona siłę elektrostatyczną generowaną przez przyłożenie wysokiego napięcia statycznego do roztworu polimeru umieszczonego w pojemniku z dyszą. Pod wpływem przyłożonej siły elektrycznej roztwór polimeru jest wyrzucany z dyszy i rozciągany na drobne włókna. Po odparowaniu rozpuszczalników w trakcie rozpylania strumieniowego, nanowłókna są zbierane na uziemionym kolektorze w celu wytworzenia pożądanej struktury (Rys. 13) [186,187].



Rys. 13. Przykładowy układ do wytwarzania włókien metodą elektroprzędzenia [186,187]

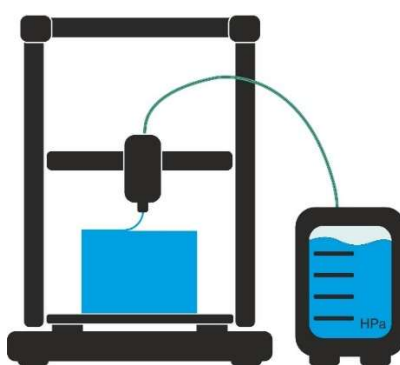
Dowodzono, że najlepsze właściwości piezoelektryczne PVDF można uzyskać w strukturach wykonywanych metodą elektroprzędzenia. Ważną zaletą tej metody jest to, że podczas przędzenia na nitkę materiału działa się wysokim napięciem elektrycznym, co powoduje odpowiednią polaryzację bez dodatkowych etapów procesu [188]. Ponadto, badania wykazały, że można osiągnąć zorientowanie struktury PLA dzięki wytwarzaniu włókien metodą elektroprzędzenia, a działanie takie skutkuje piezoelektrycznością [189]. Badacze wskazują, że włókna PLA wytwarzane tą metodą są materiałem posiadającym właściwości piezoelektryczne, ponieważ uzyskiwana struktura krystaliczna nie wymaga polaryzacji po zakończeniu procesu wytwarzania, a efekt utrzymuje się długo i nie ulega szybkim procesom starzenia [190]. Badano wpływ zmiany prędkości obrotowej bębna na stopień zorientowania włókien PLA i dowiedziono, że im wyższa prędkość obrotowa, tym wytworzone włókna są bardziej zorientowane, a ich krystaliczność wyższa, co wpływa na podwyższenie wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{14} , którego wartość oszacowano na podstawie danych doświadczalnych na około 19 pC/N [191]. Elektroprzędzenie zostało zastosowane jako metoda wytwarzania nanowłókien PLA do produkcji filtrów, aby podnieść skuteczność filtracji w wychwytywaniu drobnych cząstek stałych. Ładunki powierzchniowe generowane przez piezoelektryczną membranę PLA wykazały znaczną poprawę w wychwytywaniu cząstek o małych rozmiarach [69].

Prowadzono także badania, podczas których metoda ta została wykorzystana do wytwarzania kompozytów polimerowo – ceramicznych, np. PLA z BaTiO_3 , gdzie badacze dowiedli, że wprowadzenie napelnacza do osnowy pozwoliło uzyskać jednolitą morfologię i mniejszą średnicę włókien [160,165]. Varga wyznaczył wartość współczynnika piezoelektrycznego dla włókien kompozytu PLA/ BaTiO_3 wytworzonych metodą elektroprzędzenia $d_{33} \approx 0,5$ nC/N [166]. Morvan w badaniach nad kompozytem o takim składzie określił wpływ ogrzania wytworzonej maty z włókien powyżej temperatury Curie na właściwości piezoelektryczne. Wykazano, że w zależności od kierunku pola elektrycznego, mata kurczy się i rozszerza, a po przekroczeniu temperatury Curie, kompozyt traci właściwości piezoelektryczne [164].

c) Drukowanie z roztworu

Zauważalny jest wzrost zainteresowania wytwarzaniem trójwymiarowych (3D) mikro- lub nanourządzeń wykonanych z termoutwardzalnych lub termoplastycznych polimerów, hydrożeli lub polielektrolitów, które mogą znaleźć potencjalne zastosowanie

w inżynierii tkankowej i samonośnych czujnikach. W celu precyzyjnego układania struktur 3D zastosowano kilka strategii, w tym techniki fotolitograficzne, epitaksji koloidalnej i bezpośredniego druku z roztworu. Wśród nich, bezpośredni druk z roztworu jest jednym z najbardziej obiecujących podejść, ponieważ oferuje elastyczność w doborze materiałów, niski koszt i możliwość konstruowania złożonych struktur 3D. Bezpośrednie drukowanie z roztworu to technika druku 3D, która wykorzystuje cylinder z niewielkich rozmiarów dyszą, umieszczony na sterowanym komputerowo trawersie, który przesuwa urządzenie generujące wzór w celu uzyskania warstwa po warstwie, pożądanej mikrostruktury 3D (Rys. 14) [192,193].



Rys. 14. Przykładowy układ do wytwarzania detalu metodą drukowania z roztworu [192,193]

Metodę tę zastosowano do wytwarzania piezoelektrycznych struktur płaskich z PVDF, kompozytów PVDF/ceramika oraz kopolimerów P(VDF-TrFE) [194]. Przeprowadzono badania dla kompozytu PVDF/BaTiO₃, który przygotowano kilkustopniową metodą rozpuszczalnikową w mieszaninie acetonu i dimetyloformamidu (DMF), gdzie składnik kilkakrotnie rozpuszczano, suszono, ponownie rozpuszczano, mieszano mechanicznie i ultradźwiękami. Otrzymany roztwór kompozytu, zawierający 10% BaTiO₃ i z dodatkiem dimetylosulfotlenku (DMSO) jako promotora krystalizacji fazy β . Z roztworu wydrukowano folię, która charakteryzowała się współczynnikiem piezoelektrycznym d_{31} na poziomie 18 pC/N. Ponadto, badacze przeprowadzili próbę wytwarzania tą samą metodą folii PLA z 10% udziałem BaTiO₃, lecz wskazano, że nie wykazywała ona właściwości piezoelektrycznych [195]

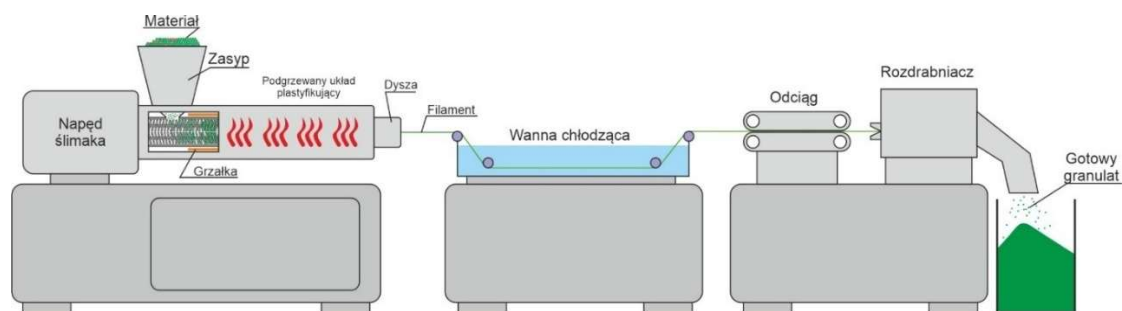
Przykładem wytwarzania struktur P(VDF-TrFE) są badania, w których wykonano roztwór kopolimeru, również w mieszaninie DMF i acetonu. Wydrukowane struktury nie zostały zbadane pod kątem wartości współczynników piezoelektrycznych,

natomiast zbadano indukcję napięcia elektrycznego podczas ściskania folii o powierzchni $2,8 \text{ cm}^2$, która wyniosła $69,6 \text{ mV}$ [196].

d) Wytłaczanie i druk 3D metodą FDM (Fused Deposition Modeling)

Wytłaczanie to kluczowa metoda przetwórstwa termoplastów, stosowana powszechnie do wytwarzania kompozytów napełnianych dodatkami funkcjonalnymi [197,198]. W przypadku materiałów o charakterze piezoelektrycznym, szczególne znaczenie ma uzyskanie jednorodnej struktury bez aglomeratów i defektów, ponieważ jakość dyspersji oraz orientacja cząstek napełniacza wpływają bezpośrednio na wartość współczynnika piezoelektrycznego [199,200].

Efektywna dyspersja wymaga precyzyjnego doboru geometrii układu ślimakowego, profilu temperatury oraz intensywności oddziaływań ścinających, które determinują zarówno skuteczność mieszania, jak i ryzyko degradacji polimeru lub dodatków (Rys. 15) [201,202].



Rys. 15. Przykładowy układ do procesu wytłaczania dwuślimakowego [201,202]

Równie istotna jest forma surowca – granulát, proszek lub aglomerat, która wpływa na podatność uplastyczniania, szybkość homogenizacji oraz wrażliwość na przegrzanie. Czas przebywania materiału w strefie uplastyczniania, zależny od konstrukcji ślimaka i prędkości obrotowej, warunkuje intensywność oddziaływań cieplno-mechanicznych i może wpływać na stabilność osnowy oraz składników aktywnych [25,203].

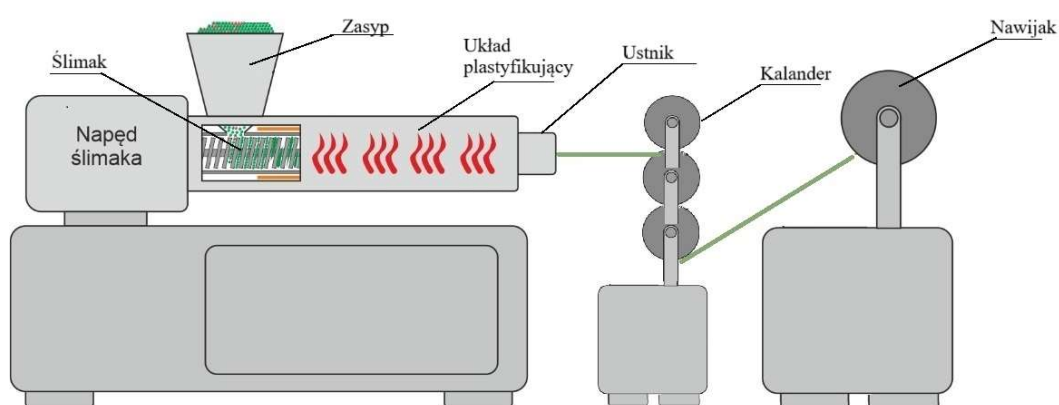
W układach jednoślimakowych zapewniana jest wysoka stabilność ciśnienia i wydajność procesu, natomiast układy dwuślimakowe, zwłaszcza współbieżne, umożliwiają efektywne mieszanie i lepszą dyspersję napełniaczy, co ma kluczowe znaczenie w przypadku kompozytów o dużym udziale fazy rozproszonej. Odpowiednia kontrola parametrów procesu, takich jak temperatura, profil ścinania, stopień napełnienia cylindra czy czas przebywania surowców w układzie, jest niezbędna

dla uzyskania kompozytów o stabilnych właściwościach mechanicznych i funkcjonalnych [25,156,203].

Wytworzony granulat może być wykorzystany w dalszych etapach przetwórstwa, m.in. do formowania folii płaskich, przędzenia włókien lub wytwarzania filamentów stosowanych w technologii FDM [204,205]. Takie podejście wykorzystano m.in. w badaniach kompozytu PLA/BT, który otrzymano metodą wytłaczania dwuślimakowego, a następnie formowano z niego włókna przędzalnicze [167].

W odróżnieniu od wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego, które zapewnia intensywne mieszanie i skuteczną dyspersję napelniaczy, wytłaczanie jednoślimakowe pozwala na uzyskanie stałego, wysokiego ciśnienia na wyjściu materiału z głowicy, co jest istotne przy formowaniu elementów o kontrolowanej geometrii. Tak otrzymany granulat może być wykorzystany do produkcji filamentów, profili lub folii płaskich, w zależności od dalszej technologii przetwórstwa.

Wytłaczanie folii płaskich umożliwia otrzymywanie cienkich warstw polimerowych o dobrze kontrolowanej grubości i właściwościach mechanicznych. Proces prowadzony jest na wytłaczarce jednoślimakowej, w której uplastyczniony materiał trafia do głowicy szczelinowej formującej wstęgę o określonej szerokości i grubości (Rys. 16). Następnie folia kierowana jest do układu walców kalandrujących, które nadają jej końcowy kształt, gładkość oraz orientację molekularną [211].



Rys. 16. Przykładowy układ do wytłaczania folii płaskich [211]

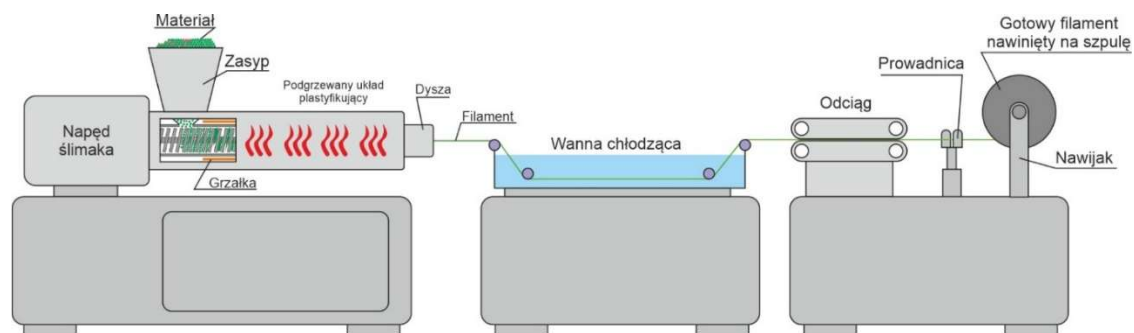
W trakcie formowania folii dochodzi do częściowej orientacji makrocząsteczek w kierunku wytłaczania, co wpływa korzystnie na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne. Stopień orientacji może być dodatkowo zwiększany przez kontrolowane

rozciąganie folii wzdłużnym lub poprzecznym, co ma szczególne znaczenie w przypadku folii funkcyjnych, np. piezoelektrycznych [127,128].

Mimo że technika ta nie jest powszechnie stosowana do produkcji folii piezoelektrycznych, została wykorzystana w badaniach do otrzymania kompozytowej folii PVDF/PZT/azotek boru o grubości 60–100 μm [212]. Wytworzony materiał charakteryzował się współczynnikiem piezoelektrycznym d_{33} równym 21 pC/N, co potwierdza skuteczność zastosowanej technologii.

Wytwarzanie cienkich folii PVDF metodą rozdmuchu, a następnie ich polaryzacja, pozwala również na uzyskanie wysokiego współczynnika piezoelektrycznego $d_{33} = 33$ pC/N przy współczynniku rozciągania wynoszącym 6,5, co skutkowało uzyskaniem 86,5% zawartości fazy β w folii [213].

Alternatywą dla formowania folii jest przetwarzanie kompozytów w postaci filamentów do druku 3D metodą FDM. Filamenty wytwarza się w procesie wytłaczania jednoślismakowego, w którym uprzednio przygotowany granulaty jest uplastyczniany, formowany w jednorodną żyłę o stałej średnicy, chłodzony i nawijany na szpulę (Rys. 17). Technologia ta znajduje zastosowanie zarówno w szybkim prototypowaniu, jak i w małoseryjnej produkcji elementów złożonych kompozytów polimerowych [214,215].



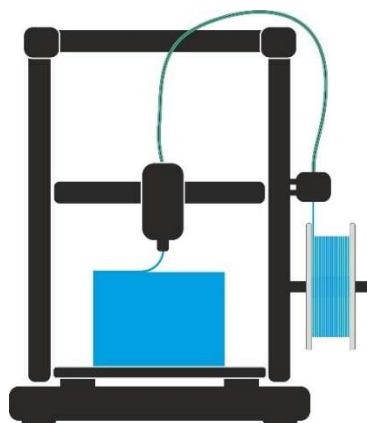
Rys. 17. Przykładowy układ do wytłaczania filamentu

Druk 3D z filamentów termoplastycznych pozwala na bezpośrednie wytwarzanie struktur warstwowych bez potrzeby użycia form wtryskowych. Jakość uzyskanych wydruków zależy od jednorodności filamentu, stabilności parametrów procesu, a także warunków chłodzenia. W badaniach dotyczących wytwarzania jednoetapowo filamentu PLA/BT wykazano, że zawierał aglomeraty BT i wykazywał niejednorodność powierzchni, co świadczy o ograniczonej skuteczności mieszania w tym układzie [216].

Opracowano kompozyty o osnowie PLA i PCL z dodatkiem hydroksyapatytu i BT, które wytworzono metodą rozpuszczalnikową, a następnie przetworzono na filament

do druku 3D. Wydrukowane detale stanowiły elementy modelowe układu kostnego [171]. Podobną metodę zastosowano w badaniach nad kompozytami PVDF/BT. Po wytworzeniu folii metodą odlewania rozpuszczalnikowego, materiał został pocięty i przetopiony w wylączarce w celu uzyskania filamentu. Porównano właściwości piezoelektryczne próbek drukowanych i odlewanych. Przed polaryzacją współczynnik d_{31} dla obu wariantów wynosił odpowiednio $2,9 \times 10^{-3}$ pC/N i $7,4 \times 10^{-3}$ pC/N, a po polaryzacji 21×10^{-3} pC/N i $9,0 \times 10^{-3}$ pC/N [171].

Typowa drukarka FDM (Fused Deposition Modeling) składa się z podajnika filamentu, głowicy z nagrzewnicą oraz platformy roboczej, a materiał наносzony jest warstwowo zgodnie z danymi z modelu CAD (Rys. 18). W zależności od konfiguracji urządzenia stosuje się dodatkowo grzanie lub chłodzenie stołu, zamkniętą komorę roboczą albo napięcie na stole drukującym [217–219].



Rys. 18. Przykładowy układ do procesu druku 3D - FDM

Wytworzono folie P(VDF/TrFE) metodą druku 3D z filamentu. Otrzymane folie poddano rozciąganiu oraz działaniu ładunku elektrycznego, a wyniki współczynnika piezoelektrycznego d_{33} porównano z komercyjnie dostępnymi piezoelektrycznymi foliami PVDF, wytwarzanymi metodą prasowania na gorąco. Dla folii drukowanej, przy współczynniku rozciągania 4 i napięciu polaryzacji 3 kV udało się uzyskać $d_{33} = 7,29$ pC/N, wobec 32,42 pC/N dla folii referencyjnej [220].

W innym badaniu przygotowano warstwowe czujniki piezoelektryczne z użyciem zwykłego PLA, przewodzącego PLA (z dodatkiem sadzy) i PVDF. Wewnętrzną warstwę stanowił PVDF, zewnętrzne – PLA, a warstwa przewodząca miała za zadanie odprowadzać ładunek do miernika. Zbadano współczynnik piezoelektryczny d_{33} czujnika, który, w zależności od próbki, wyniósł od 0,71 do 0,89 pC/N [218].

Zarówno PVDF, jak i PLA wykazują potencjał do zastosowania jako materiały piezoelektryczne w technologii FDM. W przypadku PLA na uwagę zasługuje jego biokompatybilność i przetwarzalność. Głównym ograniczeniem tej technologii pozostaje obecność pustek i nieciągłości, które mogą obniżać właściwości mechaniczne i piezoelektryczne wydruków w porównaniu do materiałów formowanych metodami konwencjonalnymi, jak prasowanie na gorąco czy elektroprzędzenie [221].

2.6 Metody poprawy właściwości piezoelektrycznych

Poprawa właściwości piezoelektrycznych materiałów, takich jak PVDF czy PLA, opiera się na kontrolowaniu ich struktury krystalicznej, orientacji molekularnej oraz stopnia polaryzacji. Właściwości te można modyfikować za pomocą technik takich jak krystalizacja, rozciąganie czy polaryzacja, których celem jest uporządkowanie dipoli i zwiększenie udziału fazy aktywnej. W efekcie wzrasta stopień krystaliczności, ukierunkowanie łańcuchów oraz wartość współczynnika piezoelektrycznego [26,56].

W literaturze szeroko analizowano sposoby poprawy właściwości piezoelektrycznych polimerów poprzez zwiększenie zawartości i kontrolę rodzaju krystalitów, a także przez modyfikację składu kompozytów i warunków przetwórstwa. Do najważniejszych metod poprawy właściwości piezoelektrycznych należą:

a) Wzrost krystalizacji (na przykładzie PVDF i PLA)

Jednym z kluczowych czynników warunkujących występowanie efektu piezoelektrycznego w materiałach polimerowych jest obecność uporządkowanej struktury krystalicznej [222]. W przypadku materiałów takich jak PVDF czy PLA, uzyskanie odpowiedniego stopnia krystaliczności i orientacji molekularnej stanowi warunek konieczny do aktywacji ich właściwości piezoelektrycznych.

W PVDF i jego kopolimerach piezoelektryczność jest silnie związana z obecnością polarnej fazy β , podczas gdy najczęściej naturalnie występuje faza α . Dlatego też prowadzone są liczne badania nad indukowaniem przemian fazowych, mających na celu zwiększenie zawartości fazy β [56]. Uzyskano wysoką zawartość krystalitów fazy β (nawet 86,48%) w wyniku działania podwyższonego ciśnienia i temperatury [105]. Dodatkowo, niektóre substancje organiczne – jak dimetylosulfotlenek (DMSO) – mogą wspomagać ten proces [195].

Substancje o właściwościach nukleujących, takie jak RF, wykazują potencjał w poprawie krystalizacji zarówno PVDF, jak i PLA. W jednym z badań RF została użyta

jako stabilizator fazy β w PVDF, prowadząc do wzrostu entalpii topnienia tej fazy i zwiększenia udziału krystalicznej struktury [38].

Ceramiczne napełniacze, takie jak tytanian baru (BaTiO_3), również mogą działać jako środki nukleujące. Badania nad nanowłóknami PVDF/BT wykazały wzrost zawartości fazy β wraz z rosnącym udziałem napełniacza [160]. Boschetto potwierdził, że dodatek 15% BaTiO_3 do PVDF skutkował poprawą krystaliczności, przypisywaną zarodkowaniu struktury [165].

Polilaktyd (PLA), mimo licznych zalet przetwórczych i biokompatybilności, przetwarzany standardowymi metodami (np. wytlaczanie, wtryskiwanie) wykazuje niski stopień krystaliczności, niezależnie od stosunku izomerów L i D. Krystalizacja PLA przebiega stosunkowo wolno, a uzyskany udział fazy krystalicznej rzadko przekracza 50%. Ponadto, materiał ten wykazuje tendencję do tworzenia różnych form krystalicznych, a jego struktura jest podatna na zarodkowanie krystalizacji w obecności określonych dodatków [120].

W literaturze opisano szereg podejść mających na celu zwiększenie szybkości i stopnia krystalizacji PLA. Najczęściej stosowane są: obróbka cieplna (wygrzewanie) oraz dodatki nukleujące, zarówno organiczne, jak i nieorganiczne. Celem tych modyfikacji jest zwiększenie uporządkowania łańcuchów polimerowych i wzmocnienie efektu piezoelektrycznego przez kontrolę orientacji dipoli i wzrost zawartości fazy krystalicznej.

Typowymi nukleantami mineralnymi stosowanymi w kompozytach PLA są talk, węglan wapnia (CaCO_3), miki, glinki, a także związki organiczne, takie jak EBSHA, oksamidy, benzohydrazyny, pochodne sorbitolu (np. nonitol) czy polialkohole [223–225]. W literaturze wskazuje się również na użycie celulozy, skrobi oraz stereokompleksowych form PLA jako efektywnych zarodków krystalizacji. Choć badania te przynoszą poprawę parametrów przetwórczych i zwiększenie stopnia krystaliczności, tylko nieliczne prace analizują zależność między strukturą krystaliczną a efektem piezoelektrycznym [34,55,226].

Ryboflawina, poza działaniem w PVDF, została również przebadana jako dodatek do PLA. Zhang wykazał, że RF wprowadzona do PLA metodą rozpuszczalnikową poprawia zarówno krystaliczność, jak i orientację molekularną, co skutkuje wzrostem właściwości piezoelektrycznych PLA [37]. Wykazano, że zwiększona zawartość RF prowadzi do wyższego stopnia uporządkowania struktury i orientacji fazy β , a także poprawionej biokompatybilności. Kompozyt ten okazał się skuteczny jako generator

piezoelektryczny, wspomagający gojenie ran w warunkach in vivo – poprzez stymulację migracji komórek, odkładanie kolagenu i tworzenie naczyń krwionośnych.

Obróbka termiczna jest kolejnym skutecznym narzędziem poprawy właściwości piezoelektrycznych. W badaniach PLA zawierającego 2,5% funkcjonalizowanych nanorurek węglowych (MWCNT) zastosowano wyżarzanie w 90°C przez 12 godzin oraz obciążenie pełzające w 130°C przez 1–3 godziny. Krystaliczność wzrosła do 70%, a przewodnictwo elektryczne poprawiło się o trzy rzędy wielkości, osiągając $2,59 \times 10^{-8}$ S/cm [227].

W innym podejściu zastosowano chemiczną modyfikację PLA poprzez dodanie symetrycznych kopolimerów poli(metakrylanu metylu) i poli(akrylanu butylu). Efektem był dwukrotny wzrost współczynnika piezoelektrycznego, wynikający z poprawy krystaliczności i właściwości mechanicznych materiału [183].

b) Orientowanie łańcuchów molekularnych poprzez rozciąganie (na przykładzie PVDF i PLA)

W wytworzonych foliach lub innych detalach z materiałów polimerowych o właściwościach piezoelektrycznych najczęściej dominuje faza α , która nie sprzyja efektowi piezoelektrycznemu. Dlatego opracowano szereg metod umożliwiających transformację fazy α do fazy β – formy bardziej korzystnej z punktu widzenia piezoelektryczności. Najskuteczniejszą i najczęściej stosowaną metodą jest rozciąganie, które prowadzi do orientacji molekularnej oraz przemiany fazowej [56], choć w mniejszym stopniu wpływ na to mają także domieszkowanie napełniaczami, polaryzacja i obróbka cieplna [228–231].

Transformacja fazy krystalicznej jest istotna w półkrystalicznych polimerach, takich jak PVDF. Mechaniczne orientowanie łańcuchów polimerowych może skutecznie indukować przemianę faz α w β [232]. Rozciąganie cienkich warstw jedno- lub dwuosiowo, kilkukrotnie względem początkowej długości, prowadzi do wyrównania dipoli wzdłuż kierunku działania siły. Proces ten można przeprowadzać zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej – z wygrzewaniem próbki w celu ułatwienia reorganizacji łańcuchów. Technika ta znajduje szerokie zastosowanie w przypadku PVDF, ale także PLA, celulozy, kolagenu, PHB czy PHV [1].

Badania nad PVDF wykazały, że dwuosiowe rozciąganie w temperaturze 80°C przy współczynniku rozciągania 5 pozwala uzyskać najwyższą krystaliczność oraz maksymalne wartości d_{31} i d_{33} . Wraz ze spadkiem współczynnika rozciągania zmniejsza

się krystaliczność, a podwyższenie temperatury procesu powoduje dalszy spadek właściwości piezoelektrycznych [233]. Udowodniono, że rozciąganie folii PVDF przy współczynniku 2 w temperaturze 100°C zwiększa zawartość fazy β z 80 do 87% [234], a optymalny zakres rozciągania to od 2 do 5 przy 80°C [235].

Pomimo, że PLA nie jest klasyfikowany jako materiał ferroelektryczny, wykazuje piezoelektryczność po odpowiednim rozciąganiu mechanicznym. Wystarczające jest rozciąganie jednoosiowe, które prowadzi do powstania uporządkowanej warstwy strukturalnej i pozwala uzyskać wartości d_{14} rzędu od 10 do 18,9 pC/N [18]. Możliwe jest także wykorzystanie rozciągania termicznego, które sprzyja przemianie fazowej α w β [236].

Rozciąganie jednoosiowe i dwuosiowe wpływa nie tylko na właściwości elektryczne, ale również na anizotropię mechaniczną. Dla niskich odkształceń uznaje się, że materiał zachowuje się izotropowo [237]. W przypadku PLA wykazano, że faza β zaczyna pojawiać się przy współczynniku rozciągania ≥ 4 , a całkowita przemiana następuje przy współczynniku 11 [128]. Część badaczy podważa konieczność obecności wyłącznie fazy β – efekt piezoelektryczny można bowiem obserwować już przy rozciąganiu rzędu 2 [137], a jak wcześniej wspomniano, postać β zaczyna tworzyć się dopiero od wartości współczynnika rozciągania równej 4 [36]. Przy rozciąganiu od 5 do 6 uzyskano d_{14} o wartości około 13 pC/N oraz krystaliczność na poziomie 55% [58,129,154].

Smith badał nanowłókna PLA o wysokim stopniu orientacji wytwarzane na anodowanym tlenku glinu – uzyskano wzrost krystaliczności do 70% oraz d_{14} około 8 pC/N [19,58]. Curry analizował wpływ mechanicznego rozciągania folii PLA (elektrody molibdenowe, 90°C). Maksymalna wartość d_{14} około 11pC/N, została osiągnięta dla współczynnika rozciągania od 2,5 do 4,5. Autor wykazał również, że grupy C=O ulegają jednoosiowej orientacji, poprawiając piezoelektryczność [139]. W innym badaniu oceniano wpływ temperatury rozciągania. Próbki PLA rozciągane w 75°C wykazywały większy stopień orientacji niż próbki rozciągane w 90°C, a wzrost współczynnika rozciągania powyżej 4 obniżał ogólny poziom uporządkowania [238].

Przeprowadzono analizę wpływu temperatury rozciągania na krystaliczność kompozytów PLA/BaTiO₃. Nie podano dokładnego składu materiału, jednak stwierdzono, że intensywność pików dyfrakcyjnych XRD odpowiadających fazom α i β wzrastała wraz z temperaturą procesu [167]. Zhu i współpracownicy wytworzyli porowate maty z nanowłókien PLA o jednorodnej morfologii poprzez ciągnięcie w stanie

stopionym. Zaobserwowali zależność taką, że im większa siła jednoosiowa, tym silniejsza odpowiedź piezoelektryczna [189].

c) Polaryzowanie

Najczęściej stosowaną metodą poprawy właściwości piezoelektrycznych podczas produkcji komercyjnej folii PVDF jest biegunowanie polem elektrycznym (polaryzowanie). Niektóre polimery, takie jak PVDF, wykazują właściwości piezoelektryczne i piroelektryczne dzięki swojemu składowi chemicznemu i strukturze, a właściwości te mogą być dodatkowo indukowane poprzez polaryzację elektryczną materiału [105]. Inne polimery, takie jak PLA, nie wymagają polaryzowania elektrycznego, ponieważ efekt piezoelektryczny poprawia się w procesie mechanicznego rozciągania materiału [238].

W praktyce przemysłowej proces ten odgrywa kluczową rolę w uzyskiwaniu efektu piezoelektrycznego w materiałach polimerowych oraz ich kompozytach. Polega na zastosowaniu zewnętrznego pola elektrycznego, które wymusza ustawienie dipoli molekularnych wzdłuż linii pola, co prowadzi do wzrostu uporządkowania i poprawy właściwości piezoelektrycznych materiału. Proces ten zazwyczaj odbywa się w podwyższonej temperaturze, aby zwiększyć mobilność łańcuchów polimerowych i sprzyjać skutecznej orientacji dipoli [26,239,240].

W przeciwieństwie do PVDF, który pod wpływem polaryzacji może przejść z fazy α do piezoaktywnej β , PLA nie wykazuje zdolności do takich przemian strukturalnych ze względu na odmienną budowę molekularną. Niemniej jednak, możliwe jest uzyskanie częściowej orientacji dipoli na poziomie molekularnym, co może poprawić właściwości elektryczne materiału, choć efekt ten jest ograniczony i zależny od parametrów procesu [26,241].

W kompozytach PLA/BT polaryzacja odgrywa szczególną rolę. Proces ten przebiega w temperaturze zbliżonej do temperatury zeszklenia PLA (około 60-70°C), co zapewnia odpowiednią elastyczność materiału. Zastosowanie pola elektrycznego o natężeniu od kilkudziesięciu do kilkuset kV/cm umożliwia orientację domen dipolowych w cząstkach BT, które dzięki wysokiej stałej dielektrycznej i trwałości – nie tylko wzmacniają efekt piezoelektryczny, ale także zapewniają jego stabilność w czasie [26,242].

Po zakończeniu procesu materiał jest schładzany w obecności przyłożonego pola, co pozwala na utrwalenie orientacji dipoli. Dzięki temu uzyskuje się trwałą polaryzację,

zapewniającą długoterminową stabilność efektu piezoelektrycznego. Efektywność tej procedury nie zależy jednak wyłącznie od temperatury i natężenia pola. Istotną rolę odgrywają także procesy relaksacji dielektrycznej oraz starzenie się materiału, które mogą stopniowo prowadzić do częściowej utraty uporządkowania dipoli. Dodatkowo, wysoka temperatura przyspiesza te niekorzystne zjawiska, obniżając trwałość uzyskanej polaryzacji [239].

Na przebieg procesu wpływa również geometria próbki oraz zastosowane elektrody. Grubość materiału determinuje rozkład pola elektrycznego – w grubszych próbkach polaryzacja może być mniej jednorodna, a skuteczność orientacji dipoli – ograniczona. Istotne znaczenie ma także rodzaj elektrod: materiał, grubość, sposób aplikacji (napyłanie, metalizacja, przewodzące pasty lub naklejone folie). Właściwości piezoelektryczne mogą się różnić w zależności od tego, czy elektrody tworzą kontakt punktowy, czy pokrywają całą powierzchnię próbki. Na rozkład pola mogą również wpływać warstwy pośrednie, takie jak kleje przewodzące, które mogą ekranować pole lub zmieniać jego lokalne natężenie [243–245].

Wydajność procesu polaryzacji i stabilność właściwości piezoelektrycznych w kompozytach PLA/BT zależą od trzech głównych parametrów: temperatury, natężenia pola elektrycznego oraz czasu trwania. W warunkach rzeczywistych dodatkowo istotne są grubość próbki, geometria układu elektrod oraz wpływ otoczenia. Natężenie pola elektrycznego musi być dostatecznie wysokie, aby zapewnić trwałą orientację dipoli, ale jednocześnie nadmiernie wysokie wartości mogą prowadzić do degradacji materiału (zjawisko przebicia elektrycznego). Czas trwania procesu również odgrywa istotną rolę, ponieważ dłuższy czas polaryzacji pozwala na lepsze ustawienie dipoli, ale zbyt długi proces może prowadzić do relaksacji dipoli, co obniża efektywność piezoelektryczną materiału [246–248].

2.7 Biodegradowalność i biokompatybilność materiałów PLA w zastosowaniach biomedycznych

Biodegradacja to proces stopniowego rozkładu materiału organicznego przez czynniki biologiczne, głównie mikroorganizmy, prowadzący ostatecznie do powstania prostych, nietoksycznych produktów takich jak woda, dwutlenek węgla, metan i biomasa [30]. W przypadku polimerów biodegradowalnych oznacza to rozpad makrocząsteczek, zapoczątkowany reakcjami chemicznymi (głównie hydrolizą), a następnie przetworzenie produktów przez mikroorganizmy lub komórki organizmu [31]. Proces ten jest kluczowy

dla materiałów jednorazowego użytku i implantów czasowych, które mają ulegać kontrolowanemu zanikowi bez konieczności mechanicznego usuwania [249].

Biodegradacja PLA rozpoczyna się od nieenzymatycznej hydrolizy wiązań estrowych w obecności wody [250]. Reakcja ta prowadzi do depolimeryzacji i powstania oligomerów oraz monomerów kwasu mlekowego. Jej tempo zależy od temperatury, wilgotności, stopnia krystaliczności, masy cząsteczkowej i pH środowiska [31]. Amorficzne obszary PLA degradują szybciej, a w miarę postępu hydrolizy może występować autokataliza – nagromadzenie produktów obniża lokalne pH, przyspieszając dalszy rozpad [30,36].

W środowiskach bogatych w mikroorganizmy powierzchnia PLA może ulegać kolonizacji i stać się miejscem tworzenia biofilmu – zorganizowanej struktury złożonej z bakterii, grzybów lub innych drobnoustrojów. Umożliwia on utrzymanie lokalnie wysokiego stężenia enzymów hydrolitycznych (lipaz, esteraz), wspomagających dalszą degradację. Produkty te są metabolizowane do CO₂, H₂O i biomasy, zależnie od warunków, w sposób tlenowy lub beztlenowy. W organizmie kwas mlekowy powstały z hydrolizy PLA jest wchłaniany i przekształcany w cyklu Krebsa [251–253].

Choć środowiska kompostowe, wodne i fizjologiczne różnią się pod względem składu mikroflory, dostępności tlenu i wilgoci, sam mechanizm degradacji PLA pozostaje identyczny, zawsze rozpoczyna się od hydrolizy i prowadzi do tych samych produktów końcowych. Różnice dotyczą głównie tempa reakcji [254,255].

Różnice między środowiskiem fizjologicznym a naturalnym (gleba, kompost, woda) mają kluczowe znaczenie dla interpretacji wyników badań biodegradacji PLA. W warunkach kompostowania (temperatura około 58°C, wysoka wilgotność, intensywna mikroflora tlenowa) degradacja może przebiegać w ciągu kilku tygodni. Natomiast w organizmie ludzkim, gdzie panuje umiarkowana temperatura (około 36,6°C), ograniczony dostęp tlenu i mniejsza aktywność enzymatyczna, proces ten może się wydłużać do miesięcy, a nawet lat. Ograniczona cyrkulacja płynów i brak intensywnej wymiany produktów degradacji dodatkowo spowalniają rozkład. Dlatego choć mechanizm biodegradacji (hydroliza) jest wspólny, tempo reakcji i jego skuteczność są silnie zależne od środowiska.

W kontekście zastosowań biomedycznych istotna jest również biogodność produktów degradacji. Głównym metabolitem PLA jest kwas mlekowy – związek fizjologiczny, uczestniczący w metabolizmie komórkowym u ssaków. Nie jest

toksyczny ani kancerogeny, a jego obecność nie zaburza funkcjonowania organizmu [256–258].

Biozgodność oznacza zdolność materiału do kontaktu z organizmem bez wywoływania reakcji zapalnych, toksycznych czy immunologicznych [259]. Materiał powinien być chemicznie obojętny, nie zakłócać regeneracji tkanek i nie powodować zaburzeń homeostazy. W przypadku implantów czasowych istotna jest także nietoksyczność i metabolizowalność produktów rozkładu. Badania wykazały, że PLA spełnia te wymagania zarówno w stanie stałym, jak i po degradacji. Nie indukuje martwicy komórek, nie aktywuje makrofagów ani nie wywołuje przewlekłych stanów zapalnych [249,251]. Dodatkowo, powierzchnia PLA po modyfikacjach (plazmowej, chemicznej lub bioaktywnych dodatkach) może wspierać adhezję i proliferację komórek, co czyni go atrakcyjnym materiałem w inżynierii tkankowej [187,252].

W niektórych przypadkach, np. przy dużej objętości implantu lub ograniczonej wymianie płynów, może dojść do lokalnego zakwaszenia środowiska przez nagromadzony kwas mlekowy. Zjawisko to może być niekorzystne dla otaczających komórek. Dlatego rozwijane są metody kontroli kinetyki degradacji oraz modyfikacje chemiczne PLA, mające na celu ograniczenie tego efektu. Zmiany strukturalne i funkcjonalne otwierają także możliwość projektowania bardziej zaawansowanych, inteligentnych materiałów, odpowiadających na bodźce środowiskowe [260,261].

Pomimo wysokiej biozgodności, istotną barierą w szerokim wykorzystaniu PLA jako materiału implantologicznego pozostaje jego powolna degradacja w warunkach fizjologicznych. W organizmie ludzkim, ze względu na umiarkowaną temperaturę i ograniczony przepływ płynów, proces ten może trwać nawet kilka lat – co jest niekorzystne w kontekście czasowych rusztowań regeneracyjnych [106,251]. W związku z tym prowadzone są intensywne badania nad metodami przyspieszenia degradacji PLA, zarówno poprzez modyfikacje chemiczne i strukturalne, jak i przez wprowadzenie dodatków funkcjonalnych. Celem tych zabiegów jest zwiększenie hydrofilowości materiału, obniżenie jego krystaliczności, poprawa porowatości oraz stymulowanie kolonizacji mikrobiologicznej lub enzymatycznej. Takie modyfikacje mają na celu skrócenie czasu resorpcji PLA bez pogorszenia jego biozgodności lub właściwości mechanicznych [252,254,256,262].

Szczególne zainteresowanie budzą obecnie biodegradowalne kompozyty PLA o właściwościach piezoelektrycznych, zdolnych do lokalnej stymulacji regeneracji

tkanek za pomocą pola elektrycznego. Projektowanie takich materiałów wymaga podejścia wieloparametrowego, w którym biodegradowalność stanowi tylko jeden z elementów całościowego profilu funkcjonalnego.

W ostatnich latach wykazano, że bioaktywne dodatki takie jak ryboflawina mogą wpływać na szybkość biodegradacji PLA, zarówno poprzez modyfikację jego struktury molekularnej, jak i wspomaganie procesów hydrolitycznych i enzymatycznych. Obecność ryboflawiny może sprzyjać tworzeniu biofilmu i ułatwiać dostęp mikroorganizmów do powierzchni materiału, co czyni ją obiecującym promotorem biodegradacji biopolimerów [37,262].

W ocenie biodegradowalności materiałów polimerowych stosuje się zarówno metody normatywne (np. PN-EN ISO 846:2019, PN-EN ISO 20200:2023), jak i techniki wspomagające. Do najczęściej wykorzystywanych należą: pomiar ubytku masy w czasie, obserwacje mikroskopowe (SEM, mikroskopia optyczna), analiza kolonizacji powierzchni przez mikroorganizmy (biofilm, grzybnia), a także metody spektroskopowe i chromatograficzne (FTIR, NMR, GPC). Równolegle wykorzystywane są metody respirometryczne, oparte na pomiarze zużycia tlenu lub produkcji CO₂ (np. system OxiTop), jednak w przypadku materiałów takich jak PLA, czyli o niskiej rozpuszczalności i wolnym tempie degradacji, mogą one prowadzić do niedoszacowania aktywności biologicznej [31]. Produkty degradacji PLA (np. kwas mlekowy) nie zawsze są natychmiast mineralizowane, co dodatkowo wpływa na zaniżenie wyników. Z tego względu, w badaniach kompozytów PLA większą wartość poznawczą mają metody bezpośrednie, które umożliwiają obserwację zmian strukturalnych i mikrobiologicznych w czasie. Połączenie kilku niezależnych podejść daje pełniejszy obraz procesów degradacyjnych oraz pozwala na rzetelną ocenę wpływu modyfikatorów funkcjonalnych [253–255,262].

2.8 Wybrane główne zastosowania materiałów piezoelektrycznych

Ceramiczne materiały piezoelektryczne, takie jak PZT i BT, są szeroko stosowane w elektronice użytkowej, technologiach precyzyjnych oraz systemach diagnostycznych. W czujnikach siły i ciśnienia umożliwiają konwersję bodźców mechanicznych na sygnały elektryczne, co wykorzystywane jest m.in. w systemach sterowania, mechanice precyzyjnej oraz robotyce. W przetwornikach ultradźwiękowych służą do generowania i odbierania fal dźwiękowych w aplikacjach medycznych (np. USG), sonarach i urządzeniach wykrywających [11,49,51].

W systemach komunikacyjnych pełnią rolę elementów rezonujących w oscylatorach, filtrach i modulatorach częstotliwości, co znajduje zastosowanie w technologii radiowej, radarowej oraz mikrofalowej [154]. W technologiach MEMS ceramiki piezoelektryczne wykorzystywane są jako elementy funkcjonalne mikrosystemów – m.in. w mikroakcelerometrach, mikrofonach, mikropompach oraz układach detekcji wibracji [45,263]. Znaczącą grupę zastosowań stanowią systemy odzyskiwania energii – ceramiczne nanogeneratory umożliwiają konwersję energii mechanicznej z drgań, nacisków lub przepływów na energię elektryczną, wykorzystywaną do zasilania układów o niskim poborze mocy (np. sensory w odzieży, zegarki, mikrouządzenia) [264].

Tytanian baru (BT), jako materiał nietoksyczny, znajduje również zastosowanie w ekologicznych komponentach elektronicznych, takich jak kondensatory, sensory środowiskowe czy warstwy aktywne w biokompatybilnych przetwornikach. Prowadzone są także badania nad jego wykorzystaniem w zastosowaniach biomedycznych jako dodatku do kompozytów przeznaczonych do kontaktu z tkanką [15,89].

Zastosowanie materiałów piezoelektrycznych obejmuje obecnie niezwykle szerokie spektrum dziedzin technologii, przemysłu oraz medycyny, co wynika z ich unikalnej zdolności do przekształcania energii mechanicznej w sygnał elektryczny i odwrotnie. Skala zastosowań zależy w dużym stopniu od klasy materiału oraz jego specyficznych właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i biofunkcjonalnych. Na przestrzeni ostatnich lat wyraźnie zarysowała się tendencja do przechodzenia od klasycznych, sztywnych materiałów ceramicznych do elastycznych, biokompatybilnych i często biodegradowalnych polimerów oraz ich kompozytów. Różnorodność struktur chemicznych i możliwość precyzyjnej inżynierii mikro- oraz nanostrukturalnej pozwala dostosowywać te materiały do specyficznych warunków aplikacyjnych i funkcjonalnych wymagań.

W odniesieniu do tradycyjnych materiałów ceramicznych, takich jak tytanian baru (BT) czy PZT, ich zastosowania koncentrują się głównie wokół przemysłu elektronicznego oraz technologii sygnałowych. Ze względu na wysokie współczynniki piezoelektryczne oraz stabilność dielektryczną, ceramiki te stosowane są w sonarach, systemach diagnostycznych, elektroterapii oraz jako elementy filtrów i rezonatorów wykorzystywanych w telekomunikacji i elektronice precyzyjnej [11,139,154]. Ich wadą pozostaje kruchość i ograniczona elastyczność, co istotnie ogranicza zastosowanie

w środowiskach biologicznych i dynamicznych. Niemniej jednak materiały ceramiczne z powodzeniem stosowane są jako aktywne składniki w przetwornikach ultradźwiękowych czy siłownikach wykorzystywanych w lotnictwie i motoryzacji, a także jako stabilne, nietoksyczne komponenty implantów o stałej charakterystyce elektrycznej [15,45,263].

W obliczu wymagań związanych z elastycznością oraz integracją z żywymi tkankami, coraz większe znaczenie zyskują polimery piezoelektryczne, w szczególności PVDF, PLA, polimocznik oraz poliuretan. PVDF znajduje zastosowanie w czujnikach medycznych rejestrujących czynności serca i oddechu, w tym w tekstyliach medycznych oraz materacach ze zintegrowaną matrycą sensoryczną, które umożliwiają pasywny monitoring stanu pacjenta w czasie rzeczywistym [148,151]. W diagnostyce medycznej PVDF wykorzystywany jest jako materiał aktywny w mikrocewnikach do pomiaru ciśnienia oraz w implantach czujnikowych, reagujących na zmiany ciśnienia i odkształceń. Dzięki odporności chemicznej i termicznej znajduje on również zastosowanie w membranach filtracyjnych oraz ogniwach słonecznych [149,151]. W sektorze energii odnawialnej PVDF sprawdza się w systemach odzyskiwania energii mechanicznej, gdzie wykorzystywany jest w nanogeneratorach zasilających niskomocowe urządzenia przenośne [160]. Jego właściwości piezoelektryczne i mechaniczne sprawiają także, że znajduje zastosowanie w systemach monitorowania stanu konstrukcji (SHM), służących do detekcji zmian odkształceń lub naprężeń strukturalnych. Jako materiał elastyczny i biogodny może być stosowany w bezpośrednim kontakcie z tkankami, co potwierdzają liczne aplikacje implantologiczne. Należy jednak podkreślić, że PVDF nie jest materiałem biodegradowalnym, a obecność fluoru w jego strukturze chemicznej oznacza konieczność usunięcia implantu po zakończeniu jego funkcji. Sam kontakt PVDF z organizmem nie wywołuje efektów toksycznych, lecz jego długoterminowa obecność lub degradacja, może prowadzić do emisji szkodliwych związków [108,176].

PLA wyróżnia się wysoką biogodnością, biodegradowalnością oraz zdolnością do resorpcji w środowisku fizjologicznym, co czyni go atrakcyjnym kandydatem do zastosowań biomedycznych. Szeroka przetwarzalność oraz stabilność przekształceń fazowych umożliwiają formowanie zarówno struktur makro-, jak i nanometrycznych, co ma szczególne znaczenie w projektowaniu rusztowań tkankowych oraz mikroelektroniki organicznej. PLA znajduje zastosowanie w konstrukcji aktywnych implantów tymczasowych, biodegradowalnych sensorów, rusztowań wspomagających regenerację tkanek miękkich i kostnych, a także w inteligentnych systemach

opakowaniowych i kontrolowanego uwalniania leków [31,117,151–153]. Jego szczególna przydatność ujawnia się w ortopedycznej inżynierii regeneracyjnej, gdzie struktury wykonane z PLA mogą pełnić funkcję stymulatorów wzrostu tkanki kostnej. Zjawisko piezoelektryczne w PLA pozwala generować lokalne pole elektryczne w odpowiedzi na bodźce mechaniczne z otoczenia fizjologicznego, co sprzyja różnicowaniu komórek osteogennych oraz mineralizacji macierzy zewnątrzkomórkowej [60,174]. Dzięki temu możliwe jest projektowanie funkcjonalnych implantów, które działając jako aktywne rusztowania, wspierają gojenie i odbudowę kości bez konieczności stosowania zewnętrznych źródeł energii, a po zakończeniu swojej funkcji ulegają bioresorpcji. Oprócz zastosowań implantologicznych, PLA wykorzystywany jest również w urządzeniach noszonych jako materiał sensoryczny w czujnikach ciśnienia, drgań i przyspieszenia, w strukturach inteligentnych tekstyliów oraz mikrosystemach elektroaktywnej odpowiedzi, co czyni go materiałem o dużym znaczeniu zarówno dla medycyny, jak i nowoczesnej mikroelektroniki [15,23,37,142,164,167,170,172,183,190,191].

Spośród pozostałych polimerów, polimocznik oraz poliuretan wykorzystywane są w konstrukcji czujników dotykowych oraz elastycznych systemów sensorycznych. Szczególnie poliuretan wykazuje potencjał w robotyce taktylnej, dzięki wysokiej elastyczności i podatności na modyfikacje, umożliwiające kontrolę jego właściwości piezoelektrycznych [145,154]. Z kolei poliamid oraz poliimid, mimo ograniczonej biokompatybilności, znalazły zastosowanie jako materiały konstrukcyjne w inżynierii regeneracyjnej oraz jako kompozyty do zastosowań wysokotemperaturowych [66,144].

Najbardziej dynamicznie rozwijającym się obszarem pozostaje inżynieria kompozytów piezoelektrycznych, które łączą elastyczne polimery z ceramicznymi domieszkami o wysokiej aktywności funkcjonalnej. Kompozyty PVDF z BT, PZT, ZnO czy ZnSnO_3 znalazły zastosowanie jako czujniki naprężeń, generatory energii oraz aktywne elementy systemów ubieralnych [11,159,160,162]. Szczególne znaczenie przypisuje się kompozytom opartym na PLA, wzbogaconym o dodatki takie jak ryboflawina (RF), hydroksyapatyt (nHA), tytanian baru (BT) czy ZnSnO_3 , które wykazują potencjał w zakresie regeneracji kości i mięśni. Udowodniono ich zdolność do wspomagania osteogenezy i osteokondukcji, poprawy parametrów mechanicznych oraz lokalnego uwalniania leków, co czyni je obiecującymi materiałami do konstrukcji rusztowań kostnych oraz aktywnych implantów ortopedycznych [37,168,174,240]. Wykazano, że biomateriał złożony z chitozanu, hydroksyapatytu i ryboflawiny wspiera

infiltrację komórek oraz formowanie nowej tkanki kostnej, co potwierdza synergistyczne działanie RF w strukturach wspomagających regenerację kości. Inni badacze zaobserwowali, że witaminy z grupy B, w tym ryboflawina, poprawiają biofunkcjonalność systemów PLA-PEG oraz efektywność odtwarzania kości w modelach zwierzęcych [265]. Co więcej, ryboflawina może być również stosowana jako fotoinicjator w kompozytach PLA aktywowanych światłem UV, indukując osteogenezę poprzez kontrolowaną polimeryzację i stabilne formowanie struktur przestrzennych [266]. Dzięki obecności fazy ceramicznej i efektowi piezoelektrycznemu, kompozyty te mogą samodzielnie generować impulsy elektryczne pod wpływem naturalnych bodźców mechanicznych, wspierając proliferację i różnicowanie komórek. W badaniach wykazano również ich przydatność jako biosensorów do monitorowania procesu gojenia, a także jako substraty do dynamicznej stymulacji mięśni szkieletowych i struktur miękkich, co otwiera nowe możliwości w projektowaniu implantów nowej generacji oraz biofunkcjonalnych systemów hybrydowych [3,6,129,174].

Materiały piezoelektryczne, a zwłaszcza ich modyfikacje kompozytowe, wykorzystywane są w systemach mikroelektroniki, czujnikach przyspieszenia, membranach filtracyjnych, biosensorach, inteligentnych tekstyliach oraz jako aktywne komponenty samozasilających się urządzeń [15,23,37,142,164,183,190,191]. W sektorze biomedycznym oraz inżynierii regeneracyjnej ich funkcja nie ogranicza się wyłącznie do rejestracji bodźców, lecz obejmuje również stymulację proliferacji i różnicowania komórek w odpowiedzi na mikromechaniczne zmiany środowiska [3,6,11,228]. Właściwości te mogą być dodatkowo wzmacniane poprzez precyzyjne modelowanie struktury wewnętrznej, np. przy użyciu technologii druku 3D, co pozwala na projektowanie zaawansowanych biosystemów adaptacyjnych.

W dalszym ciągu jednak niezbędne pozostaje ustandaryzowanie metod oceny właściwości piezoelektrycznych, zwłaszcza w kontekście warunków mechanicznych odpowiadających rzeczywistym obciążeniom fizjologicznym. Wiele pomiarów prowadzonych jest przy użyciu sił znacznie niższych niż występujące w żywym organizmie, co utrudnia interpretację wyników i może prowadzić do przecenienia funkcjonalności opracowanych rozwiązań [24,267,268].

Dalszy rozwój materiałów piezoelektrycznych i ich zastosowań będzie uzależniony nie tylko od doskonalenia samych struktur, ale również od integracji wiedzy z zakresu mechaniki, bioinżynierii oraz elektroniki, co otwiera drogę do projektowania systemów funkcjonalnych nowej generacji.

2.9 Podsumowanie

1. Materiały piezoelektryczne, generujące ładunek elektryczny w odpowiedzi na naprężenia mechaniczne, wykazują znaczący potencjał w medycynie regeneracyjnej, szczególnie w leczeniu ubytków kostnych i tkanek miękkich.
2. Najczęściej stosowane w praktyce materiały piezoelektryczne, zarówno ceramiczne (np. PZT), jak i polimerowe (np. PVDF), charakteryzują się wysoką piezoelektrycznością, jednak ich toksyczność lub brak biodegradowalności istotnie ograniczają zastosowania w środowisku biologicznym.
3. Biodegradowalne kompozyty oparte na PLA i BT stanowią alternatywę dla klasycznych materiałów piezoelektrycznych, łącząc bezpieczeństwo biologiczne z funkcjonalnością, jednak wymagają dalszego rozwoju w zakresie metod wytwarzania, właściwości i kontroli struktury.
4. Polilaktyd (PLA) charakteryzuje się niskimi wartościami współczynnika piezoelektrycznego d_{14} , które mogą ulec zwiększeniu w wyniku uporządkowania jego struktury lub poprzez wprowadzenie odpowiednich dodatków.
5. Tytanian baru (BT), jako nietoksyczna ceramika piezoelektryczna, wykazuje efekt d_{33} , wykorzystywany w regeneracji tkanki kostnej, i może pełnić funkcję aktywnego napełniacza w kompozytach biodegradowalnych.
6. W literaturze brakuje doniesień dotyczących badań łączących ocenę właściwości piezoelektrycznych materiałów na bazie PLA z analizą ich degradacji biologicznej oraz oddziaływania na żywe komórki. .
7. Wskazuje się, że tempo degradacji PLA i jego kompozytów może być zbyt wolne w kontekście zastosowań implantologicznych, gdzie materiał powinien ulec rozkładowi po spełnieniu swojej funkcji, w kontrolowanym i biologicznie uzasadnionym czasie. Z tego względu istnieje potrzeba opracowania kompozytów piezoelektrycznych o zwiększonej podatności na biodegradację, przy zachowaniu odpowiednich właściwości strukturalnych i funkcjonalnych.
8. W literaturze brak jest jednoznacznych danych dotyczących skutecznych metod wytwarzania kompozytów PLA/BT o wysokim napełnieniu, jednorodnej strukturze i powtarzalnych właściwościach. Tradycyjne metody rozpuszczalnikowe i elektroprzędzenie utrudniają kontrolę struktury materiału i nie zapewniają przemysłowej skalowalności.
9. Dostępne prace koncentrują się głównie na ocenie właściwości mechanicznych i elektrycznych kompozytów PLA/BT, przy jednoczesnym ograniczonym

uwzględnieniu aspektów ich rozkładu biologicznego oraz możliwości jego modyfikacji.

10. W świetle powyższych obserwacji uzasadnione jest podjęcie badań nad kompozytami biodegradowalnymi, wytwarzanymi metodą wytlaczania, wykazującymi efekty piezoelektryczne (d_{14} i d_{33}) z większą podatnością na rozkład w środowisku biologicznym.

3. TEZA I CEL ROZPRAWY

3.1 Teza badawcza rozprawy

Zastosowanie ryboflawiny jako dodatku do materiałów na bazie polilaktydu (PLA), w tym kompozytów zawierających tytanian baru (BT), pozwala zwiększyć ich podatność na biodegradację przy zachowaniu efektu piezoelektrycznego. Materiały te mogą być skutecznie otrzymywane metodą wytłaczania, bez utraty ich funkcjonalności.

3.2 Cele rozprawy

Podstawowym celem poznawczym rozprawy było zbadanie wpływu ryboflawiny (RF) na biodegradację i właściwości piezoelektryczne wytłaczanych folii z polilaktydu (PLA), w tym zawierających ceramiczny wypełniacz piezoelektryczny w postaci tytanianu baru (BT). Badania biodegradacji głównie obejmowały pomiar ubytku masy, ocenę zmian morfologicznych i dezintegracji w warunkach symulowanych oraz oznaczenie cytotoksyczności na wybranych liniach komórkowych. Z kolei badania właściwości piezoelektrycznych koncentrowały się na pomiarach współczynnika piezoelektrycznego d_{33} oraz na pomiarze odpowiedzi napięciowej folii przy skręcaniu (d_{14}). Realizacja celu poznawczego wymagała także przeprowadzenia szeregu innych badań podstawowych m.in. takich jak: wytrzymałości na rozciąganie, dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termogravimetrycznej (TGA).

Z celem poznawczym rozprawy wiąże się również jej cel użytkowy, jakim jest opracowanie podstaw technologii wytwarzania folii piezoelektrycznej o zwiększonej biodegradowalności.

3.3 Sposób realizacji celów rozprawy

Weryfikacja postawionej tezy wymagała przeprowadzenia interdyscyplinarnych badań, obejmujących w szczególności obszary: przetwórstwa polimerowych tworzyw termoplastycznych, mechaniki, elektromechaniki, analizy termicznej, badań biologicznych. Ze względu na tak szeroki zakres prac nie było możliwe zrealizowanie ich w jednej placówce naukowej, dlatego przyjęto następujący podział zadań badawczych:

- Wytwarzanie kompozytów oraz folii płaskich, badania podatności na biodegradację, wytrzymałościowe oraz obserwacje za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przeprowadzono w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Materiałów Polimerowych.
- Analizę termogravimetryczną (TGA), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), dynamiczną analizę mechaniczną (DMA) oraz prasowanie próbek do badań wykonano w Katedrze Inżynierii Materiałów Polimerowych (Wydział Inżynierii Materiałowej) Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy,
- Badania cytotoksyczności metodą MTT (test oceny żywotności komórek) przeprowadzono w Katedrze Fizjologii i Toksykologii (Wydział Nauk Biologicznych) Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego.
- Właściwości piezoelektryczne mierzono w Laboratorium Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii (Wydział Elektryczny) Politechniki Wrocławskiej.

Realizację pracy podzielono na badania wstępne, ukierunkowane na opracowanie metodyki wytwarzania folii oraz charakterystykę ich kluczowych właściwości, oraz badania zasadnicze, których celem była weryfikacja postawionej tezy oraz realizacja założonych celów poznawczych i użytecznych.

4. METODYKA BADAŃ

4.1 Materiały i ich charakterystyka

Przedmiotem badań były następujące materiały:

- Poli(kwas mlekowy), (PLA), o 96% zawartości L-izomeru kwasu mlekowego, gęstości właściwej 1,24 g/cm³ i masowym wskaźniku płynięcia 3 g/10 min (190°C, 2,16 kg), dostarczonego przez TotalEnergies-Corbion, (Gorinchem, Holandia), rozdrobnionego do cząstek o średniej wielkości 150-200 µm.
- Tytanian baru, BaTiO₃ (BT) o masie cząsteczkowej 233,19 g/mol, wielkości cząstek <3 µm i gęstości 6,08 g/cm³, dostarczony przez MERCK Polska (Poznań, Polska).
- Ryboflawina (witamina B2, RF), o masie cząsteczkowej 376,36 g/mol i gęstości około 1,65 g/cm³, dostarczona przez Food Colours (Piotrków Trybunalski, Polska).

Szczegółowe zestawienie oznaczeń próbek oraz ich składu przedstawiono w Tab. 4.

Tab. 4. Zestawienie oznaczeń oraz składów wytworzonych materiałów

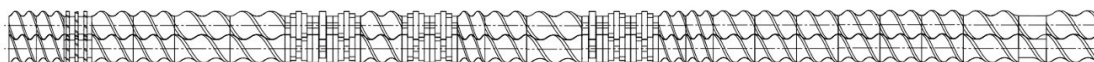
Grupa kompozytów	Próbka	Napelniaz	
		RF (% mas.)	BT (% obj.)
PLA/RF	B1	1	-
	B2	5	-
	B3	20	-
PLA/BT	V10	-	10
	V20	-	20
	V30	-	30
	V40	-	40
PLA/BT/RF	C10	20	10
	C20	20	20
	C30	20	30
	C40	20	40

4.2 Metody przetwórcze

Kompozyty PLA/BT oraz PLA/BT/RF wytworzono metodą dwuślimakowego wytłaczania współbieżnego, a z uzyskanego granulatu formowano folie płaskie. Ze względu na wysoki stopień napelnienia i konieczność uzyskania jednorodnej dyspersji

BT i RF w osnowie polimerowej, zastosowano intensywnie mieszający układ uplastyczniający z odpowiednio zaprojektowaną konfiguracją ślimaków.

Granulat wytłoczono przy użyciu dwuślimakowej wylączarki współbieżnej Theysohn Extrusionstechnik GmbH/Bühler AG o średnicy ślimaków 20 mm i stosunku długości do średnicy $L/D = 40$. Do wytworzenia kompozytu wykorzystano uprzednio zaprojektowaną konstrukcję ślimaków o intensywnym działaniu mieszającym, w której zastosowano 3 sekcje z elementami ścinającymi i jedną mieszającą, zaopatrzoną w segment mieszający typu gwiazdowego, co umożliwiło skuteczne rozproszenie fazy ceramicznej bez nadmiernej degradacji PLA. Rysunek ślimaka przedstawiono poniżej (Rys. 19).



Rys. 19. Rysunek ślimaka wylączarki dwuślimakowej

Ze względu na wysokie stężenie napelnacza oraz konieczność zachowania właściwości przetwórczych osnowy, zastosowana konfiguracja ślimaka łączyła intensywne ścinanie i makroskopowe mieszanie, ograniczając czas przebywania materiału i obciążenie termiczne.

Dobór temperatur i prędkości oparto na wcześniejszych próbach przetwórczych, uwzględniających minimalizację ryzyka degradacji PLA przy wysokim napelnieniu. W celu umożliwienia bezpośredniego porównania wpływu dodatku RF na właściwości kompozytu, proces wytłaczania PLA/BT/RF prowadzono w identycznych warunkach, jak dla kompozytu PLA/BT i zestawiono je w Tab. 5.

Tab. 5. Zestawienie parametrów wytłaczania dwuślimakowego kompozytów PLA/BT oraz PLA/BT/RF

Parametr	Wartość	Jednostka
Temperatura stref uplastyczniania	175	°C
Temperatura głowicy	178	°C
Prędkość ślimaka	200	obr/min

Wytłoczyny chłodzono powietrzem na odciagu taśmowym, a następnie granulowano.

Folie formowano na linii wylączarskiej Brabender, wyposażonej w wylączarkę jednoślimakową o średnicy ślimaka 19 mm, $L/D = 25$ i stopniu sprężania 3:1, głowicę

szczelinową o szerokości 100 mm (Rys. 20) oraz trójwalcowy kalander termostatowany (50°C). Folie wytłoczono z materiału suszonego przez 4 godziny w temperaturze 80°C.



Rys. 20. Rysunek ślimaka wytłaczarki jednoślindakowej

Szczegółowe parametry procesu formowania folii PLA/BT zestawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Zestawienie parametrów wytłaczania folii płaskiej

Parametr	Wartość	Jednostka
Temperatura strefy 1	155	°C
Temperatura strefy 2	165	°C
Temperatura strefy 3	175	°C
Temperatura głowicy	180	°C
Prędkość ślimaka	110	obr/min

Grubość otrzymanych folii wynosiła około $200 \pm 50 \mu\text{m}$.

Układy PLA/RF wytworzono w procesie dwuetapowym obejmującym wytworzenie kompozytu w formie granulatu, a następnie formowanie folii płaskiej. Ze względu na niską zawartość napelnacza oraz rozdrobnienie osnowy polimerowej (rozdrobione PLA), do wytłaczania granulatu wykorzystano linię laboratoryjną wyposażoną w wytłaczarkę jednoślindakową.

Pierwszy etap obejmował wytłaczanie kompozytów przy użyciu wytłaczarki jednoślindakowej o średnicy ślimaka 14 mm, stosunku długości do średnicy $L/D = 27$ oraz stopniu sprężania 2,85. Składniki kompozytu odważano porcjami po 1 kg, mieszano i bezpośrednio dozowano do układu uplastyczniającego. Proces prowadzono przy temperaturach stref grzewczych wynoszących 175°C i 180°C oraz temperaturze głowicy 185°C. Wytłoczyny schładzano powietrzem i granulowano. Otrzymane granulaty suszono przez 6 godzin w temperaturze 60°C.

W drugim etapie z wytworzonych granulatów wytworzono folie płaskie przy użyciu laboratoryjnej linii wytłaczarskiej Brabender, składającej się z wytłaczarki jednoślindakowej o średnicy ślimaka 19 mm, $L/D = 25$, stopniu sprężania 3:1, głowicy szczelinowej o szerokości 100 mm oraz termostatowanego kalandra trójwalcowego (50°C). Parametry procesu zestawiono w Tab. 7.

Tab. 7. Zestawienie parametrów wytłaczania folii PLA/RF

Parametr	Wartość	Jednostka
Temperatura stref uplastyczniania	180	°C
Temperatura głowicy	180	°C
Prędkość ślimaka	32	obr/min

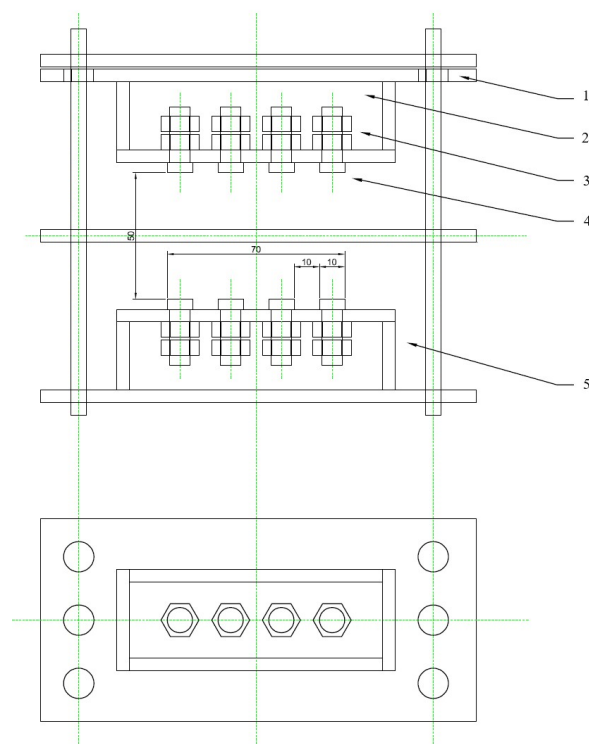
Wytworzono folie o grubości $25 \pm 5 \mu\text{m}$, które zostały wykorzystane do dalszych badań mechanicznych, właściwości piezoelektrycznych i biodegradacyjnych.

Opracowany sposób wytwarzania kompozytów PLA z dodatkiem RF został objęty ochroną patentową, potwierdzając jego innowacyjność w skali świata oraz potencjał wdrożeniowy [269].

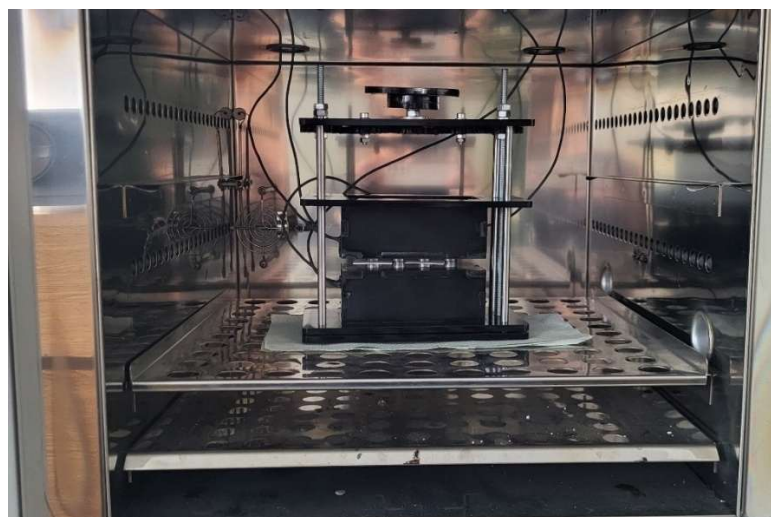
W celu przygotowania próbek do badań dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), wytworzony granulat PLA/RF suszono przez 6 godzin w temperaturze 60°C , a następnie formowano w postaci płytek metodą prasowania. Proces przeprowadzono przy użyciu ręcznej prasy hydraulicznej LAB 200 (Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Materiałów Polimerowych, Toruń, Polska), przy docisku 100 bar w temperaturze 210°C przez 4 minuty. Materiał formowano w metalowej formie o wymiarach $60 \times 60 \text{ mm}$. Otrzymano płytki o grubości $1,24 \pm 0,2 \text{ mm}$, z których wycięto próbki do badań DMA.

4.3 Polaryzacja kompozytów

Polaryzację próbek prowadzono na stanowisku zbudowanym z polaryzatora umieszczonego w komorze grzewczej. Urządzenie stanowi konstrukcję własną i zostało wyposażone w dwa zestawy cylindrycznych elektrod rozmieszczonych liniowo. Górne elektrody zamontowano na ruchomej platformie, co umożliwiło regulację szczeliny oraz dostosowanie warunków pola elektrycznego. Schemat konstrukcji przedstawiono na Rys. 21, natomiast rzeczywisty widok stanowiska przedstawiono na Rys. 22.



Rys. 21. Schemat polaryzatora: 1 – górna platforma z regulacją wysokości, 2 – przestrzeń wypełniona żywicą elektroizolacyjną, 3 – mocowanie i przyłącze elektrod, 4 – elektrody, 5 –podstawa (część nieruchoma).



Rys. 22. Widok rzeczywisty polaryzatora umieszczonego w komorze grzewczej, stanowisko wykorzystywane do polaryzacji próbek PLA/BT oraz PLA/BT/RF

Miedziane elektrody (typ 3M-1181, o szerokości 50,8 mm) umieszczano po obu stronach próbek i wkładano pomiędzy cylindryczne elektrody urządzenia. Po osiągnięciu temperatury polaryzacji $T_p=90\pm 2^\circ\text{C}$, przykładano napięcie stałe $U_p=5,3\text{ kV}$. Czasy polaryzacji (t_p) wynosiły kolejno 0,25, 0,5, 1 oraz 20 h.

Po ochłodzeniu próbki do $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ odłączano napięcie. Z tak spolaryzowanych próbek o wymiarach $70 \times 120 \text{ mm}$, wycięto krążki o średnicy 11 mm, które zostały przeznaczone do badań piezoelektrycznych. Średnica elektrod pomiarowych piezometru wynosiła 10 mm.

Dobór parametrów procesu oparto na właściwościach PLA oraz wymaganiach efektywnej orientacji domen w BT. Temperaturę ustalono powyżej temperatury zeszklenia PLA (około 60°C), oraz poniżej temperatury Curie dla BT (około 120°C). Utrzymywana była na poziomie $90\pm 2^{\circ}\text{C}$, w celu zapewnienia mobilności segmentów łańcuchów polimerowych bez ryzyka deformacji. Napięcie 5,3 kV dobrano tak, aby umożliwić skuteczną polaryzację materiału bez ryzyka przebicia elektrycznego cienkich próbek.

4.4 Metody badawcze

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia masy (MFR) przeprowadzono przy użyciu plastometru kapilarnego typu MP600 (Tinius Olsen, USA). Pomiar prowadzono w temperaturze 190°C , przy obciążeniu tłoka wynoszącym 5,0 kg. Przed badaniem materiały suszono w temperaturze 60°C przez 24 h. Dla każdego materiału wykonano 10 pomiarów, a jako wynik przyjęto wartość średnią.

Analizę termogravimetryczną przeprowadzono przy użyciu analizatora TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, USA). Badanie polegało na monitorowaniu zmiany masy próbki w funkcji temperatury, podczas jej podgrzewania w kontrolowanych warunkach. Próbki materiału o masie od 7,8 do 10,3 mg umieszczano na platynowych szalkach. Podczas badania próbki ogrzewano od temperatury pokojowej do 800°C , rejestrując zmiany masy w funkcji temperatury. Uzyskane dane przedstawiono w postaci krzywej TG (termogravimetrycznej), która umożliwia ocenę stabilności termicznej materiału. Dodatkowo, wyznaczono pierwszą pochodną tej krzywej, tworząc wykres DTG, który dostarcza informacji o szybkości utraty masy w poszczególnych przedziałach temperaturowych.

Do analizy struktury kompozytu oraz dyspersji napelnacza ceramicznego wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) model SU8010 (Hitachi, Japonia). Mikroskop ten działa na zasadzie skanowania powierzchni próbki wiązką elektronów, co pozwala na uzyskanie obrazów z wysoką rozdzielczością dzięki interakcji elektronów z materiałem. Obrazy uzyskano przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz powiększeniu 5000 razy i detekcji elektronów wtórnych (tryb SE), co umożliwiło

uzyskanie szczegółowych obrazów powierzchniowych próbki. Próbki po inkubacji wg normy PN-EN ISO 846 obrazowano przy napięciu przyspieszającym 5 kV, w powiększeniach 500 i 1000 razy, w trybie niskopróżniowym (tryb LM/UL), dostosowanym do obserwacji zmian powierzchniowych wynikających z procesu degradacji.

Badania wytrzymałościowe, w tym pomiar wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_B), naprężenia przy zerwaniu (σ_y) oraz wytrzymałości na rozciąganie (σ_M), przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025 (TIRA, Niemcy). Testy wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-3:2019, przy zastosowaniu stałej prędkości rozciągania 1,0 mm/min. Próbki, wycięte z arkuszy wytłoczonych folii, były zamocowane w uchwytach maszyny wytrzymałościowej w taki sposób, aby początkowa długość próbki (l_0) wynosiła 50 mm. W trakcie badania rejestrowano zależność zmiany długości próbki od przyłożonego naprężenia, co umożliwiło określenie parametrów wytrzymałościowych materiału, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy zerwaniu oraz jego wydłużenie.

Właściwości termomechaniczne folii czystego PLA oraz wytworzonych kompozytów analizowano za pomocą dynamicznego analizatora mechanicznego, model DMA Q800 (TA Instruments, USA). Badanie przeprowadzono w trybie rozciągania, z szybkością ogrzewania 3°C/min do temperatury 160°C w atmosferze powietrza, przy częstotliwości 1 Hz. Do badań użyto prostokątnych próbek o wymiarach 12,9 mm × 5,3 mm i grubości od 0,14 do 0,19 mm. Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) jest metodą badawczą umożliwiającą określenie odpowiedzi materiału na dynamiczne obciążenie w funkcji temperatury. Podczas badania próbka poddawana była cyklicznemu obciążeniu, co pozwoliło na rejestrację zmian jej właściwości mechanicznych, takich jak moduł zachowawczy, stratności oraz współczynnik strat mechanicznych ($\tan \delta$). Technika ta umożliwia analizę wpływu temperatury na właściwości materiału, co jest kluczowe dla oceny jego zachowania w różnych warunkach eksploatacyjnych.

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego, model DSC Q500 (TA Instruments, USA), w atmosferze azotu. Do badań użyto próbek o masie od 8 do 9,2 mg, które odcięto od granulek polimeru i umieszczono na aluminiowych szalkach. Badanie przeprowadzono

w zakresie temperatur od 0 do 210°C, rejestrując krzywe DSC dla trzech cykli: pierwszego grzania (10°C/min), chłodzenia (10°C/min) i drugiego grzania (10°C/min), przy utrzymaniu temperatur krańcowych przez minutę.

W celu wyeliminowania wpływu historii termicznej próbek, do analizy wykorzystano dane z drugiego cyklu grzania. Na tej podstawie wyznaczono temperaturę przejścia szklistego (T_g), temperaturę zimnej krystalizacji (T_{cc}), temperaturę topnienia (T_m) oraz odpowiadające im entalpie fazowych przemian: ΔH_{cc} i ΔH_m .

W celu wyznaczenia stopnia krystaliczności (χ) zastosowano klasyczne podejście oparte na analizie entalpii topnienia. Obliczenia wykonano według następujących równań:

Stopień krystaliczności całkowitej (χ_c):

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^o * W_{PLA}} * 100\% \quad (1)$$

Stopień krystaliczności pierwotnej (χ_p):

$$\chi_p = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^o * W_{PLA}} * 100\% \quad (2)$$

Gdzie: ΔH - entalpia topnienia, ΔH_{cc} - entalpia zimnej krystalizacji, ΔH_m^o - entalpia topnienia 100% krystalicznego PLA (93 J/g [270], W_{PLA} - stosunek masowy PLA w próbce kompozytu

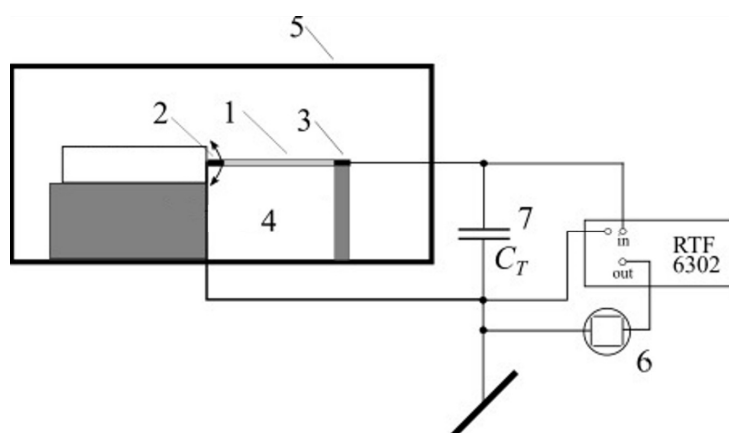
W celu zapewnienia porównywalności wyników, wartości ΔH_m , ΔH_{cc} , χ_p oraz χ_c przeliczano względem zawartości PLA w próbce. To podejście, przy zachowaniu zbieżnej masy próbek i identycznych warunków pomiarowych, zapewnia wiarygodne porównanie stopnia ich krystaliczności.

Właściwości piezoelektryczne PLA/RF oceniono w warunkach obciążenia skręcającego, odpowiadającego charakterystyce współczynnika d_{14} . Sprawdzono, czy oraz w jakim zakresie materiał generuje ładunek elektryczny pod wpływem momentu obrotowego, a także zbadano zależności pomiędzy zawartością RF a napięciem rejestrowanym na elektrodach.

Pomiar opierał się na rejestrowaniu napięcia generowanego w odpowiedzi na cykliczne odkształcenie skręcające. Badano próbki folii w postaci pasków o grubości $23 \pm 3 \mu m$, szerokości $14,0 \pm 0,1$ mm i długości $75,0 \pm 0,2$ mm. Na powierzchnię każdej próbki naniesiono elektrody z taśmy miedzianej (typ 3M-1181, 3M, Polska) o długości $55,0 \pm 0,2$ mm oraz $90,0 \pm 0,2$ mm. Dłuższa elektroda została zawinięta na drugą stronę

próbki, co pozwoliło uzyskać strefę pomiarową o szerokości 5 mm oraz umożliwiło mocowanie próbki w uchwytach urządzenia pomiarowego.

Pomiaru dokonywano w układzie elektrod skręcających, w którym próbka była umieszczana pomiędzy dwiema elektrodami: obrotową (uziemiającą) oraz stałą (sygnałową) (Rys. 23). Próbki poddawano cyklicznemu momentowi skręcającemu o kącie $\pm 15^\circ$ oraz $\pm 30^\circ$, przy stałej prędkości obrotowej 1 obr./min. Napięcie generowane w czasie odkształcenia rejestrowano za pomocą elektrometru połączanego z oscyloskopem cyfrowym. Całość stanowiska pomiarowego znajdowała się w klatce Faradaya, co pozwoliło ograniczyć wpływ zakłóceń zewnętrznych.

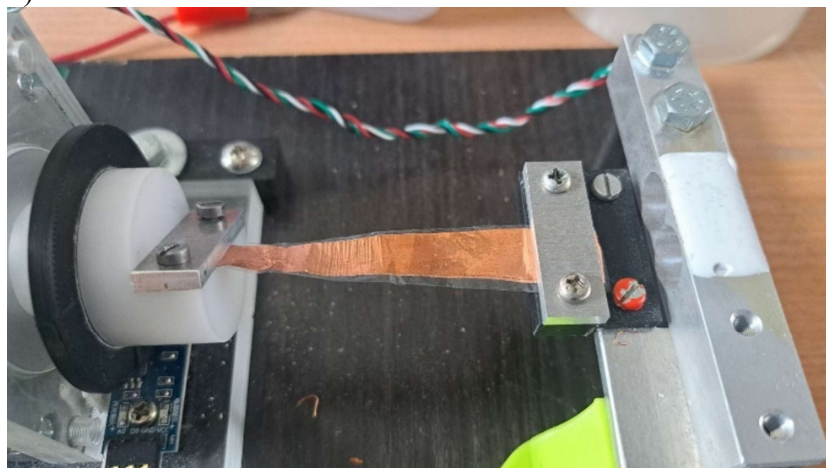


Rys. 23. Schemat układu do rejestrowania napięcia w trybie d_{14} : 1 – próbka, 2 – elektroda uziemiona (ruchoma), 3 – elektroda sygnałowa (stała), 4 – kondensator sprzęgający CT, 5 – elektrometr RTF 6302, 6 – oscyloskop.

Wygląd próbki z naniesionymi elektrodami oraz sposób jej mocowania w uchwytach przedstawiono na Rys. 24.



b)



Rys. 24. Ułożenie próbki w uchwytach pomiarowych: a) stan początkowy, b) odkształcenie skręcające w trakcie cyklu pomiarowego

Współczynnik piezoelektryczny d_{33} oznaczano metodą Berlincourta z wykorzystaniem systemu PM200 PiezoMeter (Piezotest, Singapur). Do badań zastosowano próbki o średnicy 11 mm i grubości w zakresie od 150 do 200 μm , oklejone elektrodami miedzianymi, spolaryzowane zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3. Stanowisko badawcze przedstawiono na Rys. 25.



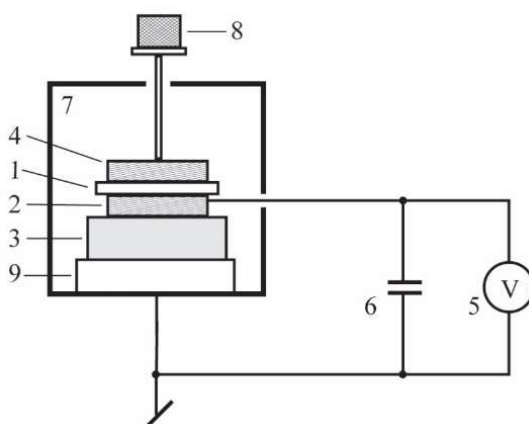
Rys. 25. Stanowisko do oznaczania współczynnika d_{33} metodą Berlincourta

Pomiar przeprowadzono przy częstotliwości 110 Hz, z siłą statyczną 12 N oraz dynamiczną 0,25 N. Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych (temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność względna: $45 \pm 2\%$). Dla każdej próbki wykonano

dziesięć niezależnych oznaczeń, a uzyskane wartości współczynnika d_{33} podano jako średnią arytmetyczną.

Wpływ obciążenia statycznego na odpowiedź piezoelektryczną otrzymanych kompozytów PLA/BT oceniono poprzez przeprowadzenie pomiarów quasi-statycznych współczynnika piezoelektrycznego d_{33} z wykorzystaniem wysokoczułego elektrometru. Metoda oparta jest na pośrednim pomiarze ładunku elektrycznego generowanego w materiale pod wpływem siły przyłożonej prostopadle do jego powierzchni.

Do pomiarów wykorzystano próbki w postaci dysków o średnicy 20 mm, pokryte obustronnie elektrodami z taśmy miedzianej o średnicy 10 mm. Próbki były wcześniej polaryzowane zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3. Pomiar prowadzono w specjalnie zaprojektowanym stanowisku pomiarowym, składającym się z uziemionej podstawy, dielektrycznego podparcia oraz mechanizmu obciążającego wyposażonego w odważniki o znanej masie. Całość umieszczono w uziemionej klatce Faradaya w celu eliminacji zakłóceń zewnętrznych. Schemat układu przedstawiono na Rys. 26.



Rys. 26. Schemat stanowiska do pomiaru współczynnika d_{33} metodą statyczną: 1 – próbka, 2 – elektroda górna, 3 – izolator, 4 – elektroda dolna, 5 – elektrometr/woltomierz, 6 – kondensator pomiarowy, 7 – klatka Faradaya, 8 – obciążnik, 9 – waga

Wygląd rzeczywistego stanowiska pomiarowego przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27. Stanowisko do pomiaru współczynnika d_{33} metodą statyczną z wykorzystaniem elektrometru

Przed właściwymi pomiarami próbki poddawano wstępnemu obciążeniu odpowiadającemu masie $m_0 = 43$ g ($F_0 = 0,42$ N), odpowiadającej masie elektrody górnej. Następnie stopniowo zwiększano siłę nacisku poprzez dokładanie odważników w zakresie od 0,1 N do 5,0 N, co odpowiadało zakresowi ciśnień od około 3 kPa do 153 kPa. Dla każdego przyrostu siły rejestrowano impuls napięciowy ΔU za pomocą oscyloskopu cyfrowego Tektronix TDS 1002B (Tektronix, USA).

Współczynnik piezoelektryczny d_{33} (w pC/N) obliczano na podstawie zależności:

$$d_{33} = \frac{\Delta U \cdot C_T}{\Delta F} \quad (3)$$

gdzie:

$C_t = 1,65$ nF – całkowita pojemność układu pomiarowego,

ΔU – zarejestrowany impuls napięciowy,

ΔF – zmiana przyłożonej siły ($\Delta F = \Delta m \cdot g$),

$g = 9,81$ m/s² – przyspieszenie ziemskie.

Wartość naprężenia wywieranego na powierzchnię próbki wyznaczano ze wzoru:

$$\sigma = \frac{(m+m_0) \cdot g}{\pi r^2} \quad (4)$$

gdzie:

m – masa dodatkowego obciążenia,

m_0 – masa wstępnego obciążenia (43 g),

r – promień elektrody pomiarowej (5 mm).

Czas trwania pojedynczego pomiaru ustalono na 4 s, a przerwa między kolejnymi pomiarami wynosiła 20 s, co miało na celu ustabilizowanie sygnału i uniknięcie efektów związanych z akumulacją ładunku. Każdy punkt pomiarowy powtarzano trzykrotnie w celu potwierdzenia powtarzalności wyników. Niepewność oszacowano na $\pm 5\%$, na podstawie zmienności sygnału i parametrów systemu pomiarowego.

Badania podatności kompozytów na działanie mikroorganizmów przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 846:2019, metoda A [271]. Analizie poddano próbki wytłoczonych folii o wymiarach 50 × 50 mm, które przed rozpoczęciem badania oczyszczono alkoholem izopropylowym i suszono przez 24 godziny w temperaturze 50°C.

Do przygotowania podłoża zastosowano pożywkę PDA (*Potato Dextrose Agar*), na którą naniesiono mieszaninę zarodników szczepów grzybów pleśniowych: *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Penicillium pinophilum* (ATCC 36839), *Paecilomyces variotii* (ATCC 18502), *Trichoderma virens* (ATCC 9645), *Chaetomium globosum* (ATCC 6205). Stężenie zawiesiny wynosiło 10⁶ CFU/ml, a objętość naniesiona na pożywkę to 0,2 ml na próbkę.

Próbki umieszczono w sterylnych szalkach Petriego i inkubowano w warunkach kontrolowanej temperatury (28±1°C) oraz wilgotności względnej (90±5%) przez okres 28 dni. Po zakończeniu inkubacji próbki wypłukano wodą destylowaną i wysuszone w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Stopień porośnięcia powierzchni oceniano wizualnie z użyciem skali referencyjnej PN-EN ISO 846 na podstawie siatki 5 × 5 mm (25 pól). Oceniano obecność i rozkład grzybnii na powierzchni badanych próbek, a wyniki zapisano jako powierzchnię pokrycia kwadratów szablonu.

Szczegółowe kryteria przyporządkowania intensywności wzrostu powierzchniowego przedstawiono w Tab. 8, zgodnie z Załącznikiem A normy PN- EN ISO 846.

Tab. 8. Kryteria oceny intensywności porostania powierzchni próbek przez mikroorganizmy zgodnie z normą PN-EN ISO 846 (Załącznik A).

Liczba kwadratów ze wzrostem w ocenie wizualnej	Intensywność wzrostu	Ocena
0	0	Brak widocznego wzrostu pod mikroskopem
0	1a	Wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, lecz wyraźnie widoczny pod mikroskopem. Pokrywający do 25% powierzchni próbki.
0	1b	Wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, lecz wyraźnie widoczny pod mikroskopem. Pokrywający do 50% powierzchni próbki.
0	1c	Wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, lecz wyraźnie widoczny pod mikroskopem. Pokrywający powyżej 50% powierzchni próbki.
1 do 16	2	Wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 25% powierzchni badanej.
17 do 32	3	Wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 50% powierzchni badanej.
33 do 64	4	Znaczny wzrost, pokrywający więcej niż 50% powierzchni badanej.
powyżej 64	5	Intensywny wzrost pokrywający całą powierzchnię badaną. (Tylko jeżeli wpływ krawędziowy jest szczególnie istotny)

Po zakończeniu testu odporności biologicznej (PN-EN ISO 846), próbki o wymiarach 20 × 20 mm poddano obserwacji powierzchni z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), w celu oceny morfologicznych zmian wywołanych przez oddziaływanie grzybów pleśniowych.

Przed analizą próbki pokryto warstwą złota o grubości 1 nm za pomocą napylarki katodowej Cressington Sputter Coater 108 auto (Cressington, UK) wyposażonej w moduł kontroli grubości Cressington Thickness Monitor MTM-10 (Cressington, UK). Obserwacje przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 2 kV i powiększeniu 1000 razy.

W badaniu dezintegracji zgodnie z normą PN-EN ISO 20200:2016-10 [272] uwzględniono jedynie kompozyty zawierające najwyższe zawartości dodatków

funkcjonalnych (C40, V40, B3), wytypowane na podstawie wcześniejszych analiz jako reprezentatywne przypadki dla oceny wpływu dodatków na przebieg biodegradacji. Dobór próbek umożliwił skoncentrowanie się na materiałach najbardziej podatnych na rozkład lub wykazujących wyraźne różnice w zachowaniu, co pozwoliło na jednoznaczną identyfikację czynników dominujących. Czysty PLA został uwzględniony jako materiał odniesienia.

Przed rozpoczęciem testu próbki kondycjonowano przez 7 dni w warunkach $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $50\pm 5\%$. Następnie suszono je w temperaturze $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ w próżni do uzyskania stałej masy, po czym ważono. Bezpośrednio przed inkubacją każdą próbkę zanurzano na 30 sekund w wodzie destylowanej.

Do badania przygotowano syntetyczny kompost zgodnie z wytycznymi normy, zawierający m.in.: trociny z drewna liściastego (40%), karmę dla królików (30%), dojrzały kompost (10%), skrobię kukurydzianą (10%), sacharozę (5%), olej kukurydziany (4%) i mocznik (1%). Kompost dostosowano do wilgotności 55% oraz stosunku C/N w zakresie od 20:1 do 40:1.

Test przeprowadzono w zamykanych reaktorach kompostowych o pojemności 5 L, wypełnionych 1 kg wilgotnego kompostu. Do każdego reaktora dodano próbki w ilości odpowiadającej 1% masy kompostu. Reaktory inkubowano w temperaturze $58\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 45 dni. Zawartość była regularnie mieszana i nawadniana, aby zapewnić warunki tlenowe.

Po zakończeniu testu zawartość reaktorów przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Pozostałości materiału uznawano za niezdegradowane. Oczyszczone mechanicznie i wysuszone próbki ważono w celu określenia stopnia dezintegracji według wzoru:

$$\Delta m = \left(\frac{m_0 - m_r}{m_0} \right) \times 100\% \quad (5)$$

gdzie:

m_0 – masa początkowa próbki,

m_r – masa pozostałości po zakończeniu testu.

Każde oznaczenie wykonano w trzech niezależnych powtórzeniach. Wynikiem końcowym był średni stopień dezintegracji dla danej próbki.

Ubytek masy wyznaczono przez porównanie masy próbki przed i po ekspozycji. Pomiary masy wykonywano z dokładnością do 0,0001 g. Wyniki wyrażono jako procentową zmianę masy według wzoru:

$$\Delta m = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100\% \quad (6)$$

gdzie:

m_0 – masa początkowa próbki,

m_1 – masa po ekspozycji i suszeniu.

Dla każdej próbki przeprowadzono oznaczenia w trzech powtórzeniach, a jako wynik końcowy przyjęto wartość średnią.

Wstępna ocena reaktywności biologicznej badanych materiałów została przeprowadzona z wykorzystaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae* – modelowego mikroorganizmu eukariotycznego, powszechnie stosowanego w badaniach przesiewowych toksyczności materiałów. Test nie stanowi alternatywy dla pełnych badań zgodnych z normą ISO 10993, jednak umożliwia identyfikację potencjalnie reaktywnych lub szkodliwych komponentów kompozytów w warunkach *in vitro*.

Hodowle prowadzono na szalkach Petriego zawierających pożywkę PDA, przeznaczoną do namnażania grzybów drożdżopodobnych. Powierzchnię agaru równomiernie zaszczepiano zawiesiną komórek *Saccharomyces cerevisiae*. W centralnej części każdej szalki umieszczano badaną próbkę kompozytu w pozycji płaskiej, bez zagłębiania w podłoże. Próbkę nie były poddawane sterylizacji, aby uniknąć wpływu procesów termicznych lub chemicznych na ich strukturę i skład. Inkubację prowadzono przez 48 godzin w temperaturze 30°C, w warunkach wilgotnych. Po zakończeniu inkubacji dokonano oceny wizualnej strefy otaczającej próbkę, zwracając uwagę na ewentualne zmiany w gęstości kolonii drożdżowych oraz obecność stref inhibicji lub stymulacji wzrostu. Jako próbę kontrolną zastosowano szalkę zawierającą wyłącznie podłoże PDA z inokulowaną zawiesiną drożdży, bez obecności materiału testowego.

Ocena cytotoksyczności ekstraktu z próbki C40 została przeprowadzona przy użyciu standardowego testu oceny żywotności komórek (test MTT) na dwóch liniach komórkowych. W pierwszym etapie przygotowano próbkę: materiał został rozdrobniony, a następnie odważono 600 mg próbki do kolby Erlenmeyera. Dodano 40 ml metanolu i pozostawiono na około 12 godzin. Po tym czasie próbkę wytrząsano przez 30 minut.

Uzyskany roztwór przefiltrowano przez sącdek Whatmana do kolby okrągłodennej. Do pozostałego materiału dodano 30 ml chloroformu i wytrząsano przez 15 minut. Następnie dodano ponownie 30 ml metanolu i kontynuowano wytrząsanie przez kolejne 15 minut. Otrzymany ekstrakt przefiltrowano ponownie przez sącdek Whatmana do tej samej kolby. Całość odparowano do sucha przy użyciu wyparki próżniowej.

Suchy pozostały ekstrakt rozpuszczono w 10 ml mieszaniny acetonitryl–woda (w stosunku 20:80, v/v), z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej. Następnie przygotowano trzy powtórzenia ekstraktów, każdy zawierający ekwiwalent 100 mg próbki. Próbki te odparowano do sucha w strumieniu azotu, w temperaturze bloku grzewczego wynoszącej 50°C.

W badaniu wykorzystano dwie linie komórkowe: 221 SK (komórki nerek świńskich) oraz 40 A549 (ludzka linia komórkowa raka płuc – NSCLC), które hodowano w podłożu Minimum Essential Medium Eagle (SMEM), z dodatkiem penicyliny-streptomycyny oraz płodowej surowicy bydlęcej (FBS), w atmosferze 5% CO₂, w temperaturze 37°C i wysokiej wilgotności.

Odparowane ekstrakty rozpuszczono w 1 ml SMEM zawierającym 1,7% etanolu i 0,3% DMSO (v/v/v). Próbki rozpuszczano przy użyciu płuczki ultradźwiękowej przez 15 minut. Następnie przygotowano serię dziesięciu rozcieńczeń ekstraktu (w stosunku 1:2) bezpośrednio na płytce 96-dołkowej. Uzyskano zakres stężeń: 50 mg/ml, 25 mg/ml, 12,5 mg/ml, 6,25 mg/ml, 3,13 mg/ml, 1,56 mg/ml, 0,78 mg/ml, 0,39 mg/ml, 0,20 mg/ml oraz 0,10 mg/ml.

Komórki linii SK oraz A549 oddzielono od podłoża przy użyciu trypsyny i zawieszono w SMEM z dodatkiem 10% FBS. Za pomocą automatycznego licznika komórek Scepter™ (Merck) określono ich zagęszczenie: $2,0 \times 10^5$ komórek/ml dla linii SK oraz $2,4 \times 10^5$ komórek/ml dla linii A549.

Do każdego dołka płytki 96-dołkowej dodano po 100 µl zawiesiny komórek. Następnie aplikowano próbki ekstraktów w przygotowanych stężeniach. Jako kontrolę zastosowano również SMEM stosowane do rozpuszczania ekstraktów. Płytki inkubowano przez 48 godzin w standardowych warunkach hodowli. Po upływie czasu inkubacji do każdego dołka dodano 20 µl roztworu MTT (5 mg/ml). Płytki inkubowano przez kolejne 4 godziny. Następnie odessano medium przy użyciu pompy próżniowej i dodano po 100 µl DMSO w celu rozpuszczenia powstałych kryształów formazanu. Płytki wytrząsano przez 5 minut na wytrząsarce do mikropłytek.

Pomiar absorbancji przeprowadzono przy długości fali 510 nm, korzystając z czytnika mikropłytek ELISA LEDETECT 96 i oprogramowania MicroWin.

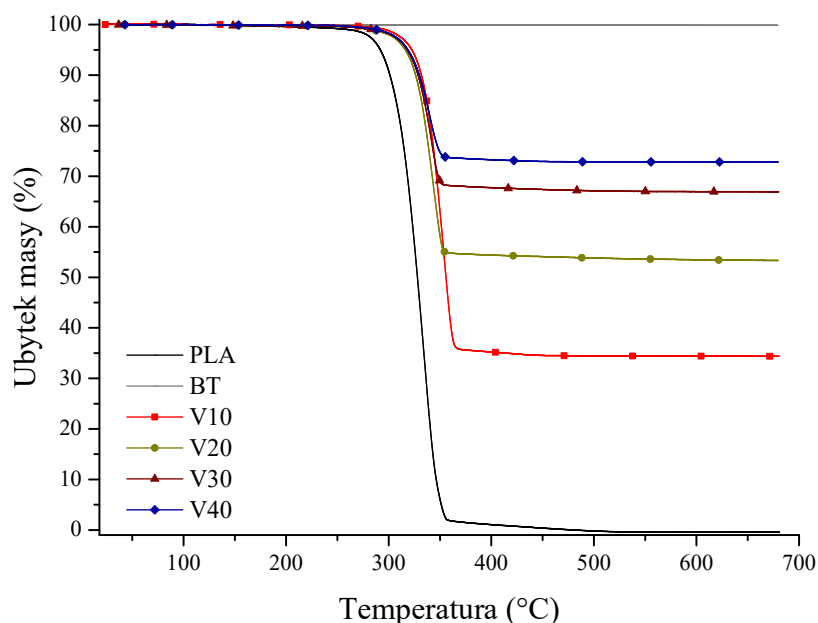
Miara cytotoksyczności testowanego ekstraktu została wyrażona jako wartość IC_{50} (ang. *inhibitory concentration 50*), oznaczająca takie stężenie, przy którym przeżywalność komórek spada o 50% względem kontroli. Wartość IC_{50} obliczono na podstawie równania regresji liniowej: $y = a \times x + b$.

5. BADANIA WSTĘPNE

5.1 Ocena efektywności procesu wytwarzania kompozytu PLA/BT

Celem badań wstępnych było sprawdzenie, czy zastosowana metoda wytłaczania dwuślimakowego umożliwia wytworzenie kompozytu PLA/BT o jednorodnym rozmieszczeniu wypełniacza w osnowie. Drugim celem było zweryfikowanie, czy zastosowana metoda polaryzacji wytłoczonych folii płaskich umożliwia uzyskanie efektu piezoelektrycznego d_{33} oraz czy efekt ten pozostaje stabilny w czasie. Trzeci cel obejmował określenie podatności kompozytu na działanie mikroorganizmów, co umożliwia wstępne określenie jego podatności na dalsze procesy degradacyjne.

Analiza TG umożliwiła ocenę stabilności termicznej oraz wyznaczenie rzeczywistej zawartości BT w kompozycie. Na podstawie krzywych TG i DTG wyznaczono temperatury charakterystyczne: T_{pocz} (początek rozkładu), T_{max} (maksimum szybkości rozkładu), T_{kon} (koniec rozkładu), $T_{5\%}$ (temperatura odpowiadająca 5% ubytkowi masy) oraz pozostałość po rozkładzie w 600°C (M_p), odpowiadającej udziałowi fazy ceramicznej (BT). Przebieg procesu rozkładu zilustrowano na krzywych TG (Rys. 28), natomiast szczegółowe dane dotyczące zawartości BT zawarto w Tab. 9.



Rys. 28. Krzywe TG dla PLA, BT oraz kompozytów PLA/BT

Dane przedstawione na Rys. 28 wskazują, że BT nie ulega rozkładowi w badanym zakresie temperatur, co potwierdza brak istotnego ubytku masy. W badanych

kompozytach obserwuje się ubytek masy w przedziale od 240 do 375°C, odpowiadający rozkładowi osnowy PLA. Na tej podstawie, wykorzystując wartość ubytku masy, obliczono rzeczywistą zawartość BT w próbkach. Wyniki zestawiono w Tab. 9.

Tab. 9. Założona i wyznaczona termogravimetrycznie zawartość napelniacza w kompozycie PLA/BT

Próbka	Założona zawartość BT (% mas.)	Wyznaczona zawartość BT (% mas.)
C10	35,27	34,41
C20	55,07	53,37
C30	67,76	67,03
C40	76,57	72,81

Uzyskane dane wskazują na zgodność pomiędzy założoną a rzeczywistą zawartością napelniacza. Największe odchylenie odnotowano dla próbki o największym napełnieniu, V40 (3,76%), co może wynikać z osadzania się części BT na elementach układu uplastyczniającego w trakcie wytłaczania. W pozostałych próbkach rozbieżności nie przekraczały 2%, co potwierdza powtarzalność procesu wytwarzania.

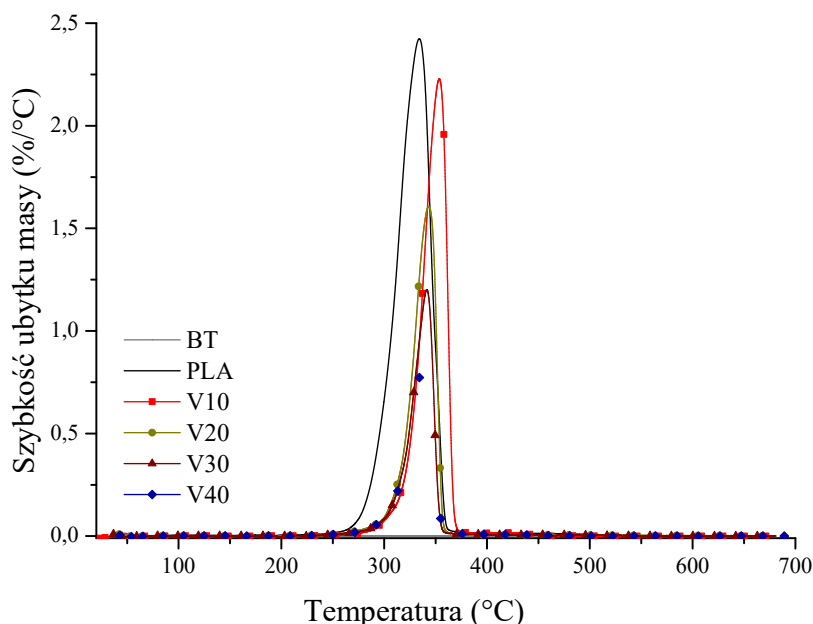
Charakterystyczne temperatury procesu rozkładu oraz wartość M_p zebrano w Tab. 10.

Tab. 10. Temperatury charakterystyczne z analizy TG oraz masa pozostałości dla kompozytów PLA/BT

Próbka	T_{pocz} (°C)	T_{max} (°C)	T_{kon} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	M_p (%)
PLA	241,77	334,41	371,51	291,87	0,11
V10	273,50	353,82	375,74	322,59	34,41
V20	254,46	343,85	362,34	316,23	53,37
V30	270,68	341,46	363,75	318,16	67,03
V40	243,65	339,54	372,58	318,72	72,81

Wartości T_{pocz} i $T_{5\%}$ dla wszystkich kompozytów PLA/BT były wyższe niż dla czystego PLA, co świadczy o poprawie ich odporności termicznej. Największy wzrost $T_{5\%}$ odnotowano dla próbki V10, a zaobserwowane zjawisko jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [273], według których obecność napelniaczy nieorganicznych prowadzi do opóźnienia początku rozkładu termicznego osnowy. Temperatury T_{max} oraz T_{kon} pozostawały na zbliżonym poziomie we wszystkich próbkach, co sugeruje brak istotnego wpływu BT na kierunek przebiegu końcowej fazy rozkładu PLA. Ogółem, dodatek BT poprawia stabilność termiczną materiału, nie powodując jednocześnie istotnych zmian

w dynamice jego całkowitego rozkładu. Dla zobrazowania przebiegu procesu oraz identyfikacji $T_{\max}$ w poszczególnych próbkach przedstawiono krzywe DTG (Rys. 29).

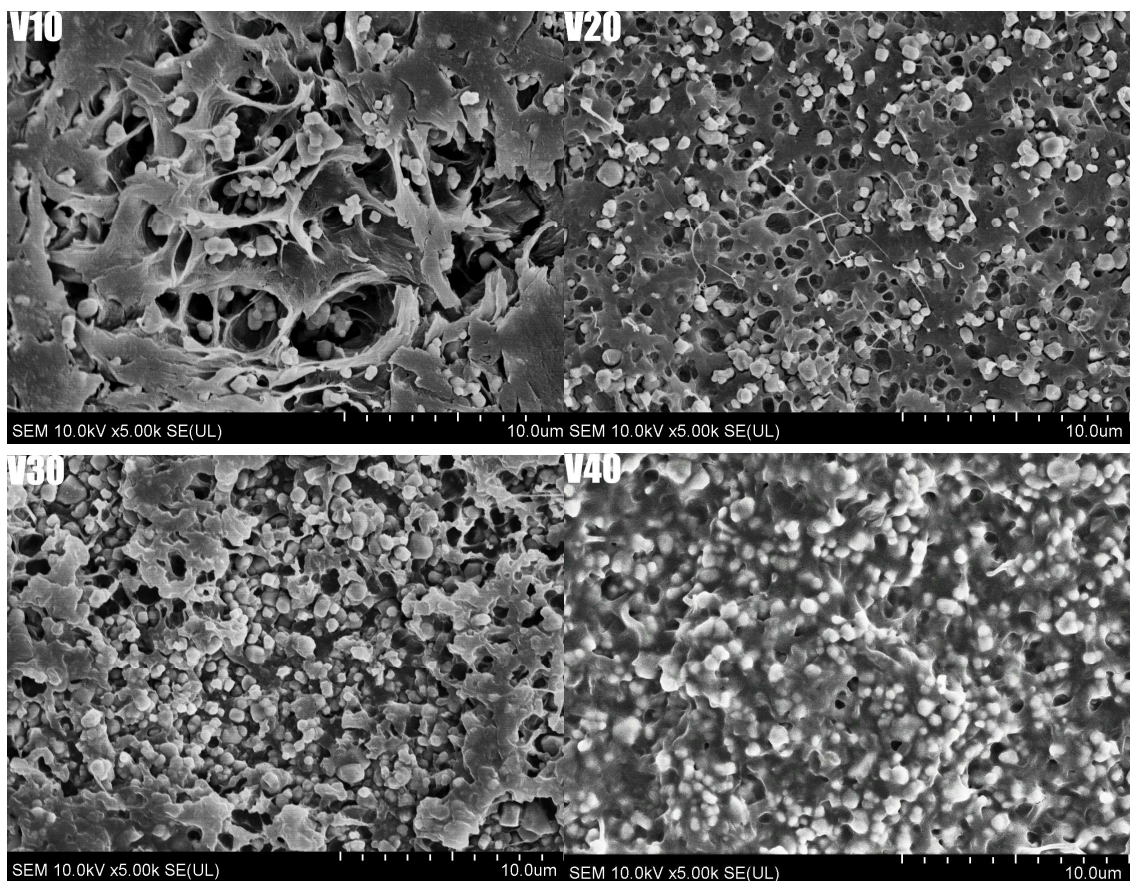


Rys. 29. Krzywe DTG dla PLA, BT oraz kompozytów PLA/BT

Zebrane dane potwierdzają, że BT nie tylko poprawia odporność termiczną PLA, ale również może być skutecznie stosowany w procesach wytłaczania, przy zachowaniu odpowiedniej zgodności między założoną a rzeczywistą zawartością napelniacza.

Ocenę jednorodności rozkładu fazy ceramicznej oraz skuteczności zastosowanej metody wytwarzania kompozytów PLA/BT dokonano poprzez obserwacje przekrojów poprzecznych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (Rys. 30). Jednorodność dyspersji napelniacza jest kluczowa z punktu widzenia efektywnej polaryzacji materiału, a co za tym idzie, uzyskania stabilnego efektu piezoelektrycznego.

Ze wzrostem zawartości BT w kompozycie obserwuje się wyraźny wzrost liczby cząstek napelniacza. W próbce V10 cząstki BT były nieliczne, równomiernie rozmieszczone, aglomeraty miały charakter pojedynczych, rozproszonych skupisk. W próbce V20 zagęszczenie napelniacza jest większe, jednak jego rozmieszczenie nadal pozostaje jednorodne, bez większych skupisk napelniacza. Podobną tendencję zaobserwowano w próbkach V30 i V40, gdzie cząstki napelniacza rozmieszczone były równomiernie w osnowie, przy czym lokalna obecność niewielkich aglomeratów nie zaburzała ogólnej struktury kompozytu.

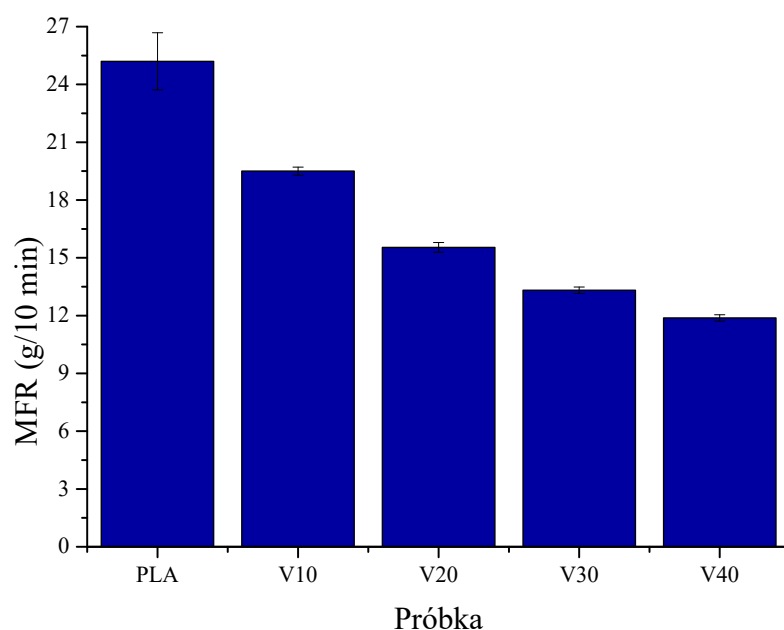


Rys. 30. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych kompozytów PLA/BT

Widoczne na przekrojach pustki nie są wynikiem defektów materiałowych, lecz konsekwencją kruchego pęknięcia materiału podczas przygotowania próbek do obserwacji. Zjawisko to jest typowe dla sztywnych kompozytów z wysokim udziałem fazy nieorganicznej [167].

Analiza mikroskopowa potwierdza, że zastosowana metoda wytłaczania umożliwia uzyskanie kompozytów PLA/BT o jednorodnej mikrostrukturze nawet przy wysokim udziale napelnacza (do 40% obj.). Rozkład BT w osnowie był równomierny, a struktura materiału nie wykazywała istotnych zaburzeń ciągłości. Uzyskana mikrostruktura kompozytu PLA/BT wskazuje na równomierne rozmieszczenie fazy ceramicznej, co sprzyja efektywnej polaryzacji i zwiększa szanse na uzyskanie istotnego efektu piezoelektrycznego.

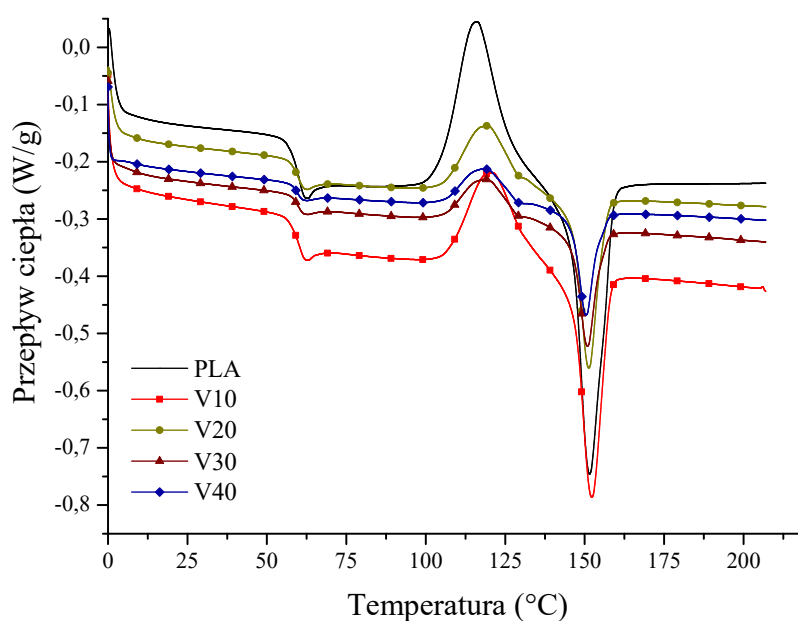
Właściwości reologiczne wytworzonego kompozytu oceniono na podstawie wyników badania MFR, które przedstawiono na Rys. 31.



Rys. 31. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla PLA i PLA/BT

Wprowadzenie napełniacza ceramicznego do osnowy PLA spowodowało spadek wartości MFR w stosunku do materiału referencyjnego. Wraz ze wzrostem zawartości BT, wartości MFR obniżały się, osiągając minimum dla V40 (11,9 g/10 min). Dane wskazują, że obecność cząstek BT ogranicza zdolność materiału do przepływu w warunkach pomiaru.

Wpływ zawartości BT na temperatury przejść fazowych oraz stopień krystaliczności kompozytów PLA oceniono na podstawie przeprowadzonej analizy DSC. Wyznaczono charakterystyczne parametry termiczne: temperaturę zeszklenia (T_g), zimnej krystalizacji (T_{cc}), topnienia (T_m) oraz stopień krystaliczności (χ_c) obliczony dla fazy PLA w kompozycie (zgodnie z metodyką). Wyniki pomiarów DSC, ilustrujące przebieg przemian fazowych w PLA i kompozytach PLA/BT przedstawiono na Rys. 32. Odpowiadające im wartości temperatur charakterystycznych, entalpii oraz obliczonego stopnia krystaliczności zestawiono w Tab. 11.



Rys. 32. Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego grzania dla PLA oraz kompozytów PLA/BT

Tab. 11. Zestawienie wartości liczbowych temperatur i entalpii dla przejść fazowych PLA i kompozytu PLA/BT

Próbka	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	χ_p (%)
PLA	62,0	116,0	26,7	145,8	26,9	28,9	0,2
V10	62,1	121,0	25,6	152,2	27,8	29,9	2,4
V20	61,9	119,5	26,2	151,3	27,7	29,7	1,6
V30	61,8	119,1	21,5	150,9	24,3	26,2	3,0
V40	61,5	118,7	26,6	150,5	30,3	33,3	4,0

Temperatura przejścia szklistego (T_g) we wszystkich próbkach utrzymywała się w wąskim zakresie od 61,5 do 62,1°C i nie odbiegała istotnie od wartości dla czystego PLA, co może sugerować, że obecność BT nie wpływa znacząco na mobilność segmentów łańcuchów polimerowych w tym zakresie temperaturowym.

Temperatury zimnej krystalizacji (T_{cc}) były wyższe w kompozytach niż w PLA. Najwyższe przesunięcie (121°C) zaobserwowano dla próbki V10. Wraz ze wzrostem zawartości BT wartość T_{cc} stopniowo maleje, lecz nadal pozostaje powyżej poziomu referencyjnego. Może to wskazywać na opóźnienie inicjacji procesu krystalizacji w obecności BT, co jest zgodne z obserwacjami z literatury [273].

Temperatura topnienia (T_m) również ulegała przesunięciu, w kompozytach była wyższa niż dla PLA, osiągając maksimum dla próbki V10 (152,2°C), a następnie

nieznacznie malała. Taki przebieg jest charakterystyczny dla kompozytów z napełniaczami nieorganicznymi [165,273].

Entalpia topnienia (ΔH_m) i zimnej krystalizacji (ΔH_{cc}) w większości próbek pozostawały zbliżone do wartości PLA, z wyjątkiem próbki V30, w której odnotowano wyraźne obniżenie obu parametrów, co może świadczyć o zakłóceniach procesu krystalizacji przy średnim stopniu napełnienia.

Stopień krystaliczności (χ_c) mieścił się w przedziale od 26,2 do 33,3%. Dla większości kompozytów wartości były zbliżone do PLA (28,9%), natomiast znaczący wzrost krystaliczności odnotowano dla próbki V40 (33,3%). Może to świadczyć o tym, że wysoka zawartość BT sprzyja uporządkowaniu struktury PLA, mimo obecności 4% izomeru D, który zazwyczaj ogranicza zdolność tworzenia fazy krystalicznej [274].

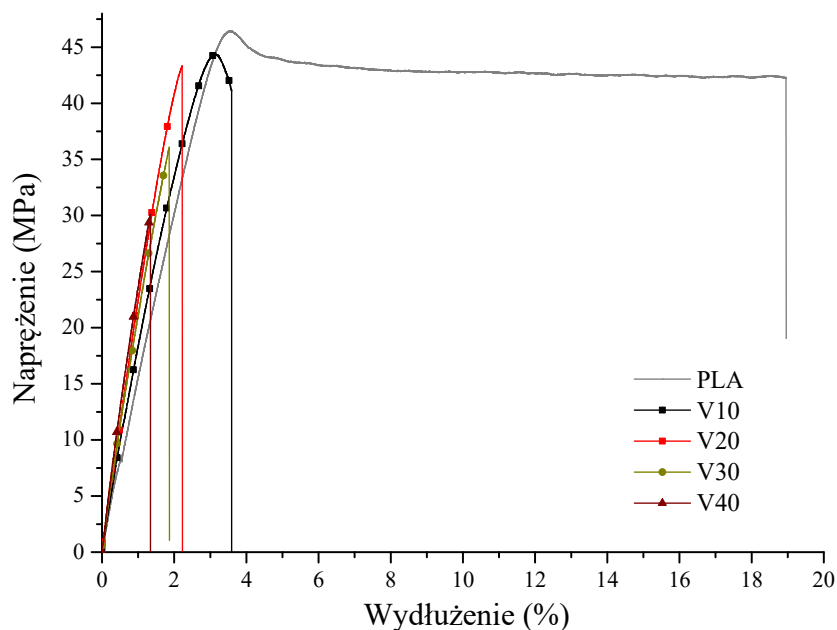
PLA po przetwórstwie charakteryzował się krystalicznością pierwotną (χ_p) bliską zeru, co potwierdza jego amorficzny charakter. Wprowadzenie BT sprzyjało jednak tworzeniu się zarodków krystalicznych, wartości χ_p rosły stopniowo wraz ze wzrostem zawartości BT, osiągając około 4% przy 40% obj. BT. Choć poziom ten pozostaje niski, wskazuje na zdolności nukleacyjne BT i jego wpływ na strukturę PLA już na etapie przetwórstwa.

Zestawione dane potwierdzają ograniczony wpływ BT na temperaturę zeszklenia i topnienia PLA, przy jednoczesnym wzroście zdolności kompozytu do tworzenia fazy krystalicznej w warunkach chłodzenia, zwłaszcza przy wysokiej zawartości napełniacza.

5.2 Wpływ BT na właściwości mechaniczne, w tym termomechaniczne kompozytu PLA

Wpływ zawartości BT na właściwości mechaniczne kompozytów PLA/BT, zbadano poprzez poddanie próbek statycznej próbie rozciągania, a otrzymane dane zestawiono na Rys. 33 oraz w Tab. 12.

Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza ceramicznego w kompozycie, obserwuje się systematyczny spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu (ϵ_B), czyli stopnia, do jakiego materiał ulega deformacji przed zerwaniem. Kompozyty o wyższej zawartości BT wykazują ograniczoną zdolność do odkształceń, co świadczy o wzroście ich kruchości w porównaniu z próbką referencyjną (PLA).



Rys. 33. Krzywe naprężenie–odkształcenie (σ – ϵ) dla PLA i kompozytów PLA/BT

Analogiczną zależność zaobserwowano dla naprężenia maksymalnego (σ_M), którego wartość maleje wraz ze zwiększeniem zawartości BT. Obniżenie σ_M w kompozytach wskazuje na spadek wytrzymałości mechanicznej materiału wraz ze wzrostem udziału BT. Równocześnie wartości modułu Younga (E) systematycznie rosną od około 3400 MPa dla PLA do ponad 7100 MPa dla kompozytu V40, co potwierdza wzrost sztywności kompozytów w miarę zwiększania stopnia napełnienia.

Próbka referencyjna (czyste PLA) wykazuje charakterystyczne cechy materiału sprężysto-plastycznego, z wyraźną granicą plastyczności oraz dużą odpornością na pękanie. Dla próbki V10 również widoczna jest umowna granica sprężystości, natomiast w kompozytach o wyższej zawartości BT cecha ta stopniowo zanika. Wskazuje to na przejście materiału od zachowania sprężysto-plastycznego do kruchego, w którym zerwanie następuje bez wyraźnego odkształcenia plastycznego. Brak wyraźnej granicy plastyczności w próbkach o wysokiej zawartości BT wskazuje na to, że ulegają nagłemu zerwaniu, bez wcześniejszego odkształcenia plastycznego [276, 277].

Spadek wytrzymałości na rozciąganie może być spowodowany słabą adhezją pomiędzy napełniaczem, a osnową. Obecność niejednorodnych stref, w tym sporadycznych aglomeratów, może działać jako lokalne koncentratory naprężeń i punkty inicjacji pęknięć. W konsekwencji prowadzi to do szybszego rozprzestrzeniania się mikropęknięć i obniżenia odporności mechanicznej kompozytów [22,277].

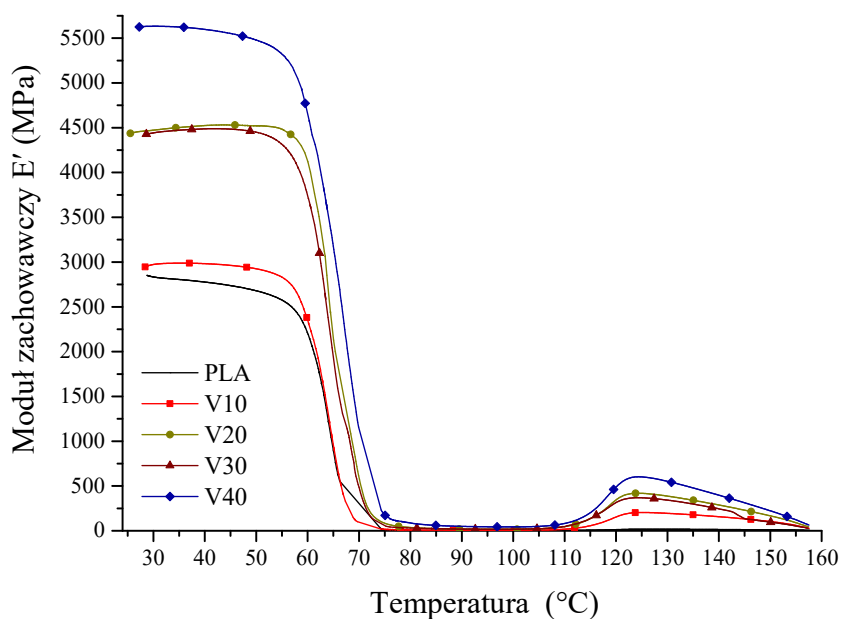
Tab. 12. Parametry mechaniczne dla PLA i kompozytów PLA/BT

Próbka	E (MPa)	σ_M (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_M (%)	ϵ_B (%)
PLA	3439±367	45,36±2,89	40,72±2,58	3,44±0,28	18,82±3,75
V10	3855±235	44,94±2,20	40,79±2,68	2,93±0,11	3,62±0,50
V20	5231±239	41,15±3,18	41,06±3,09	2,14±0,19	2,15±0,20
V30	5805±306	35,09±6,15	35,09±6,15	1,83±0,53	1,83±0,53
V40	7149±314	27,47±2,24	27,47±2,24	1,16±0,11	1,16±0,11

Ze wzrostem zawartości napelniacza i jednoczesnym zmniejszeniem udziału PLA w materiale, obserwuje się systematyczny spadek zarówno wytrzymałości na rozciąganie, jak i zdolności do odkształceń. Przejście od zachowania sprężysto-plastycznego do kruchego staje się wyraźne już przy zawartości BT $\geq 20\%$ obj. (kompozyt V20). Zmiany te można powiązać z ograniczoną adhezją międzyfazową oraz redukcją udziału osnowy, odpowiedzialnej za przenoszenie obciążeń. Pomimo zaobserwowanego obniżenia parametrów mechanicznych, uzyskane kompozyty zachowują ciągłość struktury i spełniają kryteria wytrzymałościowe niezbędne do dalszych modyfikacji funkcjonalnych, w tym w kierunku nadania im właściwości piezoelektrycznych [15].

Oceny wpływu napelniacza na sztywność kompozytów oraz ich zachowanie w zmiennych warunkach temperaturowych dokonano przeprowadzając dynamiczną analizę mechaniczną (DMA). Analiza parametrów takich jak moduł zachowawczy (E') i współczynnik stratności mechanicznej ($\tan \delta$) pozwala określić, czy materiał utrzymuje właściwości mechaniczne w szerszym zakresie temperatur. Ma to znaczenie zarówno dla przewidywanej stabilności mechanicznej w zastosowaniach implantacyjnych, jak i dla doboru parametrów procesu polaryzacji.

Przebieg zmian modułu zachowawczego przedstawiono na Rys. 34.

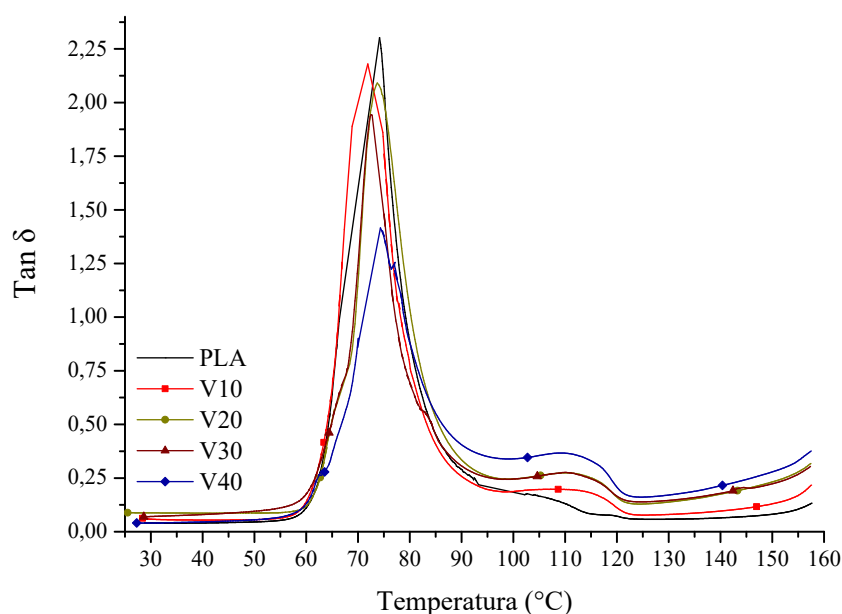


Rys. 34. Zależność modułu zachowawczego E' od temperatury dla kompozytów PLA/BT

Początkowo wysokie wartości E' wskazują na istotny wpływ obecności BT na sztywność kompozytów. Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, E' utrzymuje się na wyższym poziomie w całym analizowanym zakresie temperatur, co potwierdza wzmocnienie struktury materiału i skuteczne zespolenie fazy ceramicznej z osnową PLA.

Wzrost temperatury od 60 do 75°C skutkuje gwałtownym spadkiem modułu E' , charakterystycznym dla przejścia szklistego. Jednocześnie obserwuje się maksimum współczynnika stratności mechanicznej ($\tan \delta$), umożliwiające wyznaczenie temperatury zeszklenia (T_g).

Wartości T_g wyznaczone na podstawie maksimum $\tan \delta$ przedstawiono na Rys. 35 oraz zestawiono w Tab. 13.



Rys. 35. Współczynnik stratności ($\tan \delta$) w funkcji temperatury dla kompozytów PLA/BT

Tab. 13. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla kompozytów PLA/BT wyznaczone na podstawie analizy DMA

Próbka	Temperatura zeszklenia (T_g) (°C)
PLA	74,16
V10	71,89
V20	73,70
V30	72,62
V40	74,50

Uzyskane wartości T_g wskazują, że dodatek BT nie wpływa istotnie na kierunkowość zmian mobilności segmentów łańcucha w temperaturze przejścia szklistego. Wahania mieszczą się w granicach typowych dla kompozytów PLA i nie przekraczają kilku stopni.

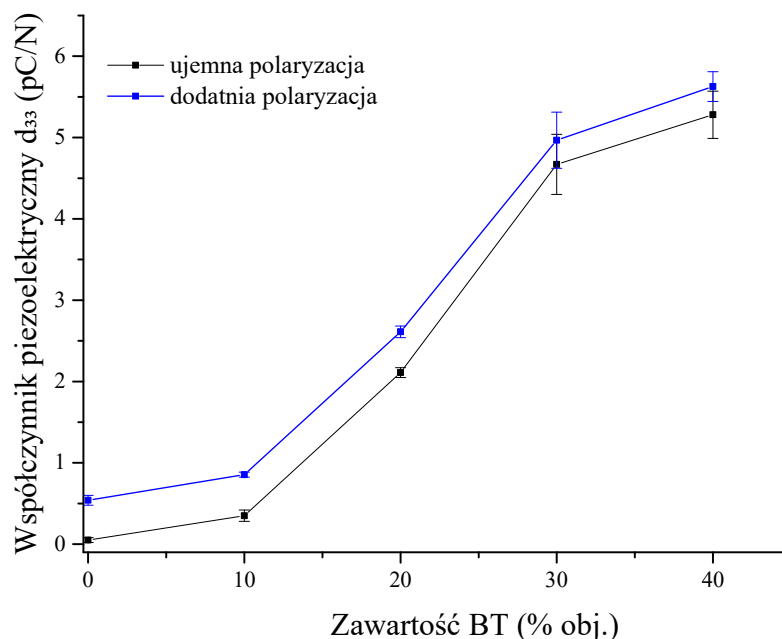
W zakresie temperatury od 110 do 160°C zaobserwowano ponowny wzrost E' , co związane jest z procesem zimnej krystalizacji osnowy PLA. Zjawisko to może pozytywnie wpływać na właściwości użytkowe gotowego wyrobu, zwiększając jego sztywność i stabilność w wyższych temperaturach. Wyniki DMA wskazują, że BT skutecznie zwiększa sztywność kompozytu bez zakłócania temperatury zeszklenia. Stabilność T_g sprzyja dalszym etapom przetwarzania, w tym procesowi polaryzacji, który wymaga kontroli mobilności segmentów polimeru.

5.3 Właściwości piezoelektryczne kompozytu PLA/BT

Badania właściwości piezoelektrycznych miały na celu ocenę skuteczności polaryzacji kompozytów PLA/BT o wysokim stopniu napełnienia oraz potwierdzenie uzyskania stabilnego i mierzalnego efektu piezoelektrycznego typu d_{33} . Sprawdzono, czy przy dużym udziale fazy ceramicznej możliwe jest uzyskanie trwałego efektu piezoelektrycznego w strukturze kompozytu, poddanego przetwórstwu dwuetapowemu (wyłaczanie dwuślimakowe oraz formowanie folii płaskiej), a następnie polaryzacji prowadzonej w ustalonych warunkach.

W celu kompleksowej charakterystyki przeanalizowano wpływ zawartości BT, czasu polaryzacji, siły nacisku oraz czasu po spolaryzowaniu na właściwości piezoelektryczne. Szczególną uwagę poświęcono określeniu, czy zastosowane parametry przetwórstwa i polaryzacji pozwalają na osiągnięcie powtarzalnych i funkcjonalnych wartości współczynnika piezoelektrycznego.

W pierwszym etapie przeprowadzono pomiary quasi-statyczne współczynnika piezoelektrycznego d_{33} dla różnych czasów polaryzacji. Analizę graficzną ograniczono do próbek spolaryzowanych przez 20 godzin, dla których efekt był najwyraźniejszy (Rys. 36). Wartości d_{33} uzyskane dla różnych czasów polaryzacji i zawartości BT zestawiono w Tab. 14.



Rys. 36. Wartości współczynnika d_{33} dla próbek PLA/BT polaryzowanych przez 20 h w zależności od zawartości BT (obie biegunowości)

Tab. 14. Wartości współczynnika d_{33} (pC/N) dla próbek PLA/BT w zależności od zawartości BT i czasu polaryzacji (dla obu biegunowości)

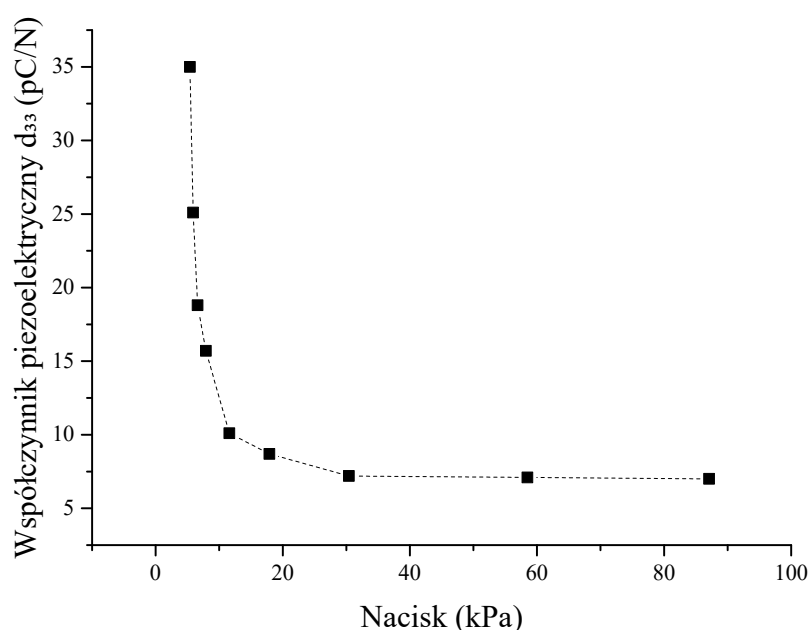
Próbka	Biegunowość	Czas polaryzacji, h			
		20	1	0,75	0,25
V40	dodatnia	5,28±0,29	4,82±0,39	-	-
	ujemna	5,14±0,18	4,60±0,17	-	-
V30	dodatnia	4,67±0,37	3,39±0,26	2,95±0,06	1,25±0,14
	ujemna	4,49±0,34	3,30±0,24	2,95±0,06	1,28±0,11
V20	dodatnia	2,11±0,06	2,08±0,22	1,36±0,32	0,57±0,02
	ujemna	2,17±0,07	2,51±0,34	1,43±0,33	0,55±0,05
V10	dodatnia	0,35±0,07	0,33±0,02	0,81±0,13	0,15±0,06
	ujemna	0,44±0,03	0,38±0,02	0,75±0,08	0,13±0,05
0	dodatnia	0,05±0,03	0,08±0,03	0,38±0,08	0,04±0,02
	ujemna	0,13±0,06	0,22±0,06	0,29±0,06	0,07±0,02

Wraz ze wzrostem zawartości BT w kompozycie obserwuje się wzrost wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} . Dla czystego PLA efekt był praktycznie nieobecny (poniżej 0,2 pC/N), natomiast dla kompozytów zawierających 40% obj. BT uzyskano wartości przekraczające 5 pC/N. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi dla kompozytów PLA/BT i mieszczą się w zakresie charakterystycznym dla naturalnej tkanki kostnej (od 5 do 7 pC/N), co sugeruje potencjał aplikacyjny w inżynierii biomateriałów [15,137]. Trend wzrostu d_{33} wyraźny i powtarzalny, niezależnie od biegunowości wartości uzyskane dla obu kierunków polaryzacji (dodatniej i ujemnej) mieściły się w granicach niepewności pomiarowej. Brak istotnych różnic między biegunowościami wskazuje na skuteczne i równomierne spolaryzowanie całej objętości próbki, co potwierdza skuteczność zastosowanego procesu wytwarzania i procedury polaryzacji.

Efekt piezoelektryczny był obserwowalny nawet przy napełnieniu 10% obj. BT, jednak dopiero przy udziale 30 oraz 40% obj. osiągnięto wartości uznawane za mające znaczenie praktyczne. Warianty zawierające 40% obj. BT, spolaryzowane przez 20 godzin, charakteryzowały się najwyższymi wartościami współczynnika d_{33} spośród wszystkich analizowanych układów. Wyniki te wskazują, że uzyskanie wyraźnego i stabilnego efektu piezoelektrycznego wymaga zarówno odpowiednio wysokiego udziału fazy ceramicznej, jak i zoptymalizowanego czasu polaryzacji, zapewniającego pełne uporządkowanie domen w całej objętości.

W kolejnym etapie badań skoncentrowano się na analizie wpływu statycznego nacisku na wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} , w celu oceny czułości

materiału na bodźce mechaniczne oraz charakterystyki jego odpowiedzi w funkcji obciążenia. Pomiary przeprowadzono metodą quasi-statyczną, rejestrując napięcie generowane w odpowiedzi na stopniowo zwiększany nacisk wywierany prostopadle do powierzchni próbki. Do analizy wybrano kompozyt PLA/BT o najwyższej zawartości napelnacza (40% obj.), polaryzowany przez 20 godzin, który we wcześniejszych badaniach wykazał najwyższą odpowiedź piezoelektryczną. Wyniki przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37. Wpływ przyłożonego nacisku na wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} dla kompozytu PLA/BT (40% obj.) spolaryzowanego przez 20 godzin.

W zakresie nacisków poniżej 10 kPa, współczynnik d_{33} osiągał wartości przekraczające 30 pC/N. Wraz ze wzrostem obciążenia efekt piezoelektryczny systematycznie malał, a przy naciskach powyżej 40 kPa stabilizował się na poziomie około 7 pC/N. Oznacza to, że kompozyt generuje silny sygnał piezoelektryczny w odpowiedzi na słabe bodźce mechaniczne, natomiast w warunkach wyższych obciążeń jego odpowiedź ulega wyraźnemu osłabieniu i stabilizacji. Taki przebieg charakterystyki d_{33} wskazuje na wysoką czułość badanego materiału w dolnym zakresie nacisku oraz obecność plateau odpowiedzi piezoelektrycznej, korzystnego z punktu widzenia zastosowań biomedycznych, gdzie materiał nie powinien generować nadmiernych impulsów przy gwałtowniejszym ruchu.

Zakres zastosowanych nacisków odpowiada wartościom typowo występującym w strukturach beleczkowatych i podchrzęstnych (od 2 do 20 kPa) u zwierząt i ludzi, co dodatkowo potwierdza zasadność wyboru takiego modelu do badań funkcjonalnych [3]. Zaobserwowane nasilenie efektu piezoelektrycznego w dolnym zakresie obciążeń oraz jego stabilizacja przy wyższych wartościach mieści się w schemacie charakterystycznym dla materiałów stosowanych w inżynierii tkankowej. Stabilizacja odpowiedzi przy większych siłach ma istotne znaczenie dla utrzymania biofunkcjonalności materiału w dłuższym czasie eksploatacji [6,15,26].

W celu oceny trwałości właściwości piezoelektrycznych przeanalizowano zmiany współczynnika d_{33} w czasie dla kompozytów zawierających 40% obj. BT, polaryzowanych przez 1 h oraz 20 h. Pomiarów przeprowadzono po 7 oraz 30 dniach od zakończenia polaryzacji. Wyniki zestawiono w Tab. 15.

Tab. 15. Zmiany współczynnika d_{33} w czasie dla próbek zawierających 40% obj. BT, polaryzowanych przez 1 h oraz 20 h

Czas od polaryzacji, dni	Czas polaryzacji, h	
	1	20
Współczynnik piezoelektryczny d_{33} (pC/N)		
7	4,82±0,39	5,28±0,29
30	4,36±0,09	4,84±0,24
Spadek procentowy, %	9,5	8,3

We wszystkich przypadkach wraz z upływem czasu zaobserwowano spadek wartości d_{33} . Dla próbki polaryzowanej przez 1 godzinę spadek wyniósł 9,5%, natomiast dla próbki spolaryzowanej przez 20 godzin, około 8,3%. Tego typu zjawisko jest typowe dla materiałów ferroelektrycznych i wynika z częściowej relaksacji ułożenia domen oraz postępującej depolaryzacji [26,89].

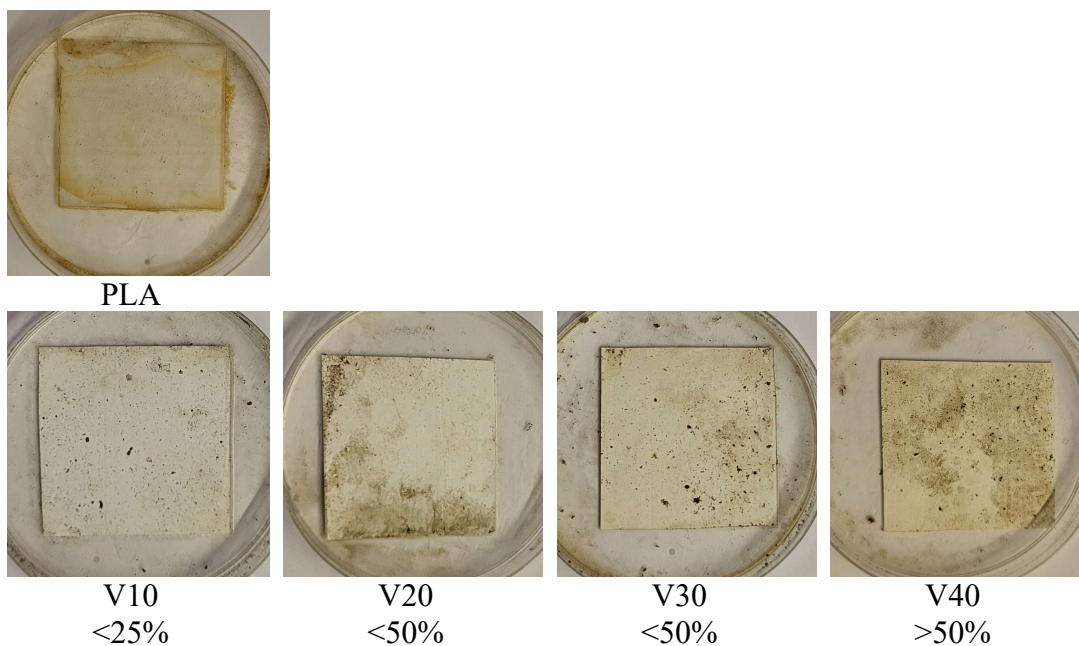
Pomimo obserwowanego spadku, wartości d_{33} zmierzone po 30 dniach (odpowiednio 4,36 i 4,84 pC/N) nadal mieściły się w zakresie uznawanym za praktycznie znaczący. Dodatkowo, próbka spolaryzowana przez 20 godzin wykazywała nie tylko wyższy początkowy poziom d_{33} , ale również lepszą stabilność właściwości w czasie, co podkreśla znaczenie parametrów procesu polaryzacji dla trwałości efektu piezoelektrycznego [15,17].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kompozyty PLA/BT wykazywały stabilny i powtarzalny efekt piezoelektryczny typu d_{33} , którego intensywność wzrastała wraz z zawartością BT i czasem polaryzacji.

Najwyższe wartości (powyżej 30 pC/N) uzyskano przy niskich naciskach dla próbek zawierających 40% obj. BT, spolaryzowanych przez 20 godzin. Po 30 dniach efekt utrzymywał się w zakresie istotnym praktycznie, a jego spadek nie przekraczał 10%. Wyniki te potwierdzają, że przyjęta metoda przetwórstwa i parametry polaryzacji umożliwiają uzyskanie trwałego efektu piezoelektrycznego w kompozytach PLA/BT otrzymywanych metodą wytłaczania.

5.4 Ocena podatności kompozytu PLA/BT na działanie mikroorganizmów

Celem analizy wykonanej zgodnie z normą PN-EN ISO 846 była ocena czy zawartość napelniacza ceramicznego wpływa na intensywność kolonizacji powierzchni oraz może inicjować powierzchniowe procesy degradacyjne. Porównanie próbek o różnym stopniu napełnienia umożliwiło określenie zmian w aktywności biologicznej względem czystego PLA. Przykładowe zdjęcia próbek po zakończonym okresie inkubacji przedstawiono na Rys. 38.



Rys. 38. Przykładowe zdjęcia próbek PLA/BT po 28 dniach inkubacji w warunkach PN-EN ISO 846

W próbkach z niską zawartością napelniacza (V10) powierzchnia pozostała w dużej mierze nieskolonizowana, z jedynie punktowo obserwowanymi koloniami mikroorganizmów. Pokrycie nie przekraczało 25% powierzchni badanej, co może świadczyć o ograniczonej dostępności czynników sprzyjających kolonizacji biologicznej. W przypadku próbek V20 i V30 zaobserwowano wyraźny wzrost intensywności porostania, powierzchnie były pokryte grzybnią w ponad 25%, lokalnie sięgając 50%.

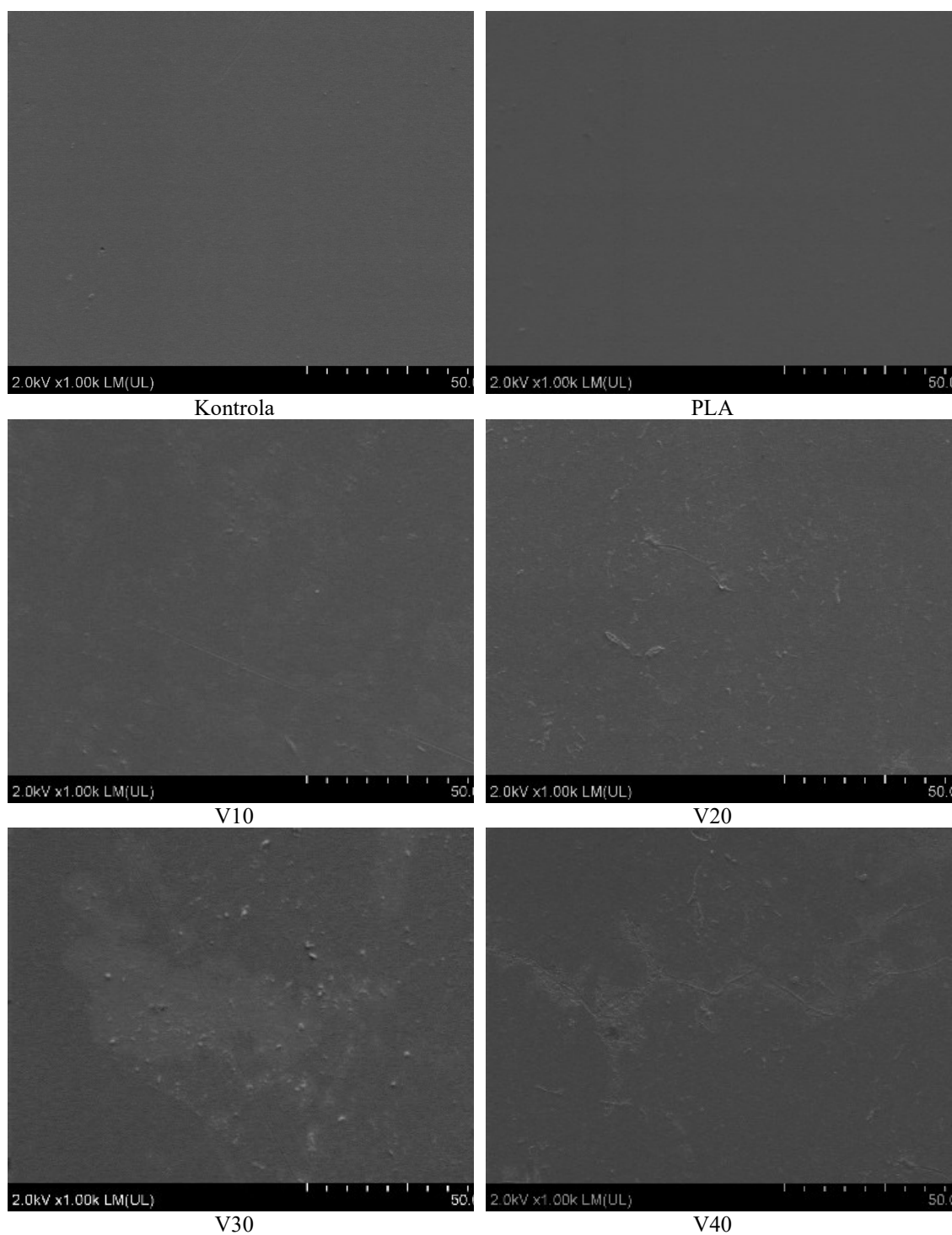
Niejednorodny charakter pokrycia powierzchni próbek może odzwierciedlać lokalne różnice w strukturze materiału.

Największe zmiany zaobserwowano dla próbki V40, gdzie pokrycie grzybnia przekraczało 50% powierzchni badanej. Wyraźna korelacja między zawartością BT a intensywnością porostu sugeruje, że wysoki udział napelnacza sprzyja rozwojowi mikroorganizmów. Prawdopodobnie związane jest to z modyfikacją właściwości powierzchniowych, takich jak topografia czy zwilżalność. Obecność BT mimo jego nieorganicznego i nieodżywczego charakteru, nie ogranicza rozwoju mikroorganizmów. Ponadto, w większych stężeniach może tworzyć warunki sprzyjające kolonizacji, co znajduje potwierdzenie w literaturze [278].

W celu pogłębienia oceny podatności kompozytów na działanie mikroorganizmów, przeprowadzono analizę powierzchni próbek po zakończonej ekspozycji biologicznej z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (SEM). Choć ocena wizualna umożliwia ogólną identyfikację porostu i makroskopowych zmian, to jedynie badania w skali mikrometrycznej pozwalają na wykrycie subtelnych modyfikacji topografii, takich jak powstawanie biofilmu, mikropęknięcia czy lokalnych uszkodzeń powierzchni.

Badano strukturę powierzchni oraz obecność śladów kolonizacji i degradacji. Powierzchnie kontrolne (kontrola, PLA) były gładkie i jednorodne, bez oznak mikrostruktur czy pozostałości biologicznych, co potwierdza niską podatność na inicjację procesów biologicznych.

Obrazy SEM powierzchni kompozytów PLA/BT po ekspozycji biologicznej przedstawiono na Rys. 39.



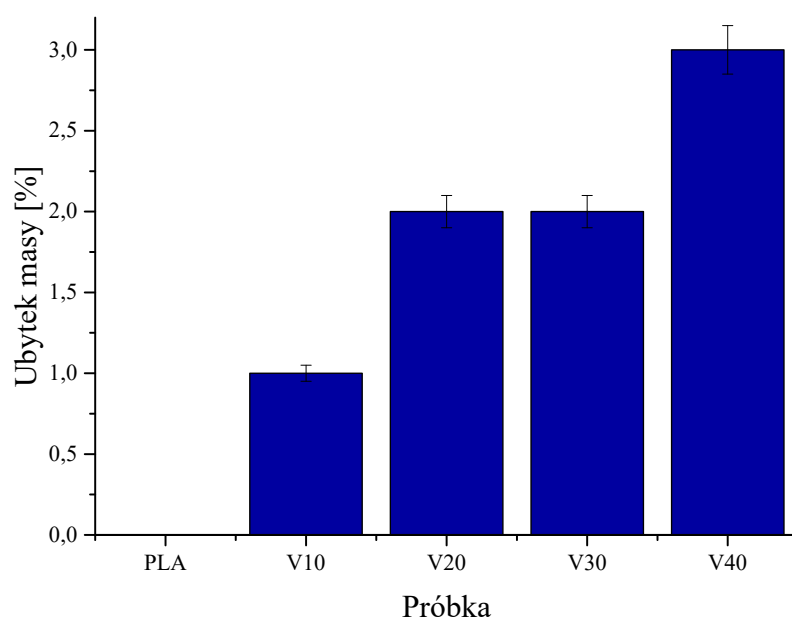
Rys. 39. Obrazy SEM powierzchni próbki kontrolnej, PLA oraz kompozytów PLA/BT (V10–V40) po 28 dniach inkubacji w warunkach PN-EN ISO 846

W próbce V10 widoczne były drobne nieregularności i lekkie zmatowienie, mogące świadczyć o początkowym oddziaływaniu mikroorganizmów. W próbkach V20 i V30 zaobserwowano mikropory oraz niewielkie ubytki powierzchni. Powierzchnia stawała się coraz mniej jednorodna, co może wskazywać na lokalne różnice podatności na degradację.

Najbardziej zaawansowane zmiany wystąpiły w próbce V40, obejmowały mikropęknięcia, ubytki materiału szczególnie widoczne w miejscach adhezji strzępek grzybni, która została wypłukana przed badaniem. Obserwacje wskazują na wyraźne zmiany powierzchni świadczące o nasilonej interakcji ze środowiskiem mikrobiologicznym oraz możliwą inicjację degradacji warstwy wierzchniej.

Badania SEM potwierdziły, że wyższa zawartość BT wiąże się ze wzrostem intensywności zmian powierzchniowych świadczących o aktywności mikroorganizmów. W szczególności w próbce V40 obserwowano obecność mikropęknięć, ubytków ułożonych w sposób przypominający kształt strzępek grzybni. Choć nie stwierdzono objawów zaawansowanej degradacji, wyniki wskazują na rosnącą podatność materiału na powierzchniowe procesy degradacyjne wraz ze wzrostem udziału napelniacza. Obserwacje te są spójne z oceną wizualną.

Przeprowadzone analizy jakościowe uzupełniono metodą pomiarową o charakterze ilościowym. Jedną z podstawowych w tym kontekście technik jest ocena ubytku masy, która pozwala na obiektywną ocenę postępu degradacji, zarówno w warstwach powierzchniowych, jak i wewnętrznych. Wykonano pomiar ubytku masy próbek przed i po ekspozycji zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN ISO 846 oraz wyrażono procentowo względem wartości początkowej. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie (Rys. 40).



Rys. 40. Zmiana masy próbek PLA/BT po 28 dniach inkubacji w warunkach grzybowych (PN-EN ISO 846)

Wyniki pomiarów ubytku masy wskazują na stopniowy wzrost podatności materiałów z dodatkiem BT na oddziaływanie środowiska biologicznego. Dla czystego PLA nie odnotowano żadnych zmian masy, natomiast w kompozytach zawierających napelniaz ceramiczny obserwowano wyraźną tendencję rosnącą. Próbką V10 wykazała minimalny ubytek masy, poniżej 1%, natomiast największy ubytek masy odnotowano dla próbki V40 i wynosił on 2,7%.

Zależność ta jest spójna z wynikami oceny wizualnej i analizą mikroskopową SEM. Próbki o wyższej zawartości napelniaza wykazywały zarówno intensywniejsze porastanie mikroorganizmami, jak i bardziej zaawansowane zmiany powierzchniowe. Uzyskane wyniki mogą sugerować, że obecność napelniaza wpływa na przebieg powierzchniowych procesów degradacyjnych, modyfikując interakcję materiału ze środowiskiem biologicznym.

Choć obecność BT w kompozytach PLA wpłynęła na zwiększenie podatności materiału na kolonizację mikroorganizmami oraz inicjację lokalnych zmian powierzchniowych, uzyskane efekty pozostają umiarkowane z punktu widzenia skuteczności degradacyjnej. Obserwowana zależność sugeruje, że napelniaz może wspomagać procesy biologiczne, jednak w ograniczonym zakresie.

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły na osiągnięcie założonych celów. Wykazano, że zastosowana metoda wytłaczania dwuślimakowego pozwala na otrzymanie kompozytu PLA/BT z jednorodnym rozkładem napelniaza. Potwierdzono również, że wytworzone folie płaskie, poddane polaryzacji zgodnie z przyjętą procedurą, wykazują efekt piezoelektryczny d_{33} , którego wartość rośnie wraz ze wzrostem zawartości napelniaza i pozostaje stabilna w czasie. Badania podatności kompozytu na biodegradację wykazały zwiększoną podatność materiału na kolonizację powierzchni przez mikroorganizmy w obecności BT, przy czym zaobserwowany efekt był umiarkowany.

6. BADANIA ZASADNICZE

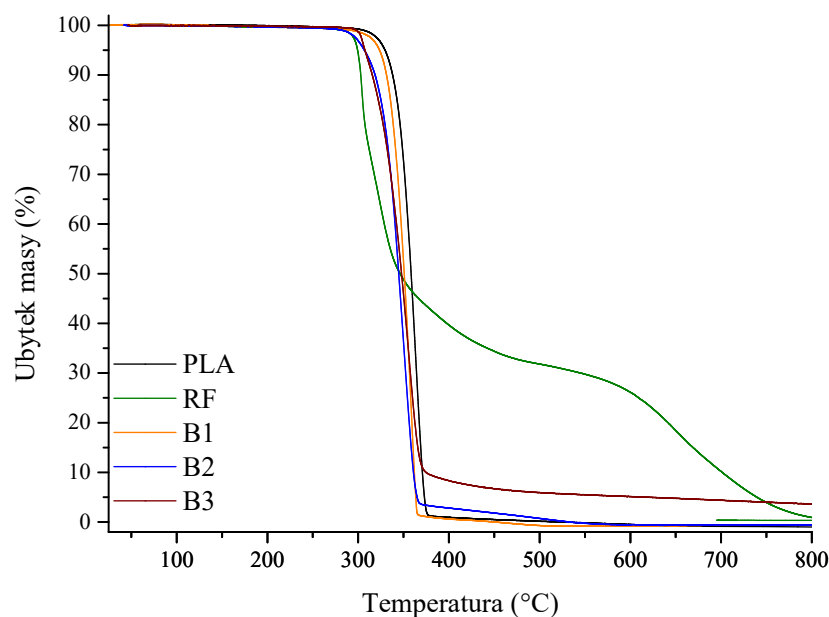
Celem pierwszego etapu badań zasadniczych była ocena wpływu ryboflawiny na strukturę i właściwości materiału PLA, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości uzyskania odpowiedzi napięciowej przy skręcaniu (d_{14}) oraz zwiększenia podatności materiału na kolonizację mikrobiologiczną.

W drugim etapie analizie poddano kompozyty PLA/BT modyfikowane RF, w których sprawdzono, czy dodatek RF wpływa na przebieg procesów degradacyjnych w warunkach normatywnych, przy zachowaniu stabilności efektu piezoelektrycznego d_{33} . Weryfikowano również wpływ modyfikacji na rozkład napęniacza oraz trwałość efektów aktywacji uzyskanych metodą polaryzacji.

Zastosowanie RF jako dodatku do PLA oraz kompozytów PLA/BT, otrzymywanych metodą wytłaczania, stanowi rozwiązanie innowacyjne, dotychczas nieopisywane w literaturze. Po raz pierwszy sprawdzono wpływ RF na generowanie napięcia w foliach PLA/RF (d_{14}) oraz w kompozytach PLA/BT/RF (d_{33}), równocześnie analizując jej oddziaływanie na procesy biodegradacji w warunkach symulujących środowisko biologiczne. Takie zestawienie, ocena właściwości piezoelektrycznych i biodegradowalności w materiałach, nie było przedmiotem wcześniejszych badań, co podkreśla oryginalny charakter uzyskanych wyników.

6.1 Charakterystyka folii PLA modyfikowanej ryboflawiną

W celu oceny możliwości zastosowania RF jako dodatku do PLA w warunkach przetwórstwa termoplastycznego, przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TGA). Badanie miało na celu sprawdzenie, czy związek ten zachowuje stabilność termiczną w zakresie temperatur typowych dla przetwórstwa PLA oraz czy nie ulegnie rozkładowi w warunkach procesu przetwórstwa. W dalszej części analizowano wpływ RF na przebieg rozkładu termicznego układów PLA/RF. Na podstawie krzywych TG (Rys. 41) i DTG (Rys. 42) wyznaczono temperatury charakterystyczne: T_{pocz} (początek rozkładu), T_{max} (maksimum szybkości rozkładu), T_{kon} (koniec rozkładu), $T_{5\%}$ (temperatura odpowiadająca 5% ubytkowi masy) oraz pozostałość po rozkładzie w 600°C (M_p).



Rys. 41. Krzywe TG dla PLA, RF oraz PLA/RF

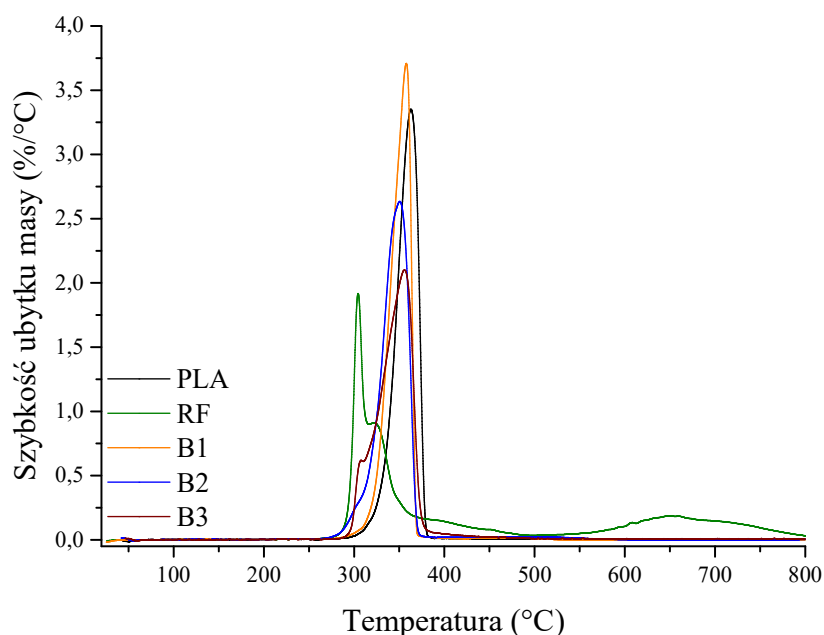
Analiza wykazała, że RF ulega całkowitemu rozkładowi w badanym zakresie temperatur od 20 do 800°C w dwóch etapach [279]. Pierwszy z nich przebiega w przedziale od 272 do 379°C. Choć zakres ten częściowo pokrywa się z rozkładem PLA, istotne jest, że RF pozostaje stabilna w temperaturze przetwórstwa PLA (około 180°C). Dane te potwierdzają, że może być stosowana jako dodatek w procesie wytłaczania, bez ryzyka przedwczesnego rozkładu.

Ze względu na nakładające się zakresy temperatur rozkładu RF i PLA, nie było możliwe ilościowe oznaczenie zawartości RF w wytworzonych materiałach na podstawie pozostałości po analizie TG, ponieważ obie substancje ulegają degradacji w podobnym przedziale temperaturowym [262]. W PLA oraz próbkach o niskiej zawartości RF (B1, B2), nie zaobserwowano pozostałości po rozkładzie, co potwierdza całkowitą degradację organicznych składników. W przypadku próbki B3, zawierającej 20% RF, odnotowano pozostałość na poziomie 4,77%, co może wskazywać na obecność pozostałości nierozłożonych produktów RF w końcowym etapie analizy. Dane podsumowano w Tab. 16, zawierającej temperatury charakterystyczne rozkładu oraz końcowe wartości pozostałości po rozkładzie.

Tab. 16. Temperatury charakterystyczne rozkładu termicznego (TG) oraz masa pozostałości dla układów PLA/RF

Próbka	T_{pocz} (°C)	T_{max} (°C)	T_{kon} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	M_p (%)
PLA	306,10	365,58	383,66	338,19	0,68
RF	271,89	304,36	383,03	304,36	0,34
B1	261,69	357,83	378,53	323,57	0,00
B2	250,76	350,54	382,74	306,89	0,00
B3	266,73	355,87	386,94	307,45	4,77

Porównanie danych przedstawionych w Tab. 16 wskazuje, że wprowadzenie RF obniża T_{pocz} - dla próbek z RF była wyraźnie niższa niż dla czystego PLA. Podobną tendencję zaobserwowano dla $T_{5\%}$, co wskazuje na wcześniejsze rozpoczęcie procesu degradacji w układów zawierających RF. T_{max} dla próbek z RF były nieznacznie niższe niż dla PLA, T_{kon} była zbliżona dla wszystkich badanych próbek, co sugeruje podobny mechanizm całkowitej degradacji. Zmiany T_{max} oraz szybkość reakcji rozkładu w funkcji temperatury przedstawiono na krzywych DTG (Rys. 42).

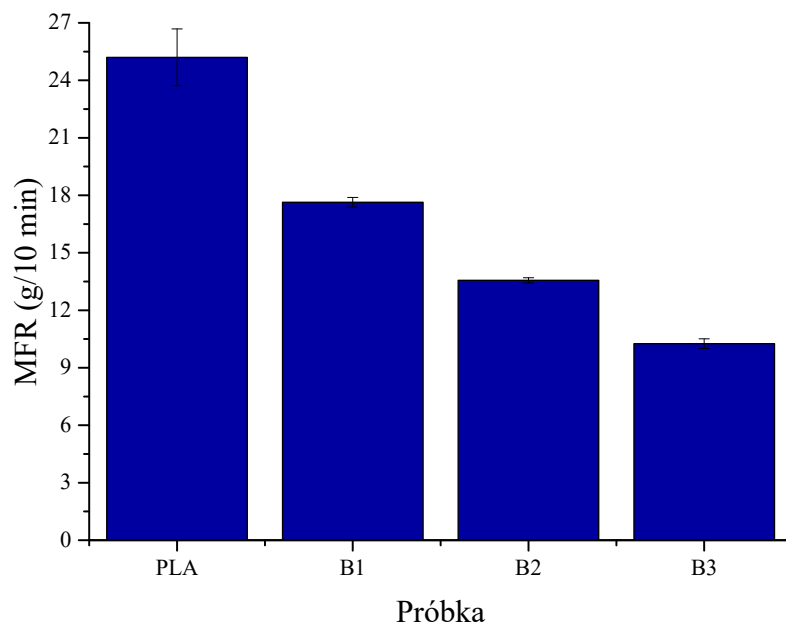


Rys. 42. Krzywe DTG dla PLA, RF oraz PLA/RF

Na podstawie przebiegu krzywych stwierdzono, że RF prowadzi do obniżenia T_{max} oraz poszerzenia głównego pik. Dla czystej RF zarejestrowano wyraźny drugi etap rozkładu powyżej 600°C, natomiast w układach PLA/RF obecność tego sygnału jest ograniczona lub niewidoczna, co może wynikać z mniejszej zawartości RF.

Zmieniony profil degradacji nie wpływa jednak na ogólną stabilność termiczną, która pozostaje wystarczająca dla dalszego przetwórstwa.

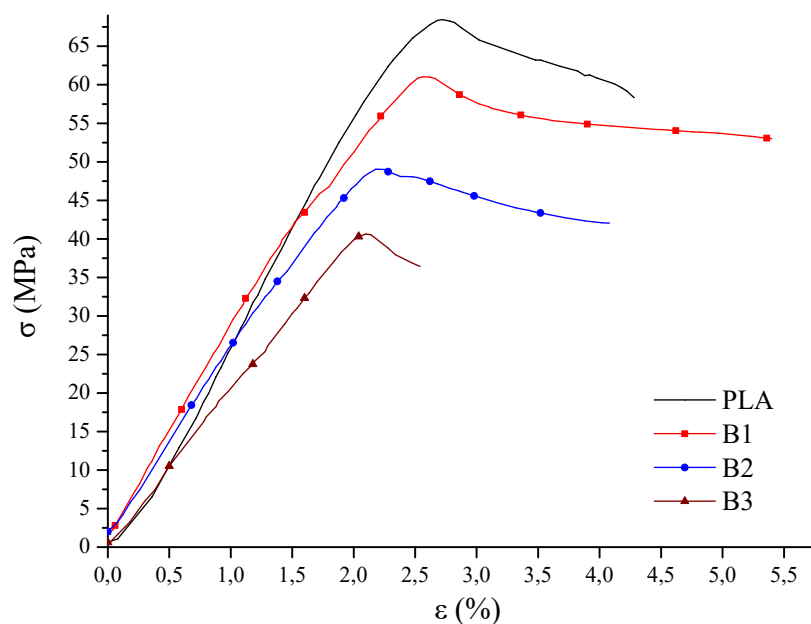
Badanie wskaźnika szybkości płynięcia masy (MFR) wykonano w celu oceny wpływu RF na właściwości reologiczne PLA oraz jego przydatność do dalszego przetwarzania metodami wytłaczania i formowania termicznego. Wyniki przedstawiono na Rys. 43.



Rys. 43. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla PLA i próbek PLA modyfikowanych RF

Wprowadzenie RF do osnowy PLA powodowało obniżenie wartości MFR w stosunku do próbki referencyjnej. Spadek był widoczny już przy najmniejszej zawartości dodatku i zwiększał się wraz z jego udziałem, co wskazuje na wyraźny wpływ modyfikatora na charakter przepływu w warunkach badania. Najwyższą wartość uzyskano dla PLA (25,2 g/10 min) natomiast najniższą dla próbki B3 (10,3 g/10 min).

Próbki PLA oraz PLA modyfikowanego RF (B1–B3) poddano statycznej próbie rozciągania, a uzyskane wartości parametrów mechanicznych przedstawiono na Rys. 44 oraz w Tab. 17.



Rys. 44. Krzywe naprężenie–odkształcenie (σ – ϵ) dla PLA oraz PLA/RF

Wprowadzenie RF do PLA skutkowało systematycznym obniżaniem wartości naprężenia maksymalnego (σ_M) oraz naprężenia przy zerwaniu (σ_B). Dla czystego PLA wynosiły one odpowiednio 68,17 MPa i 61,41 MPa, a przy najwyższym udziale RF (B3) spadły do 40,37 MPa i 35,18 MPa. Wzrost zawartości RF powodował stopniowe obniżanie obu parametrów, z największym spadkiem w próbkach o najwyższym stężeniu dodatku.

Wartości modułu Younga (E) wzrosły z 1849 MPa dla PLA do 3439 MPa w próbce B1, co wskazuje na usztywnienie materiału przy niskiej zawartości RF. W próbkach B2 i B3 wartości E były niższe (od 3144 do 3230 MPa), choć nadal wyższe niż dla czystego PLA, co sugeruje ograniczoną poprawę sztywności w porównaniu do próbki B1.

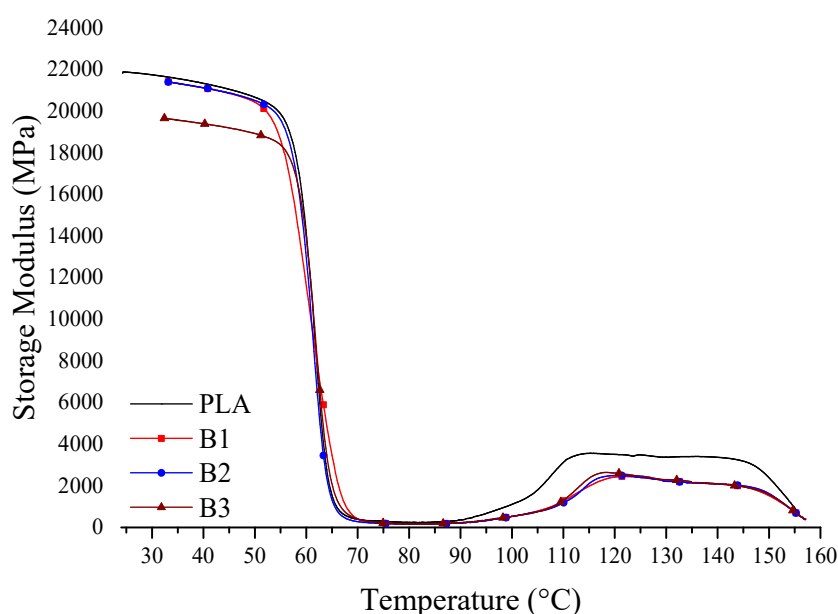
Wydłużenie przy maksymalnej sile (ϵ_M) utrzymywało się na zbliżonym poziomie we wszystkich próbkach, mieszcząc się w zakresie od 2,43 do 2,92%. W przypadku wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_B) odnotowano wzrost z 3,92% (PLA) do 5,18% w próbce B1, a następnie stopniowy spadek wartości wraz ze wzrostem zawartości RF, do 3,97% dla B3, czyli poniżej wartości dla czystego PLA.

Tab. 17. Parametry mechaniczne dla PLA oraz PLA/RF

Sample	E (MPa)	σ_M (MPa)	σ_B (MPa)	ε_M (%)	ε_B (%)
PLA	1849±72	68,17±8,63	61,41±8,25	2,79±0,05	3,92±0,28
B1	3439±367	62,95±2,22	55,77±3,64	2,92±0,44	5,18±0,52
B2	3144±283	45,74±6,12	39,06±5,10	2,43±0,15	4,46±0,27
B3	3230±177	40,37±2,39	35,18±3,31	2,52±0,30	3,97±1,66

Otrzymane wyniki wskazują, że RF obniża parametry wytrzymałościowe, przy zachowaniu podobnego poziomu odkształcalności do momentu maksymalnego obciążenia. Wzrost ε_B przy niskiej zawartości dodatku wskazuje na efekt plastyfikacji, natomiast przy wysokiej zawartości RF wydłużenie przy zerwaniu spada poniżej wartości dla PLA, co świadczy o nadaniu materiałowi cech kruchych.

Przebieg zmian modułu zachowawczego w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 45.



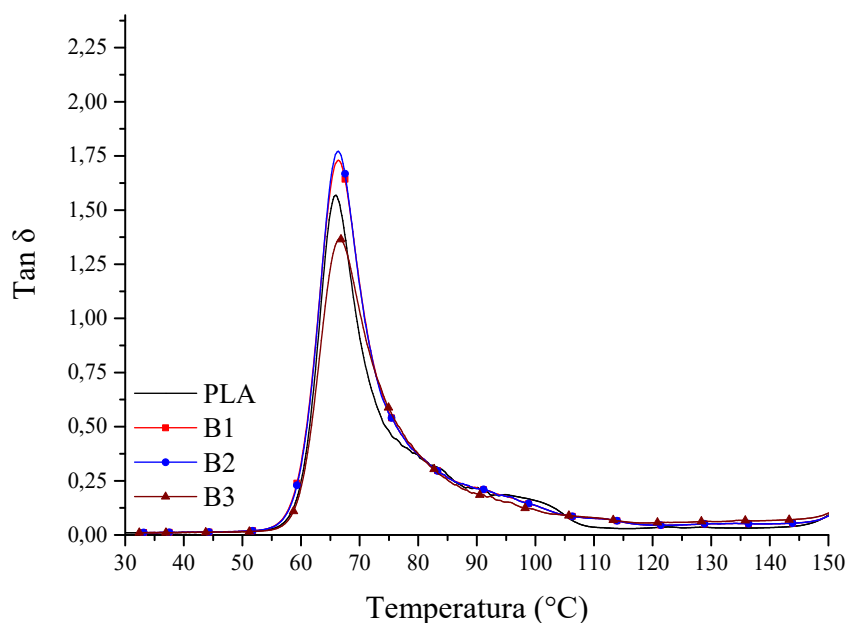
Rys. 45. Zależność modułu zachowawczego E' od temperatury dla PLA oraz PLA/RF

W stanie szklistym wszystkie próbki wykazują wysokie wartości modułu zachowawczego E' i zbliżony przebieg krzywych. W próbkach z RF E' jest nieznacznie niższy niż w PLA, co najwyraźniej uwidacznia się w próbce B3. Spadek E' następuje w tym samym przedziale temperatur (od około 60 do 70°C) dla wszystkich próbek. W zakresie od 100 do 125°C obserwuje się ponowny wzrost E' , związany

z rekrytalizacją podczas nagrzewania, a jego wartości są największe dla PLA, natomiast w próbkach B1–B3 efekt ten utrzymuje się, lecz jest mniej intensywny. Powyżej temperatur od około 140 do 155°C wartości E' ponownie maleją, co odpowiada wejściu materiału w zakres temperatury topnienia.

Wartości T_g wyznaczone na podstawie maksimum $\tan \delta$ przedstawiono na Rys. 46 oraz zestawiono w Tab. 18.

Temperatury zeszklenia, wyznaczono z maksimów $\tan \delta$, a różnice w ich wartościach mieszczą się w granicach około 1°C i nie wskazują na systematyczne przesunięcie T_g po wprowadzeniu RF. Maksimum $\tan \delta$ jest najwyższe dla B1, nieco niższe dla B2/B3 i najniższe dla PLA, a po maksimum następuje szybki spadek do niskich wartości w zakresie od 90 do 110°C. Oznacza to większe tłumienie w pobliżu T_g przy niewielkiej zawartości RF, które słabnie wraz ze wzrostem dodatku.



Rys. 46. Współczynnik stratności ($\tan \delta$) w funkcji temperatury dla PLA oraz PLA/RF

Tab. 18. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla PLA oraz PLA/RF wyznaczone na podstawie analizy DMA

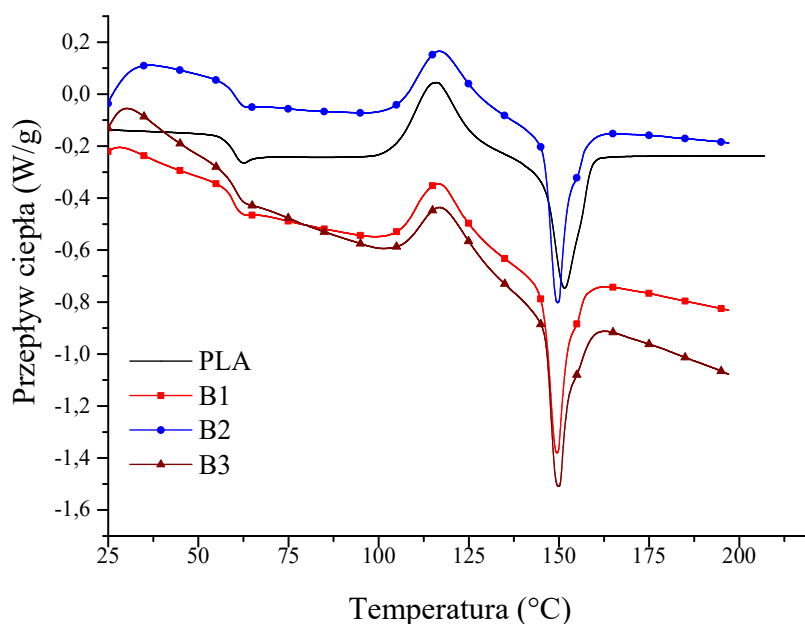
Próbka	Temperatura zeszklenia (T_g) (°C)
PLA	65,64
B1	66,79
B2	66,02
B3	66,31

Podsumowując, wprowadzenie RF nie wpływa istotnie na położenie T_g . W stanie szklistym E' próbek z RF jest nieco niższy niż w materiale referencyjnym, a efekt wtórnego usztywnienia w obszarze rekrytalizacji ma mniejszą amplitudę niż w PLA. Zwiększona wysokość maksimum $\tan \delta$ dla B1 jest zgodna z wynikami rozciągania (wzrost ε_B przy małej zawartości RF), natomiast przy wyższych zawartościach dodatku efekt ten zanika.

6.2 Stabilność termiczna PLA z ryboflawiną

Analiza DSC posłużyła do określenia, w jaki sposób dodatki organiczne wpływają na stabilność termiczną materiałów na bazie PLA. W celu zapewnienia porównywalności wyników, wartości entalpii topnienia i krystalizacji przeliczono względem masy PLA, a stopień krystaliczności wyliczono względem wartości referencyjnej $\Delta H^\circ = 93 \text{ J/g}$, odpowiadającej entalpii topnienia w pełni skrytalizowanego PLA.

Przebieg przemian termicznych zarejestrowanych w trakcie pomiaru przedstawiono na Rys. 47. Widoczne są na nim charakterystyczne przejścia termiczne dla PLA oraz modyfikowanych kompozytów, w tym efekt krystalizacji wtórnej i topnienia.



Rys. 47. Krzywe DSC dla PLA i kompozytów

Dla wszystkich analizowanych próbek odnotowano zbliżone wartości entalpii topnienia (ΔH_m), mieszczące się w zakresie od 26,4 do 27,6 J/g. W przypadku próbek PLA modyfikowanego RF (B1–B3) widoczna była niewielka tendencja wzrostowa

wartości ΔH_m wraz ze zwiększeniem zawartości dodatku. Wartości entalpii krystalizacji wtórnej ΔH_{cc} dla tych samych próbek nie wykazywały istotnych zmian, pozostając na porównywalnym poziomie od 24,7 do 27,1 J/g, niezależnie od zawartości RF.

Obliczony stopień krystaliczności χ_c kompozytów PLA/RF nie różnił się istotnie od wartości uzyskanych dla materiału referencyjnego PLA i pozostawał w zakresie od 28,3 do 29,7%. Najwyższą wartość odnotowano dla próbki B3, jednak nie odbiega ona znacznie od wartości dla czystego PLA.

Stopień krystalizacji pierwotnej (χ_p), tj. stopień krystaliczności powstałej podczas chłodzenia po przetwórstwie, przyjmował bardzo niskie wartości w zakresie od 0,2 do 2,3%, co wskazuje, że RF nie wpływa na krystalizację pierwotną PLA.

Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu dodatku RF na wartości temperatur przejść fazowych (T_g , T_{cc} , T_m), które pozostały stabilne w całym zestawie próbek.

Wartości temperatur przejść fazowych oraz obliczony stopień krystaliczności dla PLA i badanych kompozytów zestawiono w Tab. 19.

Tab. 19. Temperatuty charakterystyczne i stopień krystaliczności PLA/RF

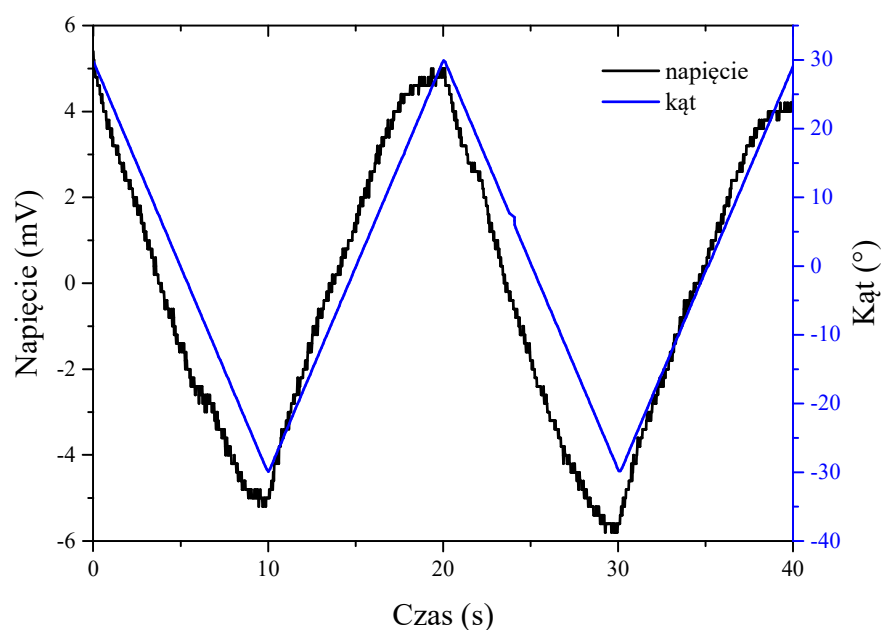
Próbka	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	χ_p (%)
PLA	62,0	116,0	26,7	145,8	26,9	28,9	0,2
B1	61,2	119,0	24,7	146,6	26,4	28,3	1,8
B2	60,6	119,8	24,7	146,6	26,8	28,8	2,3
B3	60,5	119,3	27,1	146,5	27,6	29,7	0,5

Zebrane dane pozwalają stwierdzić, że obecność RF nie wpływa znacząco na termiczne właściwości PLA ani na jego zdolność do krystalizacji w warunkach przetwórstwa.

6.3 Właściwości piezoelektryczne (d_{14})

Próbki folii z PLA modyfikowanego RF poddano skręcaniu w celu oceny ich aktywności piezoelektrycznej. Sprawdzono, czy i w jakim zakresie materiał generuje ładunek elektryczny pod wpływem momentu skręcającego (momentu obrotowego), oraz zbadano zależności między zawartością RF a napięciem generowanym na elektrodach materiału.

Pomiary przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.4, w warunkach cyklicznego obciążenia ścinającego. Odpowiedź oceniano przy dwóch kątach wychylenia: $\pm 15^\circ$ oraz $\pm 30^\circ$. Dane pomiarowe zestawiono w Tab. 20, a przykładowy przebieg dynamiczny przedstawiono na Rys. 48.



Rys. 48. Zarejestrowane napięcie międzyszczytowe (U_{p-p}) oraz odpowiadający mu kąt wychylenia w funkcji czasu dla próbki B3

Tab. 20. Wyniki pomiaru napięcia i kąta wychylenia w funkcji czasu. Dane przedstawiają dynamiczną odpowiedź układu w warunkach cyklicznego obciążenia

Próbka	Kąt deformacji	
	$\pm 15^\circ$	$\pm 30^\circ$
	Wygenerowane napięcie międzyszczytowe (mV)	
PLA	0,2	0,4
B1	0,6	0,8
B2	1,0	1,4
B3	7,0	10,0

Zarejestrowane napięcie w funkcji kąta wychylenia potwierdza, że PLA modyfikowane RF wykazuje wyraźną aktywność piezoelektryczną przy cyklicznym obciążeniu skrętnym (Rys. 48). Kształt przebiegu napięcia pokrywa się z dynamiką zmiany kąta deformacji, co wskazuje na synchroniczną odpowiedź materiału na wymuszenie mechaniczne. Wartości szczytowe napięcia rosną wraz ze wzrostem stężenia RF oraz zwiększonym zakresem deformacji (Tab. 20), co potwierdza zależność intensywności sygnału od struktury materiału i warunków eksploatacyjnych.

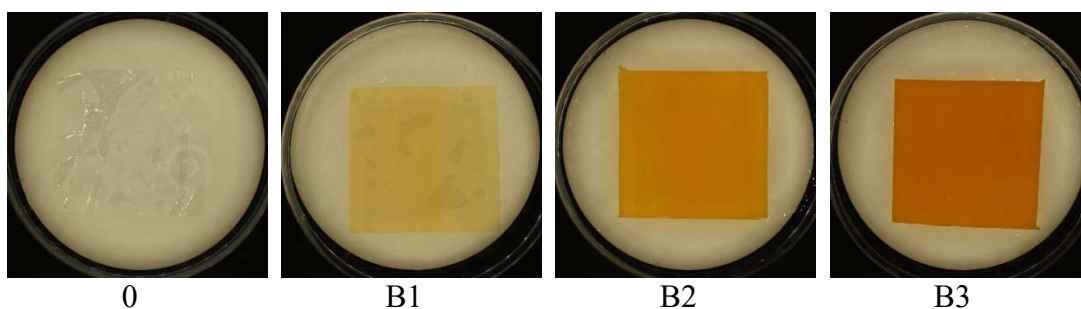
Dla próbki referencyjnej (czyste PLA) zarejestrowane napięcie pozostaje na poziomie zbliżonym do zera, niezależnie od kąta deformacji, co potwierdza brak istotnej aktywności piezoelektrycznej. Dodatek 1% RF (B1) prowadzi do mierzalnego wzrostu sygnału, który zwiększa się przy wyższym stężeniu (B2), osiągając 1,4 mV przy

wychyleniu $\pm 30^\circ$. Najwyższe napięcie uzyskano dla próbki z B3 (20% mas. RF), w której wartość sygnału wzrosła do 10 mV.

Wyższe stężenie RF prowadzi do wyraźniejszego sygnału piezoelektrycznego, co potwierdza istotny wpływ składu na właściwości piezoelektryczne materiału. Obserwowana tendencja może wynikać z budowy cząsteczki RF, która posiada układ sprzężonych wiązań oraz silnie spolaryzowane grupy, takie jak karbonylowe czy hydroksylowe, mogące nadawać jej trwały moment dipolowy. Po wprowadzeniu do PLA, cząsteczki RF mogą tworzyć lokalne domeny polaryzacji (małe obszary, w których dipole ustawiają się w jednym kierunku). Pod wpływem deformacji mechanicznej dochodzi do orientacji lub przemieszczenia tych dipoli, co potencjalnie skutkuje modulacją pola elektrycznego i rejestracją sygnału piezoelektrycznego. Większe stężenie RF może zwiększać liczbę takich aktywnych ośrodków, a tym samym intensyfikować odpowiedź elektryczną materiału [280,281].

6.4 Podatność folii PLA z ryboflawiną na biodegradację

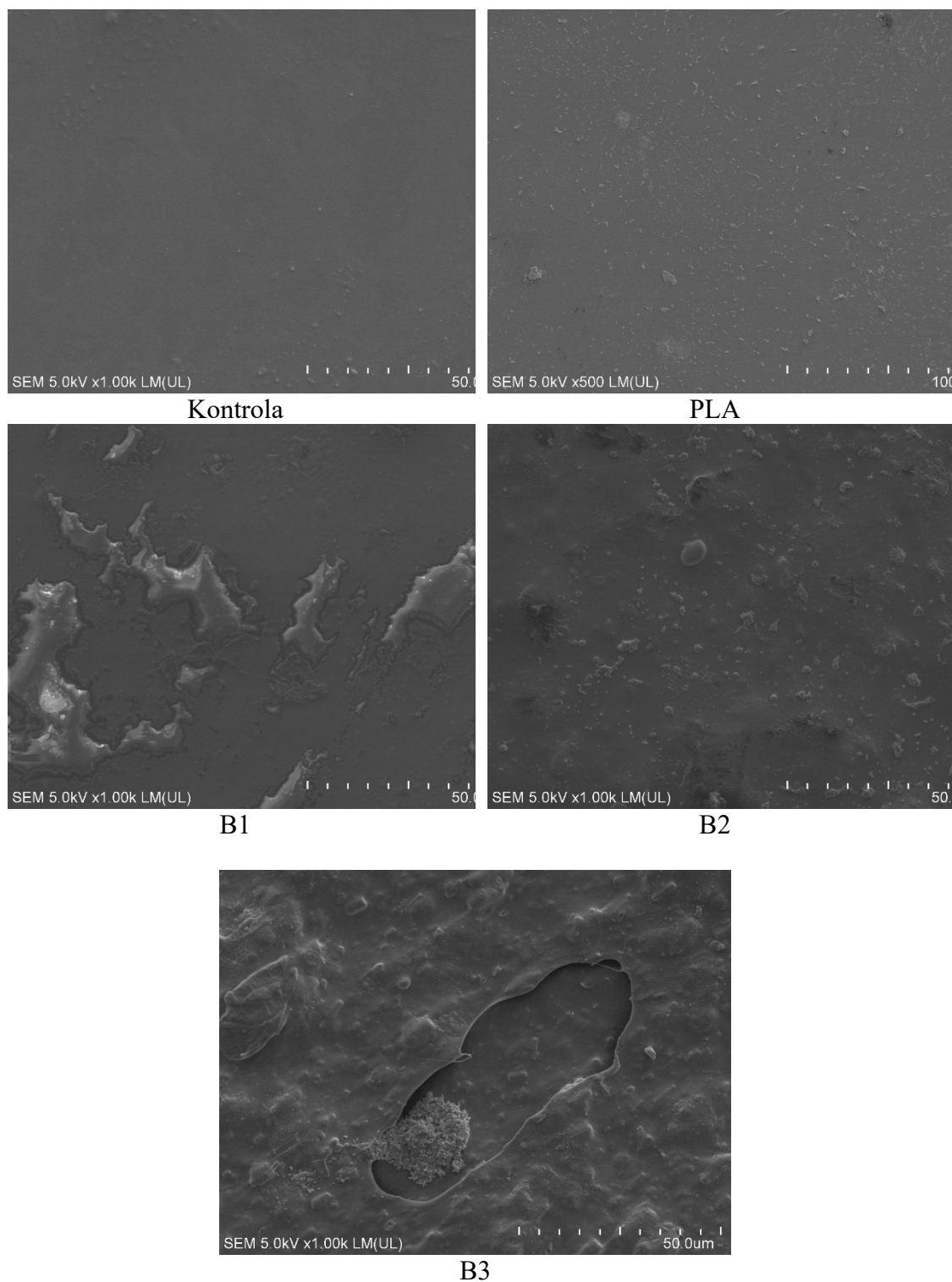
Ocenę podatności materiałów na działanie środowiska biologicznego przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 846. Wyniki oceny wizualnej zilustrowano na Rys. 49, który przedstawia wygląd powierzchni próbek po zakończonym okresie inkubacji.



Rys. 49. Zmiany powierzchni próbek po 28 dniach inkubacji w warunkach grzybowych (PN-EN ISO 846)

Ocena wizualna przeprowadzona po 28 dniach inkubacji w środowisku grzybowym nie wykazała wyraźnych oznak porostania żadnej z analizowanych próbek, niezależnie od rodzaju i zawartości napelniacza. Na powierzchni wszystkich próbek nie zaobserwowano istotnych zmian świadczących o aktywności mikroorganizmów. Brak widocznych oznak porostania może wynikać z niskiego udziału napelniaczy oraz dominującej ilości PLA, który stanowi trudną barierę dla początkowej kolonizacji biologicznej. Możliwe jednak, że proces degradacji rozpoczął się już na wczesnym etapie, w strukturze materiału, bez objawów zewnętrznych. Stąd, oprócz analizy mikroskopowej

powierzchni materiału dokonano pomiaru ubytku masy, co stanowi istotne uzupełnienie analizy. Analiza powierzchni próbek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) umożliwiła identyfikację zmian niewidocznych podczas oceny wizualnej (Rys. 50).

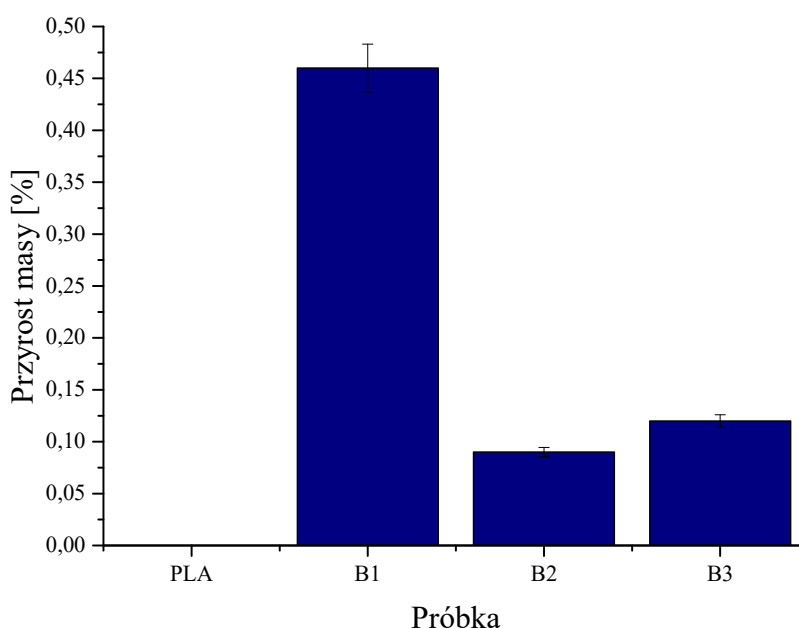


Rys. 50. Obrazy SEM powierzchni próbek kontrolnej, PLA oraz PLA/RF (B1–B3) po 28 dniach ekspozycji w zawieszinie grzybowej (PN-EN ISO 846)

W układach zawierających RF (B1–B3) na obserwowanych powierzchniach obecne były mikrostruktury niemożliwe do jednoznacznej identyfikacji, mogą to być nie tylko pozostałości aktywności mikroorganizmów, ale również wytrącające się składniki zastosowanej pożywki mineralnej.

W próbce B1 widoczne były wybrzuszenia, mogące świadczyć o procesach degradacyjnych zachodzących w głębszych warstwach materiału. Tego zjawiska nie zaobserwowano w pozostałych próbkach. Najbardziej zaawansowane zmiany zaobserwowano w próbce B3, gdzie pojawiło się nieregularne zagłębienie, które mogło powstać na skutek pęknięcia wybrzuszenia o charakterze obserwowanym na próbkach B1. Dodatkowo, w zagłębieniach obserwowano grzybnie. Zaobserwowane zmiany morfologiczne stanowią uzupełnienie oceny wizualnej i wskazują na większą podatność kompozytów PLA/RF na działanie mikroorganizmów w warunkach testu PN-EN ISO 846.

Analiza ubytku masy, stanowiąca uzupełnienie obserwacji powierzchni, dostarczająca ilościowych danych, nie wykazała ubytku masy próbek, co wskazywałoby na zaawansowaną degradację osnowy PLA. W większości przypadków odnotowano wręcz nieznaczny przyrost masy, szczególnie w próbce B1, co koreluje z obserwacjami SEM, gdzie widoczne były oznaki aktywności biologicznej - wybrzuszenia. Wartości przyrostu masy po inkubacji w środowisku grzybowym zestawiono na Rys. 51.



Rys. 51. Zmiana masy badanych próbek po 28 dniach ekspozycji w warunkach grzybowych (PN-EN ISO 846)

Brak liniowej zależności pomiędzy udziałem RF a przyrostem masy w kompozytach PLA/RF sugeruje, że intensywność oddziaływania mikroorganizmów na powierzchnię kompozytu nie rosła proporcjonalnie do zawartości dodatku. W przypadku próbki B3 zmiana masy była mniejsza niż w próbce B1, co koreluje z obserwacjami SEM opisanymi powyżej. Na tej podstawie można przypuszczać, że przy wyższych udziałach RF proces biodegradacji osiągnął bardziej zaawansowany etap, obejmujący nie tylko powierzchniową kolonizację, ale również naruszenie struktury materiału. Obserwacje sugerują, że RF może pełnić rolę aktywatora degradacji, zwiększając podatność materiału na działanie mikroorganizmów, co podkreśla jej potencjał jako dodatku do kompozytów przeznaczonych m.in.: do czasowych implantów, które ulegają rozkładowi w warunkach biologicznych.

Stabilność RF w warunkach przetwórstwa została potwierdzona w analizach termicznych, co umożliwiło jej zastosowanie jako dodatku funkcjonalnego do PLA w procesach wytłaczania i formowania folii.

Na tej podstawie kompozyty PLA/RF zakwalifikowano do pomiarów odpowiedzi elektrycznej w warunkach odkształceń mechanicznych. Po raz pierwszy zarejestrowano napięcia w cienkich foliach PLA z RF w układach odpowiadających deformacji typu d_{14} . Zaobserwowany sygnał napięciowy świadczy o funkcjonalnej odpowiedzi materiału, zgodnej z charakterystyką zjawisk piezoelektrycznych.

Przeprowadzone badania odporności biologicznej (PN-EN ISO 846) oraz analiza SEM wykazały zmiany powierzchniowe i intensyfikację ubytku masy, wskazujące na podatność materiału na kolonizację mikroorganizmów. Ryboflawina pełni podwójną funkcję: umożliwia aktywację funkcjonalnej odpowiedzi na odkształcenia mechaniczne oraz intensyfikuje procesy biologicznej degradacji, co pozwala wstępnie zakwalifikować kompozyty PLA/RF do potencjalnych zastosowań w cienkowarstwowych implantach o kontrolowanej trwałości.

6.5 Właściwości strukturalne i przetwórcze kompozytów PLA/BT/RF

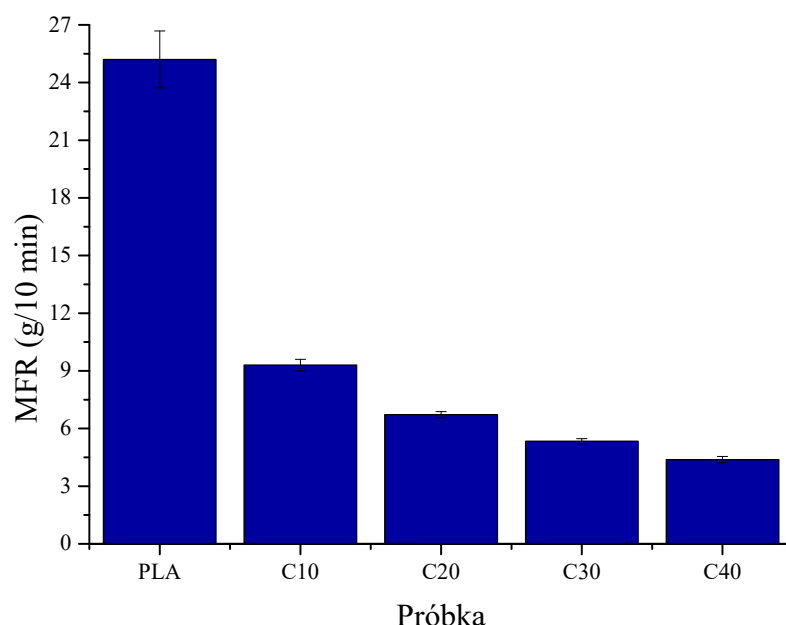
Z uwagi na skuteczność opracowanej metody wytwarzania kompozytów PLA/BT, umożliwiającej uzyskanie jednorodnej struktury nawet przy wysokim stopniu napelnienia fazą ceramiczną oraz potwierdzony w badaniach PN-EN ISO 846 wpływ RF na przyspieszenie degradacji PLA, w kolejnym etapie pracy zdecydowano się na modyfikację kompozytu PLA/BT poprzez jej dodatek. Jej zawartość w osnowie ustalono na poziomie 20% wag., ponieważ w badaniach oceny podatności na

biodegradację wykazano, że przy takim udziale RF zaobserwowano najwyraźniejsze zmiany morfologiczne w obrazie SEM, sugerujące rozpoczęcie procesu degradacji.

Dotychczasowe analizy wykazały, że choć obecność BT sprzyja kolonizacji powierzchni przez mikroorganizmy i inicjuje lokalne zmiany strukturalne, to poziom degradacji, zarówno masowej, jak i powierzchniowej, pozostaje niewielki. W związku z tym postanowiono sprawdzić, czy obecność RF może istotnie zwiększyć podatność kompozytów na działanie środowiska biologicznego, nie wpływając negatywnie na wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} .

Kompozyty PLA/BT modyfikowane RF wytworzono analogicznie, zachowując zawartość BT, jednocześnie zastępując część osnowy przez RF. Tak zaprojektowany wariant materiałowy umożliwił ocenę wpływu RF na kolonizację przez mikroorganizmy, inicjację degradacji oraz zmiany powierzchniowe, przy zachowaniu porównywalnych warunków technologicznych.

Wyniki wyznaczonego wskaźnika szybkości płynięcia przedstawiono na Rys. 52.

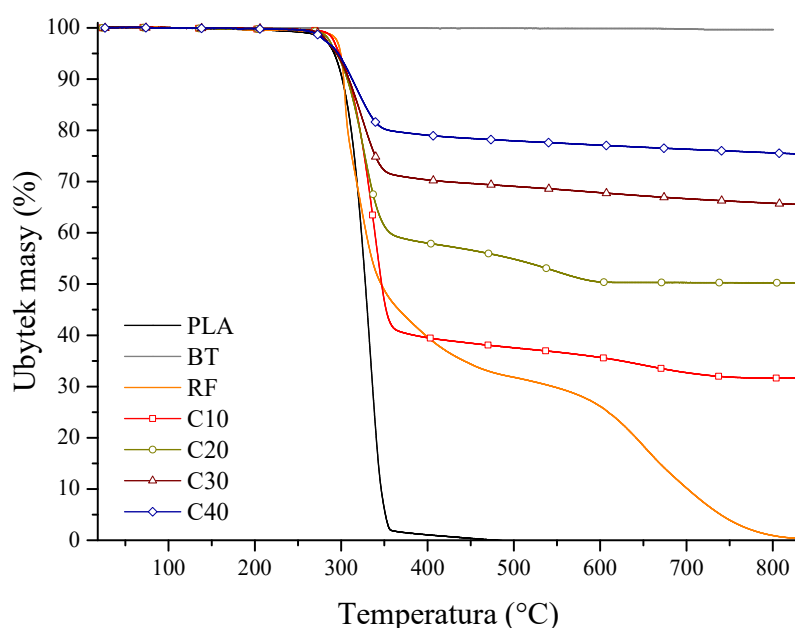


Rys. 52. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla PLA i PLA/BT/RF

Wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT spowodowało obniżenie wartości MFR w porównaniu z analogicznymi kompozytami bez RF przy tym samym poziomie napełnienia BT (w % obj.). Obniżenie wartości MFR w próbkach z RF odnotowano dla wszystkich poziomów napełnienia BT w porównaniu z analogicznymi kompozytami bez dodatku. Dla kompozytu zawierającego 10% obj. BT wartość MFR zmniejszyła się

z 19,5 g/10 min do 9,0 g/10 min, a dla 40% obj. BT z 11,9 g/10 min do 4,5 g/10 min. Różnice te potwierdzają, że obecność RF wiąże się z niższymi wartościami MFR w całym badanym zakresie zawartości BT.

Wpływ RF na przebieg rozkładu termicznego kompozytów PLA/BT oceniono na podstawie analizy TG. Z krzywych TG i DTG odczytano temperatury charakterystyczne: T_{pocz} (początek rozkładu), T_{max} (maksimum szybkości rozkładu), T_{kon} (koniec rozkładu), $T_{5\%}$ (temperatura odpowiadająca 5% ubytkowi masy) oraz pozostałość po rozkładzie w 600°C (M_p), odpowiadającej głównie udziałowi fazy ceramicznej (BT). Przebieg procesu rozkładu przedstawiono na Rys. 53.



Rys. 53. Krzywe TG dla PLA, BT, RF oraz kompozytów PLA/BT/RF

Wartości M_p wyznaczone na podstawie krzywych TG pozwoliły na określenie rzeczywistej zawartości BT w próbkach (Tab. 21).

Tab. 21. Założona i wyznaczona zawartość BT w kompozycie PLA/BT/RF

Nazwa próbki	Założona zawartość BT (% mas.)	Wyznaczona zawartość BT (% mas.)
C10	33,67	31,55
C20	53,10	50,23
C30	65,75	65,74
C40	74,65	75,05

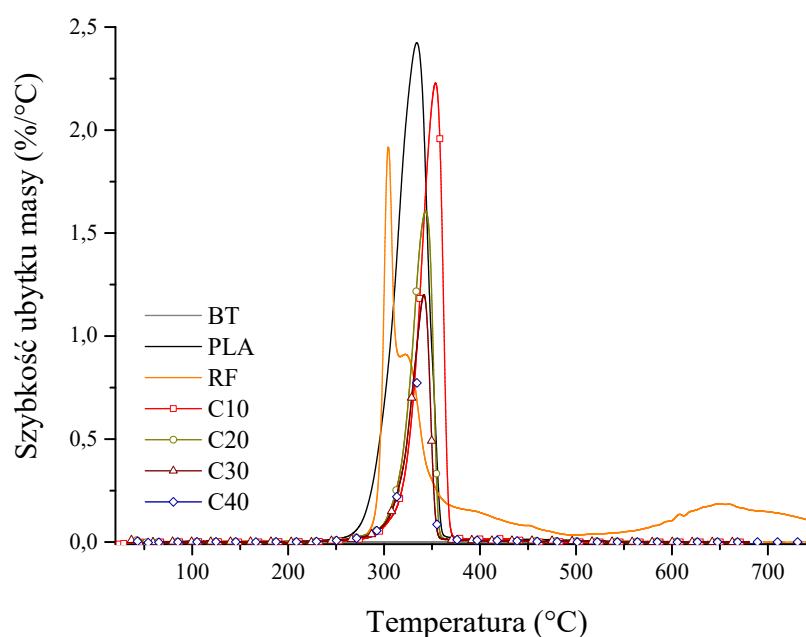
Uzyskane wartości wskazują na dobrą zgodność pomiędzy założonym a rzeczywistym udziałem BT w kompozytach. Odchylenia nie przekraczały 3%,

co świadczy o wysokiej powtarzalności procesu wytwarzania. Charakterystyczne temperatury rozkładu oraz wartości M_p przedstawiono w Tab. 22.

Tab. 22. Temperatury charakterystyczne (TG) oraz masa pozostałości dla PLA, RF oraz kompozytów PLA/BT/RF

Nazwa próbki	T_{pocz} (°C)	T_{max} (°C)	T_{kon} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	M_p (%)
PLA	241,77	334,41	371,51	291,87	0,11
RF	266,82	304,28	378,64	304,30	0,99
C10	254,96	339,50	379,37	297,85	31,55
C20	245,72	326,24	373,59	294,51	50,23
C30	235,41	324,24	371,97	294,81	65,74
C40	221,49	316,78	365,53	296,53	75,05

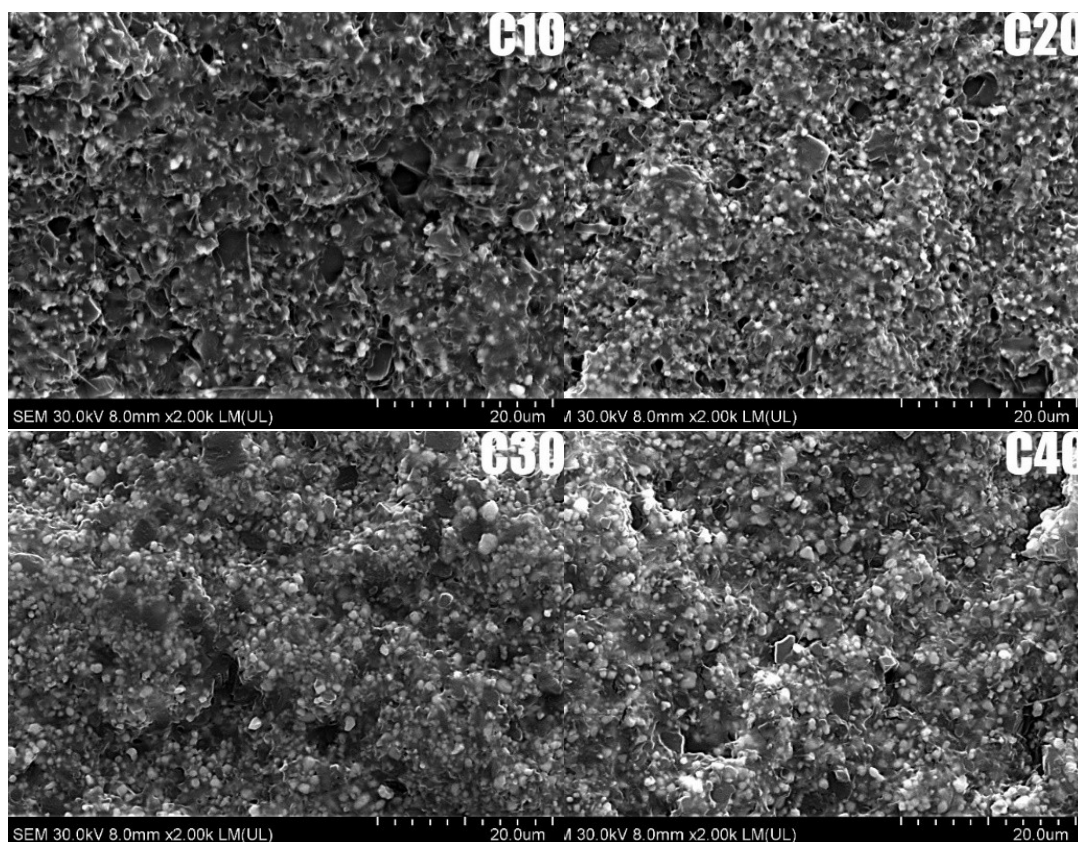
Wartości T_{pocz} dla kompozytów z RF były niższe niż dla analogicznych kompozytów bez tego dodatku, co może wynikać ze spadku udziału PLA lub obecności RF wpływającej na rozpoczęcie rozkładu. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku T_{max} . Wartości $T_{5\%}$ mieściły się w przedziale od 294 do 298°C i były zbliżone do tych obserwowanych w układach PLA/BT, co wskazuje na ograniczony wpływ RF w początkowej fazie degradacji. Temperatura T_{kon} dla wszystkich próbek pozostawała na porównywalnym poziomie, co sugeruje brak wpływu RF na końcową fazę rozkładu. Dla lepszego zobrazowania T_{max} i dynamiki procesu przedstawiono krzywe DTG (Rys. 54).



Rys. 54. Krzywe DTG dla PLA, BT, RF oraz kompozytów PLA/BT/RF

Wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT skutkuje obniżeniem temperatury początku rozkładu, jednak nie zaburza przewidywalności degradacji ani nie wpływa istotnie na masę pozostałości nieorganicznej.

Oceny rozkładu cząstek BT w osnowie PLA w obecności RF dokonano na podstawie analizy mikroskopowej (SEM). Jednorodna dyspersja fazy ceramicznej w osnowie polimerowej ma kluczowe znaczenie dla skutecznej polaryzacji kompozytu i uzyskania stabilnego efektu piezoelektrycznego. Analizie poddano powierzchnie przełomu próbek kompozytów PLA/BT/RF. Obrazy SEM poszczególnych próbek zestawiono na Rys. 55.

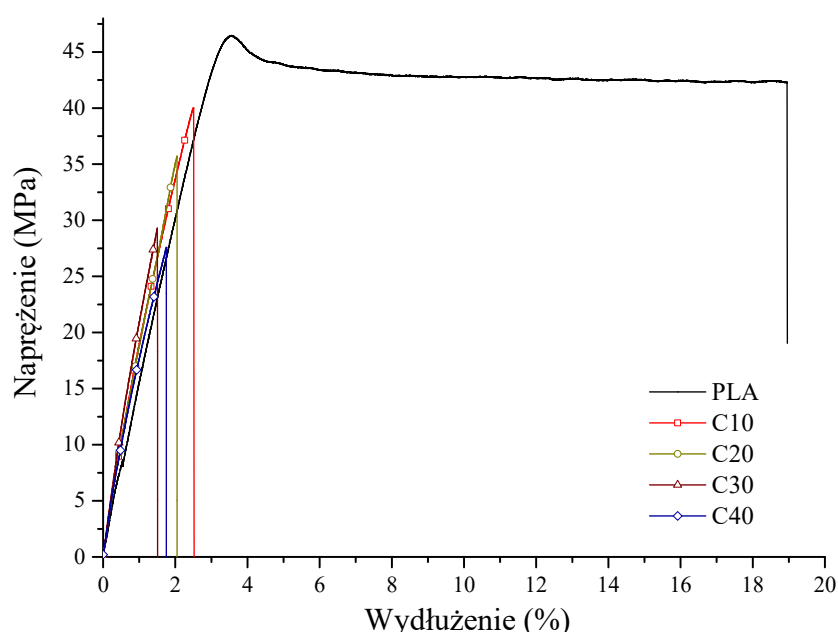


Rys. 55. Obrazy SEM powierzchni przełomu kompozytów PLA/BT/RF

Na podstawie obrazów mikroskopowych stwierdzono, że cząstki BT są równomiernie rozmieszczone, a obecność RF nie wpływa istotnie na jakość dyspersji. W próbkach o niższym stopniu napełnienia (C10 i C20) obserwuje się rozproszone cząstki o jednolitym rozmieszczeniu, z nielicznymi skupiskami, które nie zakłócają ciągłości struktury. W próbkach C30 i C40, mimo wyraźnie większego udziału BT, dyspersja fazy ceramicznej pozostaje jednorodna. Nie stwierdzono istotnych aglomeratów ani defektów w rozkładzie, co świadczy o skuteczności zastosowanej metody wytwarzania.

Widoczne lokalne wgłębienia i puste przestrzenie (tzw. „voids”) wynikają z mechanicznego charakteru przełomu podczas przygotowania próbek i nie stanowią defektów materiałowych. Obecność RF nie zaburzyła strukturalnej jednorodności kompozytów, nawet przy wysokim stopniu napełnienia. Utrzymanie równomiernego rozkładu cząstek BT może sprzyjać skutecznej polaryzacji i stabilnym właściwościom piezoelektrycznym.

Właściwości mechaniczne kompozytów PLA/BT/RF w funkcji zawartości BT oceniono na podstawie wyników próby rozciągania (Rys. 56).



Rys. 56. Krzywe naprężenie–odkształcenie (σ – ϵ) dla PLA i kompozytów PLA/BT/RF

Wartości parametrów mechanicznych (E , σ_M , σ_B , ϵ_M , ϵ_B) zestawiono w Tab. 23.

Tab. 23. Parametry mechaniczne dla PLA i kompozytów PLA/BT/RF

Próbka	E (MPa)	σ_M (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_M (%)	ϵ_B (%)
PLA	3439±367	45,36±2,89	40,72±2,58	3,44±0,28	18,82±3,75
C10	3661±161	34,53±4,56	34,53±4,56	2,34±0,32	2,34±0,32
C20	3485±270	34,10±3,34	34,10±3,34	2,05±0,23	2,05±0,23
C30	4653±270	26,28±5,51	26,28±5,51	1,37±0,29	1,37±0,29
C40	7492±213	26,09±4,17	26,09±4,17	1,45±0,34	1,45±0,34

Wydłużenie przy maksymalnym naprężeniu (ϵ_M) i przy zerwaniu (ϵ_B) stopniowo obniża się wraz ze wzrostem zawartości BT. Dla PLA wartości te wynosiły odpowiednio 3,44% i 18,82%, natomiast dla próbek C30 i C40 obniżyły się do około 1,5%, co świadczy

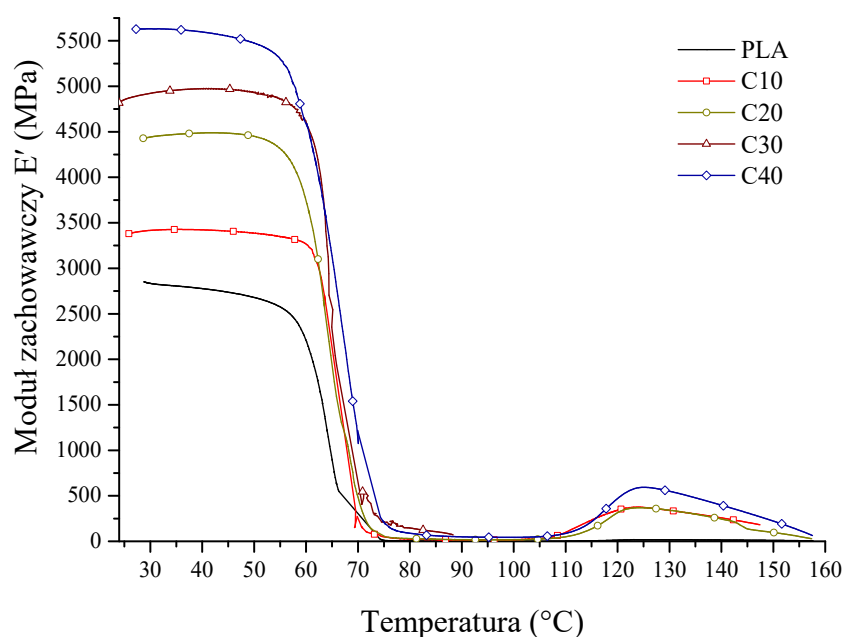
o znacznym ograniczeniu zdolności do odkształceń plastycznych i nadaniu materiałom charakteru kruchego. Wraz ze wzrostem zawartości BT obserwuje się spadek naprężenia maksymalnego (σ_M) i naprężenia przy zerwaniu (σ_B): z około 45 MPa i 40 MPa dla PLA do około 26 MPa dla kompozytu C40. Obserwacje te wskazują, że wprowadzenie RF do kompozytu PLA/BT skutkuje spadkami wartości σ_M i σ_B , szczególnie obserwowalnym przy niskich zawartościach BT np. dla 10% vol BT σ_M obniżyło się z około 45 MPa do około 35 MPa.

Wartości modułu Younga (E) rosną od około 3439 MPa dla PLA do 7492 MPa dla próbki C40, co potwierdza na usztywnienie kompozytów wraz ze wzrostem zawartości BT, kosztem ich ciągliwości i zdolności do absorpcji energii odkształcenia. Analizując zebrane dane można zauważyć, że RF wpłynęła na wzrost wartości E , np. dla 40% BT z 7149 MPa (V40) do 7492 MPa (C40).

Czyste PLA charakteryzuje się najwyższymi wartościami wszystkich analizowanych parametrów, natomiast próbki z największym napełnieniem (C30, C40) wykazują kruchy charakter pękania, brak wyraźnej granicy plastyczności oraz bardzo ograniczone odkształcenia. Zjawisko to można wiązać z ograniczoną adhezją między fazą ceramiczną a polimerową oraz możliwością lokalnej inicjacji mikropęknięć w sąsiedztwie drobnych aglomeratów BT.

Mimo równomiernej dyspersji (potwierdzonej analizą SEM), sztywność nadana przez BT osłabia zdolność materiału do absorpcji energii odkształcenia, co skutkuje spadkiem σ i ε oraz zmianą charakterystyki pękania. Tendencja ta jest spójna z obserwowanym pogorszeniem ciągliwości przy wysokich stężeniach napełniacza [276,282].

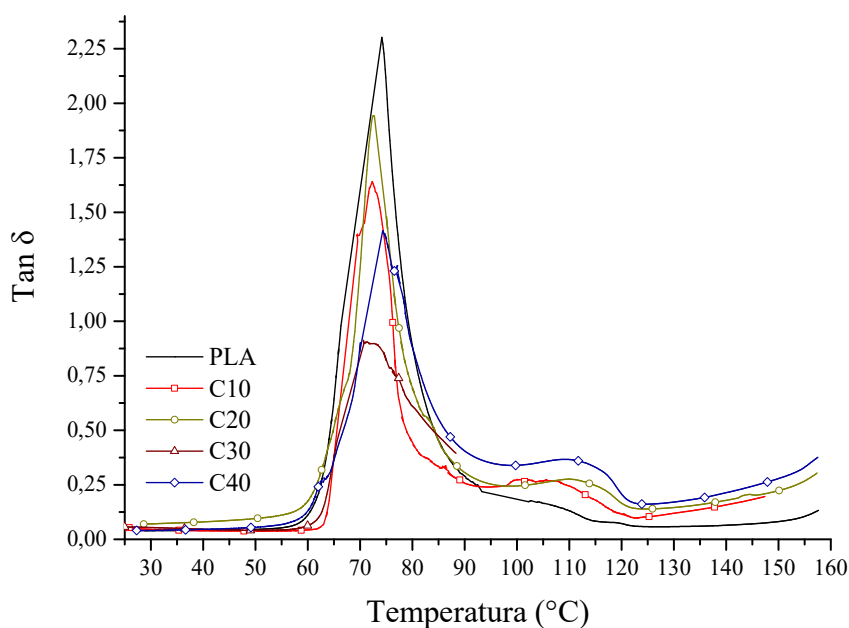
Wpływ RF na właściwości termomechaniczne kompozytów PLA/BT oceniono na podstawie analizy DMA. Wyniki pomiarów modułu zachowawczego (E') przedstawiono na Rys. 57.



Rys. 57. Zależność modułu zachowawczego E' od temperatury dla kompozytów PLA/BT/RF

Obserwuje się wyraźny wzrost E' wraz ze wzrostem zawartości BT w układzie, co wskazuje na skuteczność BT jako napełniacza wzmacniającego. Dla kompozytów C10–C40 wartości E' w zakresie temperatur poniżej T_g są wyższe niż dla czystego PLA, przy czym najwyższą sztywność wykazuje próbka C40, osiągająca wartość ponad 5000 MPa. Oznacza to, że nawet przy obecności RF, struktura kompozytu pozostaje silnie usztywniona, co może potwierdzać dobrą dyspersję fazy ceramicznej i brak negatywnego wpływu RF na połączenie fazowe. Wartości E' w kompozytach z RF są zbliżone lub wyższe niż w próbkach PLA/BT bez RF, co potwierdza, że obecność RF nie obniża sztywności materiału.

Zmiany współczynnika stratności mechanicznej ($\tan \delta$) w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 58, a wyznaczone na ich podstawie temperatury zeszklenia (T_g) zestawiono w Tab. 24.



Rys. 58. Współczynnik stratności ($\tan \delta$) w funkcji temperatury dla kompozytów PLA/BT

Temperatury zeszklenia T_g wyznaczone na podstawie maksimum $\tan \delta$ zestawiono w Tab. 24.

Tab. 24. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla kompozytów PLA/BT/RF wyznaczone na podstawie analizy DMA

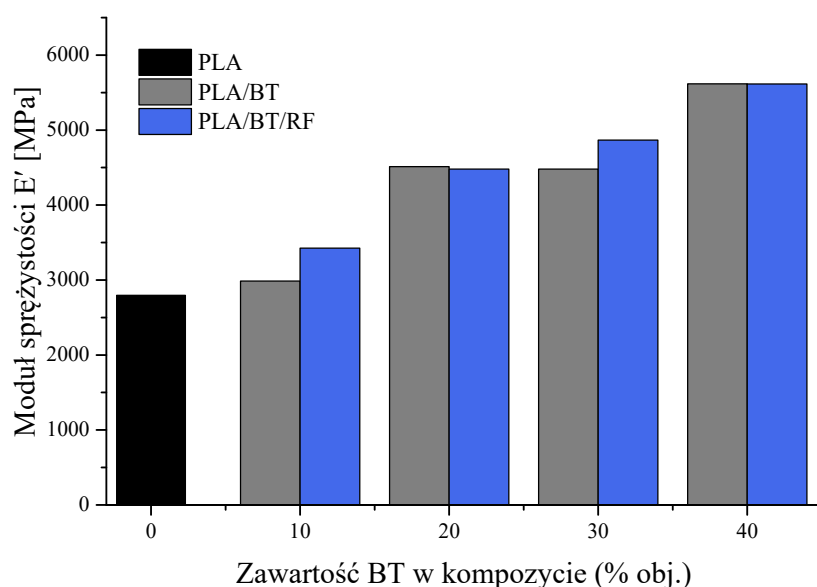
Próbka	Temperatura zeszklenia T_g ($^{\circ}C$)
PLA	74,16
C10	71,87
C20	72,51
C30	70,84
C40	74,49

Wartości temperatury zeszklenia T_g dla kompozytów PLA/BT/RF były porównywalne z wartościami uzyskanymi dla analogicznych kompozytów PLA/BT, co wskazuje, że obecność RF nie wpływa istotnie na mobilność segmentów łańcucha polimerowego w zakresie temperatury przejścia szklonego. W przypadku próbki C40 wartość T_g wynosiła $74,49^{\circ}C$ i była niemal identyczna jak dla PLA ($74,16^{\circ}C$) oraz nieco wyższa niż dla próbki V40 ($72,58^{\circ}C$), co potwierdza stabilność struktury kompozytu mimo obecności dodatku RF.

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej wykazały, że wprowadzenie RF nie wpływa negatywnie na właściwości termomechaniczne kompozytów PLA/BT.

Kompozyty PLA/BT/RF charakteryzowały się wysoką sztywnością, porównywalną lub wyższą niż w przypadku układów bez RF, a temperatury przejścia szklistego pozostawały na zbliżonym poziomie. Stabilność temperatury zeszklenia po dodaniu RF umożliwia przeprowadzenie polaryzacji w warunkach analogicznych do tych stosowanych dla kompozytów PLA/BT, co pozwala na bezpośrednie porównanie uzyskanych efektów piezoelektrycznych.

W celu uzupełnienia analizy właściwości termomechanicznych, porównano sztywność badanych materiałów w warunkach fizjologicznych (36,6°C), odpowiadających w przybliżeniu temperaturze ludzkiego ciała. Taka ocena pozwala trafniej określić przydatność kompozytów do zastosowań biomedycznych, w tym implantologicznych. Na Rys. 59 zestawiono wartości modułu zachowawczego (E') wyznaczone dla tej temperatury.



Rys. 59. Wartości modułu sprężystości E' wyznaczone dla temperatury 37°C dla próbek PLA, PLA/BT i PLA/BT/RF o różnej zawartości BT

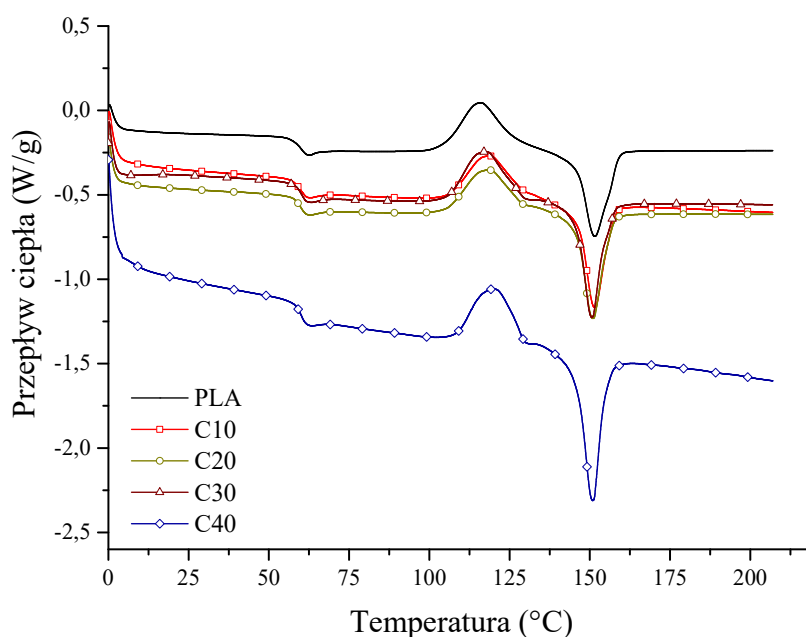
Zarejestrowane wartości E' wykazały wyraźny wpływ rodzaju i zawartości napełniacza na sztywność kompozytów w temperaturze odpowiadającej warunkom fizjologicznym. Wzrost zawartości BT prowadził do systematycznego zwiększenia modułu sprężystości, potwierdzając jego skuteczność jako składnika usztywniającego strukturę kompozytu. Dla każdego napełnienia, próbki z dodatkiem RF osiągały porównywalne lub nieco wyższe wartości E' w stosunku do odpowiadających im kompozytów PLA/BT, co potwierdza brak negatywnego wpływu dodatku RF na

właściwości sprężyste materiału. Najwyższą sztywność zarejestrowano dla próbek V40 i C40, których moduł E' przekroczył 5600 MPa, co można przypisać obecności fazy ceramicznej i stabilności mechanicznej struktury również w obecności RF.

Wartości modułu sprężystości uzyskane dla badanych kompozytów PLA/BT oraz PLA/BT/RF (około 5,6 GPa) przewyższają typowe parametry mechaniczne materiałów biodegradowalnych stosowanych w implantologii. Dla porównania: czyste PLA charakteryzuje się modułem sprężystości 2–3 GPa, PLGA – do 2,5 GPa, a PCL – od 0,4 do 0,6 GPa, a dla PLA/HA nie przekraczają zazwyczaj 5,5 GPa [283–285]. Wartości rzędu od 6 do 9 GPa dla kompozytów typu PLA/Mg osiągane są zwykle przy użyciu technologicznie złożonych metod przetwarzania [33].

Na tym tle, badane materiały osiągają korzystne parametry sztywności przy zachowaniu prostego składu i dobrej przetwarzalności. Połączenie tych cech, z jednoczesnym zachowaniem biodegradowalności, stanowi ich przewagę nad wieloma istniejącymi rozwiązaniami. Kompozyty PLA/BT/RF należy uznać za wysoce obiecujące z punktu widzenia zastosowań klinicznych, zwłaszcza w inżynierii tkanki kostnej.

Przeprowadzenie analizy DSC umożliwiło wyznaczenie temperatury zeszklenia (T_g), zimnej krystalizacji (T_{cc}), topnienia (T_m) oraz stopnia krystaliczności (χ_c). Krzywe DSC zarejestrowane podczas drugiego grzania przedstawiono na Rys. 60.



Rys. 60. Krzywe DSC zarejestrowane podczas drugiego grzania dla kompozytów PLA/BT/RF

Wartości temperatur przejść fazowych i odpowiadających im entalpii zestawiono w Tab. 25.

Tab. 25. Temperatury charakterystyczne i stopień krystaliczności kompozytów PLA/BT/RF

Próbka	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	χ_p (%)
PLA	62,0	116,0	26,7	145,8	26,9	28,9	0,2
C10	60,9	119,0	26,2	151,6	27,3	29,3	1,2
C20	61,3	118,6	26,1	145,9	26,3	28,3	0,2
C30	61,0	117,6	26,2	150,7	29,3	31,5	3,3
C40	61,5	120,2	30,4	145,8	34,1	36,7	4,0

Temperatura zeszklenia we wszystkich badanych próbkach mieściła się w wąskim zakresie od 60 do 62°C i nie odbiegała istotnie od wartości dla czystego PLA (61,8°C), co wskazuje, że obecność RF nie wpływała znacząco na mobilność segmentów łańcuchów polimerowych w zakresie przejścia szklistego.

W porównaniu z kompozytami PLA/BT, w kompozytach z RF temperatury zimnej krystalizacji (T_{cc}) były niższe. Największa różnica dotyczy próbki C40, dla której T_{cc} wyniosła 120,2°C, czyli o ponad 7°C mniej niż w analogicznym kompozycie bez RF. Może to oznaczać, że obecność RF ułatwia krystalizację PLA, skracając czas potrzebny na uporządkowanie łańcuchów w czasie grzania.

Wartości entalpii zimnej krystalizacji (ΔH_{cc}) były zbliżone dla wszystkich próbek i mieściły się w zakresie od 26,1 do 30,4 J/g PLA. Różnice względem próbek PLA/BT nie były istotne. Nie zaobserwowano wyraźnej tendencji zmian wraz ze wzrostem zawartości BT. Oznacza to, że obecność RF nie wpływała znacząco na ilość energii pochłanianej podczas reorganizacji struktury PLA w czasie zimnej krystalizacji.

Temperatury topnienia (T_m) dla kompozytów PLA/BT z RF mieściły się w zakresie od 149 do 151°C i nie wykazywały istotnych różnic w zależności od zawartości BT. Wartości te były porównywalne zarówno z PLA, jak i z kompozytami PLA/BT, co potwierdza, że obecność RF nie wpływa na strukturę i stabilność termiczną krystalitów.

Wartości entalpii topnienia (ΔH_m) rosły wraz ze wzrostem zawartości BT, osiągając maksimum w próbce C40 (34,1 J/g PLA). Dla porównania, w kompozytach PLA/BT najwyższą wartość ΔH_m (30,3 J/g) odnotowano również dla próbki z największym udziałem BT, jednak była ona niższa w przypadku kompozytów

PLA/BT/RF. Sugeruje to, że obecność RF może sprzyjać tworzeniu bardziej stabilnych struktur krystalicznych, szczególnie przy wysokim napełnieniu kompozytu.

Stopień krystaliczności (χ_c), obliczony względem zawartości PLA, wynosił od 28,3% (C20) do 36,7% (C40). W przypadku kompozytów o niskim stopniu napełnienia (C10, C20) wartości były zbliżone do PLA i próbek kompozytów PLA/BT. Przy wyższych zawartościach BT, domieszka RF prowadziła do wyraźnego wzrostu krystaliczności – np. dla próbki C40 χ_c osiągnął 36,7%, podczas gdy dla V40 było to 33,3%. Oznacza to, że RF wspomaga tworzenie fazy uporządkowanej, szczególnie gdy udział napełniacza jest wysoki.

Wartości krystaliczności pierwotnej (χ_p) dla kompozytu PLA/BT/RF mieszczą się w zakresie od 0,2% do 4,0% i rosną wraz ze zwiększaniem udziału BT, co jest zgodne z obserwowanym trendem dla kompozytu PLA/BT (bez dodatku RF). Porównanie obu materiałów wskazuje, że obecność RF nie wpływa istotnie na wartość krystaliczności pierwotnej, a dla każdej z par próbek o tej samej zawartości BT, wartości χ_p są porównywalne. Można więc uznać, że dodatek RF nie modyfikuje sposobu krystalizacji pierwotnej PLA, a za wzrost wartości tego parametru odpowiada przede wszystkim obecność cząstek BT, pełniących funkcję centrów nukleacji.

Wyniki analizy DSC wskazują, że RF nie wpływa istotnie na T_g i T_m , czyli nie zaburza stabilności termicznej kompozytów, natomiast wpływa na wartości T_{cc} oraz χ_c , co może sugerować jego udział w intensyfikacji krystalizacji PLA przy wyższej zawartości BT.

6.6 Właściwości piezoelektryczne (d_{33})

Badania właściwości piezoelektrycznych, z wykorzystaniem metody quasistatycznej, przeprowadzono w celu porównania właściwości kompozytów PLA/BT/RF oraz kompozytów PLA/BT. Wszystkie próbki materiałów zostały wytworzone i spolaryzowane w tych samych, wcześniej dobranych warunkach (podrozdział 4.3), co umożliwia bezpośrednie porównanie efektu d_{33} i ocenę ewentualnego wpływu RF na właściwości piezoelektryczne. Przeprowadzono analizę wpływu czasu polaryzacji, zawartości BT oraz obecności RF na właściwości kompozytu PLA/BT/RF.

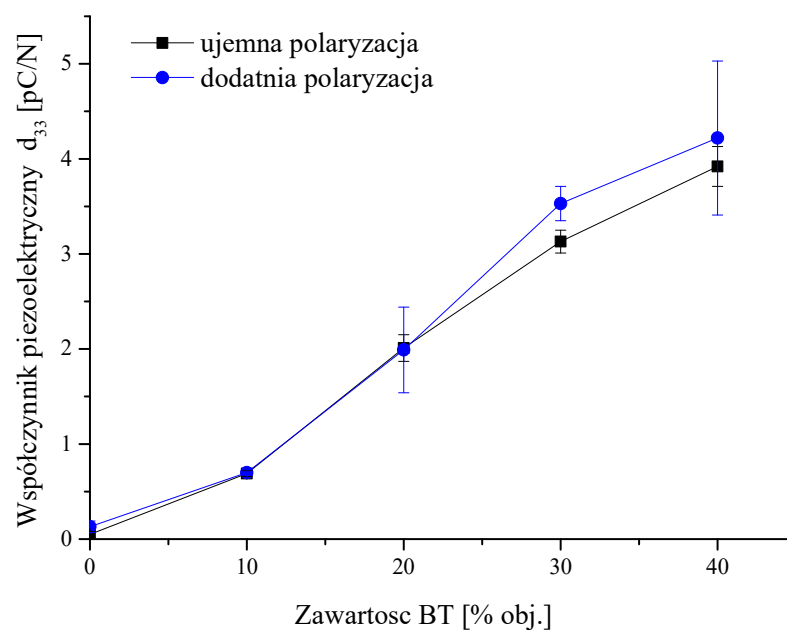
W Tab. 26 zestawiono szczegółowe dane pomiarowe – wartości d_{33} uzyskane dla różnych czasów polaryzacji i zawartości BT. Przedstawiono je dla obu biegunowości.

Tab. 26. Wartości współczynnika d_{33} dla próbek PLA/BT/RF w zależności od zawartości BT i czasu polaryzacji (dla obu biegunowości)

próbka	biegunowość	Czas polaryzacji, h			
		20	1	0,75	0,25
C40	dodatnia	3,92±0,21	3,88±0,57	3,13±0,12	2,52±0,10
	ujemna	4,22±0,81	3,39±0,10	3,64±0,32	2,58±0,12
C30	dodatnia	3,13±0,12	2,66±0,07	2,27±0,08	1,49±0,06
	ujemna	3,53±0,18	2,71±0,07	2,46±0,13	1,46±0,05
C20	dodatnia	2,01±0,14	1,86±0,08	1,49±0,09	0,79±0,03
	ujemna	1,99±0,45	1,88±0,15	1,41±0,05	0,80±0,03
C10	dodatnia	0,69±0,03	0,62±0,03	0,57±0,02	0,51±0,01
	ujemna	0,70±0,03	0,67±0,05	0,56±0,02	0,51±0,02
0	dodatnia	0,05±0,03	0,08±0,03	0,38±0,08	0,04±0,02
	ujemna	0,13±0,06	0,22±0,06	0,29±0,06	0,07±0,02

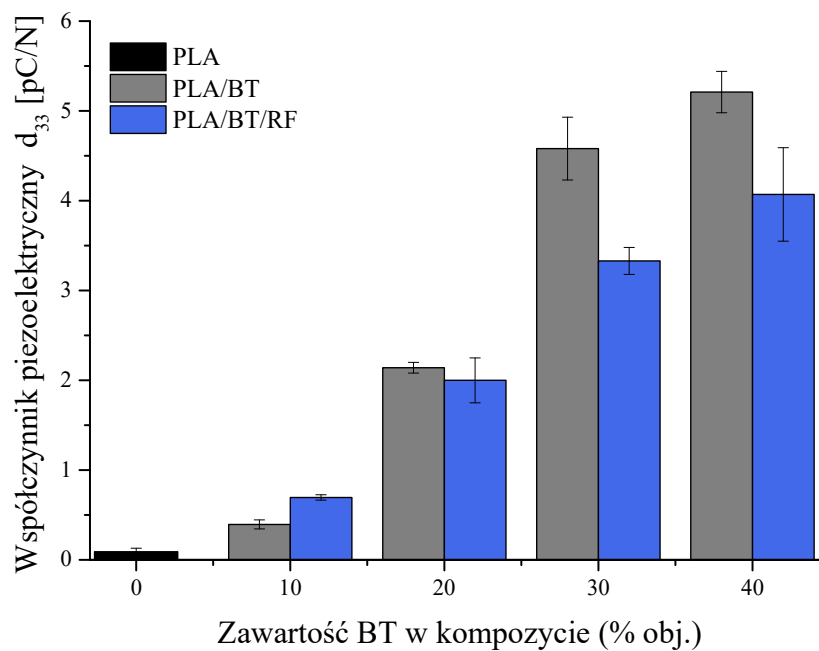
Wartości współczynnika d_{33} uzyskane dla kompozytów PLA/BT/RF wykazywały systematyczny wzrost zarówno wraz z wydłużeniem czasu polaryzacji, jak i zwiększeniem zawartości BT. Najwyższe wartości zarejestrowano dla próbek C40, polaryzowanych przez 20 godzin. W pozostałych próbkach obserwowano analogiczny trend. Wyniki pomiarów dla biegunowości dodatniej i ujemnej były zbliżone, a różnice mieściły się w granicach odchyłeń standardowych.

Na Rys. 61 przedstawiono wartości współczynnika d_{33} dla próbek PLA/BT/RF po 20-godzinny procesie polaryzacji. Uwzględniono obie biegunowości oraz różne zawartości BT (od 10 do 40% obj.), co pozwoliło porównać skuteczność polaryzacji w ustalonych warunkach. Wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} istotnie rośnie wraz z zawartością BT oraz czasem polaryzacji.



Rys. 61. Wartości d_{33} dla różnych zawartości BT w kompozytach PLA/BT/RF

Porównano wartości współczynnika d_{33} dla obu grup kompozytów (PLA/BT i PLA/BT/RF) przy zawartości BT wynoszącej od 10 do 40% obj. Na wykresie zestawiono wartości współczynnika d_{33} uzyskane po 20 godzinach polaryzacji (Rys. 62).



Rys. 62. Wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} w funkcji zawartości BT w kompozytach PLA/BT i PLA/BT/RF

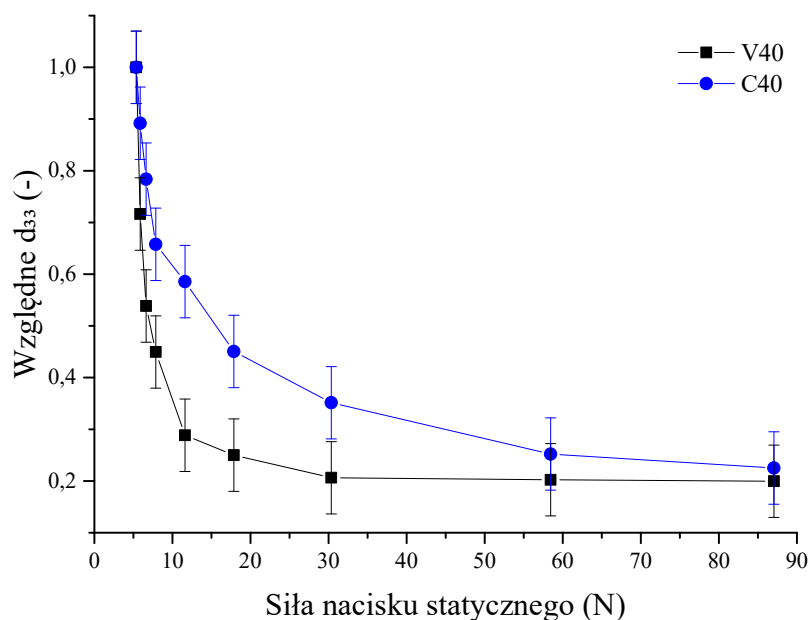
Wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT skutkowało spadkiem wartości współczynnika d_{33} , szczególnie przy wyższych zawartościach BT. Dla próbek C30 i C40, różnica względem PLA/BT była wyraźna dla 40% obj. BT, wartość współczynnika d_{33} uległa obniżeniu o 22%, ale nie eliminowała efektu piezoelektrycznego. Uzyskane wartości nadal pozostawały w zakresie uznawanym za biologicznie aktywnym, co oznacza, że badane kompozyty PLA/BT/RF wykazują wymagane wartości współczynnika piezoelektrycznego do zastosowań implantologicznych [286].

W celu określenia wpływu RF na przebieg odpowiedzi piezoelektrycznej w funkcji przyłożonej siły docisku F , wyniki pomiarów d_{33w} zestawiono w postaci wartości względnych, tj:

$$d_{33w} = \frac{d_{33}(F)}{d_{33}(F_0)} \quad (7)$$

Gdzie: $d_{33}(F)$ – wartość współczynnika d_{33} przy obciążeniu F , $d_{33}(F_0)$ – wartość odniesienia przy minimalnym obciążeniu równym masie stolika pomiarowego ($m = 43$ g, $F_0 = 0,42$ N).

Wyniki d_{33w} przedstawiono na Rys. 63.



Rys. 63. Względne wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33w} dla próbek V40 i C40 w funkcji nacisku statycznego

Jak przedstawiono na Rys. 63, oba materiały wykazują typowy spadek wartości współczynnika piezoelektrycznego wraz ze wzrostem przyłożonej siły docisku F .

Przy obciążeniach ponad 60 N wartości współczynnika piezoelektrycznego stabilizują się na poziomie około 20-30% wartości odniesienia wyznaczonej przy minimalnym obciążeniu równym masie stolika pomiarowego (przy nacisku $F_0=0,42$ N). Jednocześnie w zakresie niższych obciążeń względne wartości d_{33w} dla kompozytu C utrzymują się na poziomie wyraźnie wyższym niż dla kompozytu V.

Aby ocenić stabilność efektu piezoelektrycznego w czasie, przeprowadzono pomiary współczynnika d_{33} po 7 oraz 30 dniach od polaryzacji próbek PLA/BT/RF zawierających 40% obj. BT. Dodatkowo zbadano wpływ czasu polaryzacji (1 h vs. 20 h) na utrzymywanie się odpowiedzi piezoelektrycznej. Dane zestawiono w Tab. 27.

Tab. 27. Zmiany współczynnika d_{33} w czasie dla próbek zawierających 40% obj. BT, polaryzowanych przez 1 h oraz 20 h

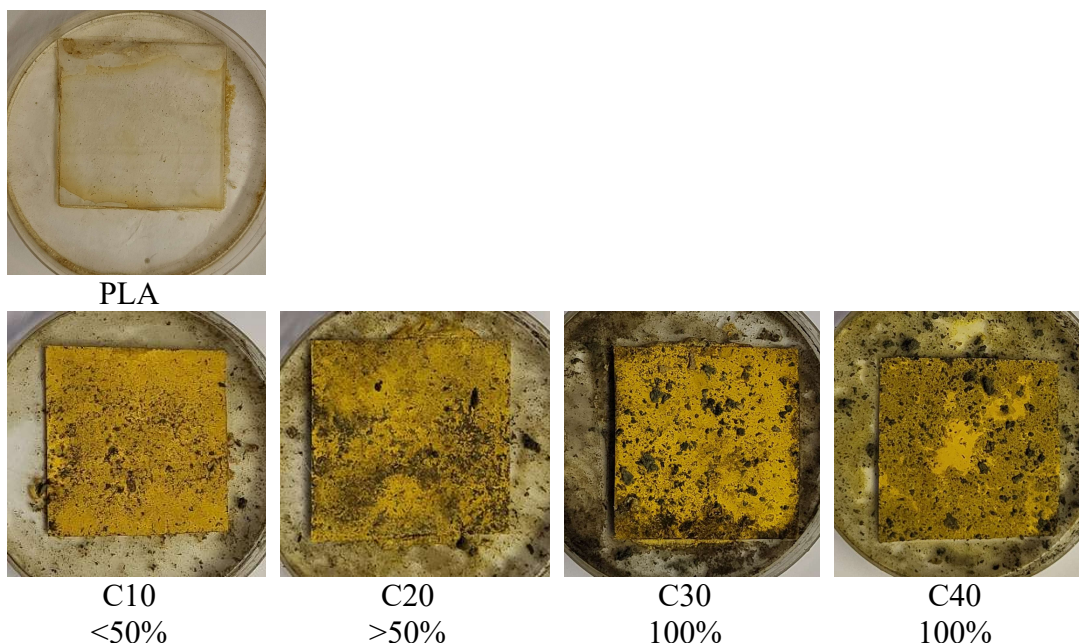
Czas od polaryzacji, dni	Czas polaryzacji, h	
	1	20
Współczynnik piezoelektryczny d_{33} (pC/N)		
7	3,88±0,57	3,92±0,21
30	3,51±0,52	3,59±0,19
Spadek procentowy, %	9,6	8,5

Zarówno w przypadku próbek polaryzowanych przez 1 godzinę, jak i 20 godzin, zaobserwowano spadek wartości współczynnika d_{33} w czasie. W obu wariantach czasów polaryzacji zaobserwowano spadek wartości współczynnika d_{33} w ciągu 30 dni. Niezależnie od czasu trwania procesu polaryzacji, spadek ten nie przekroczył 10%.

6.7 Podatność kompozytów PLA/BT/RF na biodegradację

Celem tej części badania była ocena wpływu RF na podatność kompozytów PLA/BT na porastanie przez mikroorganizmy grzybowe. Inkubacji poddano kompozyty PLA/BT/RF, które przez 28 dni utrzymywano w warunkach zgodnych z normą PN-EN ISO 846. Po zakończeniu inkubacji oceniono rozwój grzybni na powierzchni próbek. Uzyskane wyniki porównano z obserwacjami dla kompozytu PLA/BT.

Przykładowe zdjęcia powierzchni próbek po 28 dniach inkubacji w warunkach grzybowych przedstawiono na Rys. 64.

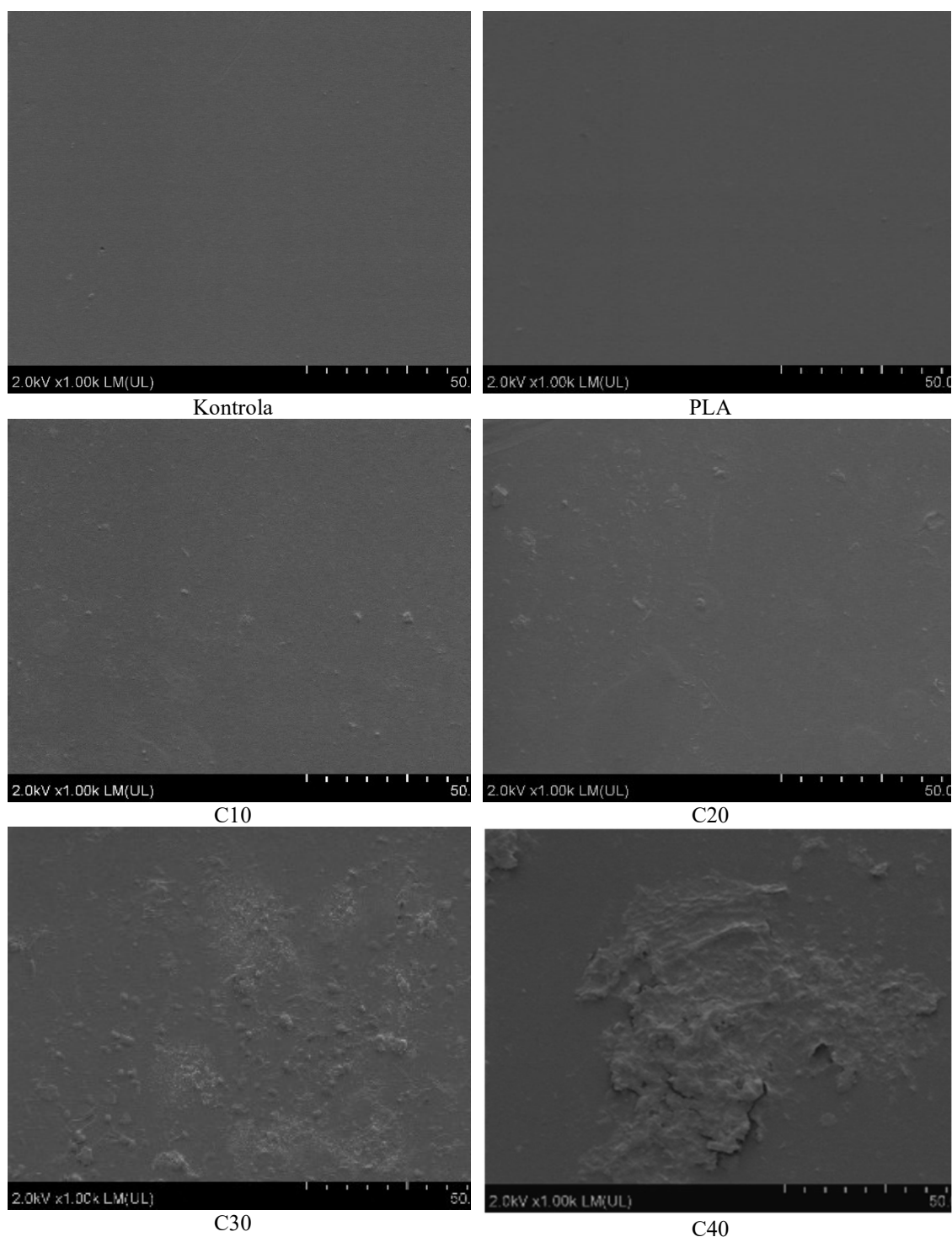


Rys. 64. Przykładowe zdjęcia próbek po 28 dniach inkubacji w warunkach zgodnych z PN-EN ISO 846

Wyniki wskazują, że obecność RF wyraźnie zwiększa intensywność porostania przez mikroorganizmy. W porównaniu do próbki PLA, na której powierzchni praktycznie nie obserwowano wzrostu grzybów, próbki z RF wykazały znacznie wyższą intensywność porostania, osiągając niemal 100% pokrycia powierzchni.

W porównaniu do próbek PLA/BT (V40), na których obserwowano około 50% porostania powierzchni, próbki PLA/BT z RF charakteryzowały się znacznie wyższą intensywnością kolonizacji, co sugeruje, że RF pełni rolę promotora biodegradacji. W badaniach nad kompozytem PLA/BT wykazano, że intensywność porostania wzrastała wraz ze wzrostem zawartości BT, co sugeruje, że może on wpływać na zwiększoną podatność na kolonizację. Wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT wyraźnie zwiększało intensywność porostania przez mikroorganizmy, co wskazuje, że pełni rolę czynnika wspomagającego degradację materiału.

Analogicznie do poprzednich analiz, dokonano oceny zmian w strukturze powierzchni pod wpływem aktywności mikroorganizmów. Na Rys. 65 przedstawiono obrazy powierzchni próbek uzyskane po zakończeniu ekspozycji biologicznej.



Rys. 65. Obrazy SEM powierzchni próbki kontrolnej, PLA oraz kompozytów PLA/BT/RF (C10–C40) po 28 dniach inkubacji w warunkach PN-EN ISO 846

W przypadku próbek referencyjnych (PLA oraz kontrola) nie zaobserwowano zmian, powierzchnia była gładka, jednorodna, bez śladów uszkodzeń czy obecności struktur biologicznych.

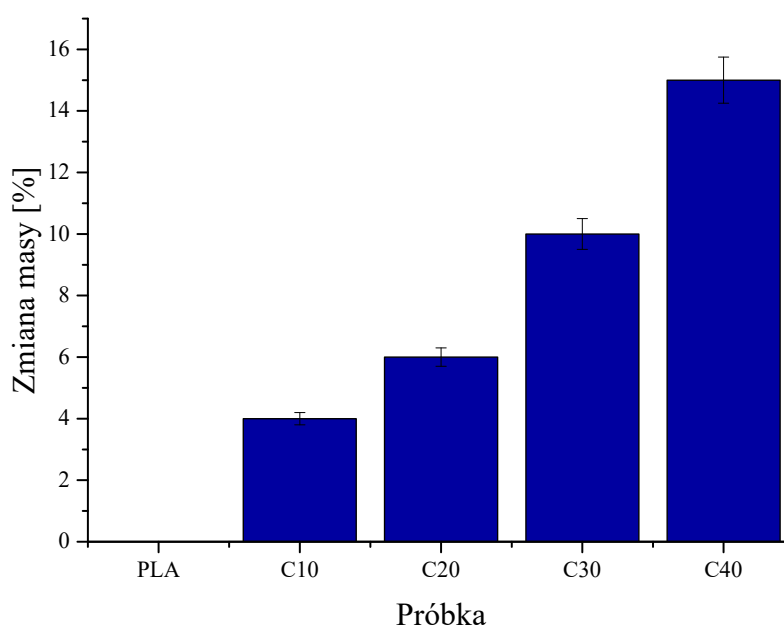
W próbkach C10 i C20 pojawiły się pierwsze zaburzenia morfologii powierzchni: obszary o zwiększonej chropowatości, co może świadczyć o wstępnej degradacji

powierzchniowej, jednak mogą to być również wytrącające się składniki pożywki mineralnej.

Dla próbek C30 i C40 obserwowane zmiany były znacznie bardziej zaawansowane. Struktura powierzchni wykazywała obecność licznych wybrzuszeń. Na powierzchni próbki C30 obserwowano inicjację tworzenia się biofilmu, przy czym na próbce C40, obserwowano w pełni wykształcony biofilm.

Zarejestrowane zmiany mikrostrukturalne jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT zwiększa podatność materiału na biologicznie indukowaną degradację powierzchni. Skala obserwowanych zmian koreluje ze wzrostem zawartości BT, co może wynikać z jednoczesnego działania modyfikatora organicznego (RF) i napełniacza ceramicznego, który zmienia właściwości powierzchniowe i ułatwia penetrację czynników biologicznych.

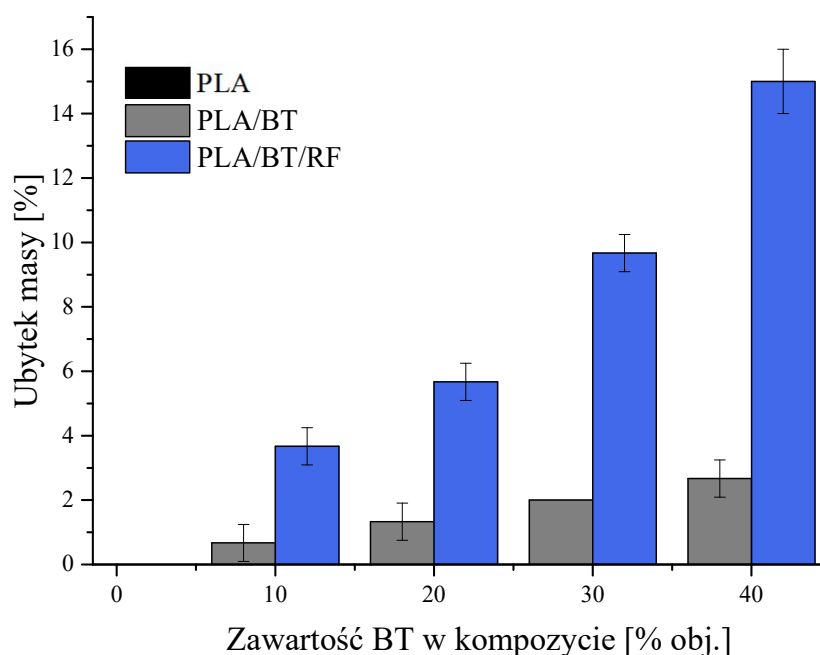
W celu określenia czy obecność RF wpływa na intensyfikację degradacji mikrobiologicznej kompozytów PLA/BT, przeprowadzono analizę ubytku masy, której wyniki przedstawiono na Rys. 66.



Rys. 66. Zmiana masy próbek PLA/BT/RF po 28 dniach inkubacji w warunkach grzybowych (PN-EN ISO 846)

Systematyczny wzrost ubytku masy próbek jest zgodny z obserwacjami SEM, wskazującymi na nasilające się zmiany powierzchniowe wraz z rosnącą zawartością napełniacza. Dla wszystkich kompozytów PLA/BT/RF zaobserwowano istotny ubytek

masy, rosnący wraz ze zwiększaniem udziału BT. Efekt ten był wyraźnie silniejszy niż w analogicznych próbkach PLA/BT bez dodatku RF, szczególnie przy 40% zawartości BT, gdzie różnica była najbardziej zauważalna. W celu zobrazowania wpływu RF na intensywność degradacji, zestawiono wyniki obu serii w formie porównawczego wykresu (Rys. 67).



Rys. 67. Ubytek masy kompozytów PLA/BT i PLA/BT/RF po 28 dniach inkubacji w środowisku grzybowym (PN-EN ISO 846)

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że obecność RF znacząco przyspiesza proces biodegradacji materiału. Ubytek masy kompozytów PLA/BT/RF był istotnie wyższy niż w próbkach PLA/BT bez dodatku RF, co koreluje z obserwacjami SEM i potwierdza zwiększoną podatność materiału na rozkład w środowisku grzybowym wskutek synergicznego działania RF i BT. Najwyższą zmianę masy odnotowano dla próbki C40, dla której ubytek osiągnął 15%, podczas gdy w analogicznej próbce V40 nie przekroczył 3%. Różnica ta potwierdza skuteczność RF jako modyfikatora intensyfikującego proces degradacji kompozytów PLA/BT.

Zbieżność ubytków mas z obserwacjami morfologicznymi jednoznacznie wskazuje, że obecność RF istotnie intensyfikuje procesy biodegradacyjne. Prawdopodobnie ma to związek z jej biologiczną aktywnością jako związku

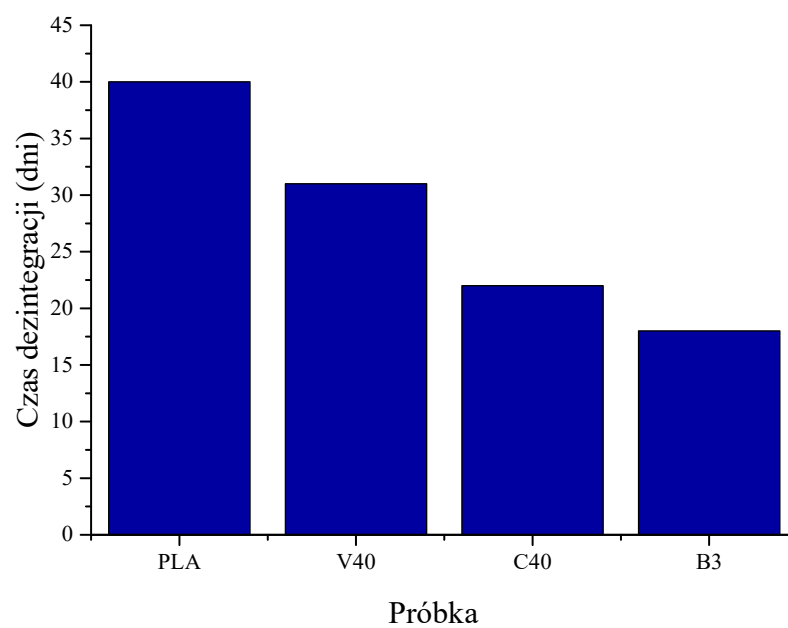
uczestniczącego w metabolizmie komórkowym, m.in. w cyklu Krebsa, która może wspomagać rozwój mikroorganizmów na powierzchni kompozytu [287].

Celem wprowadzenia RF do kompozytów PLA/BT było zwiększenie ich podatności na degradację biologiczną (PN-EN ISO 846), przy jednoczesnym zachowaniu właściwości piezoelektrycznych istotnych dla zastosowań implantologicznych. Uzyskane wyniki wykazały, że obecność RF prowadzi do umiarkowanego obniżenia wartości współczynnika d_{33} , jednak efekt piezoelektryczny pozostaje wyraźnie obecny i mieści się w zakresie uznawanym za biologicznie aktywny. We wszystkich analizowanych parach próbek o tej samej zawartości BT, obecność RF zwiększała zarówno ubytek masy, jak i zakres zmian powierzchniowych obserwowanych w analizie SEM, co wskazuje na intensyfikację porostania mikrobiologicznego i większą podatność na degradację.

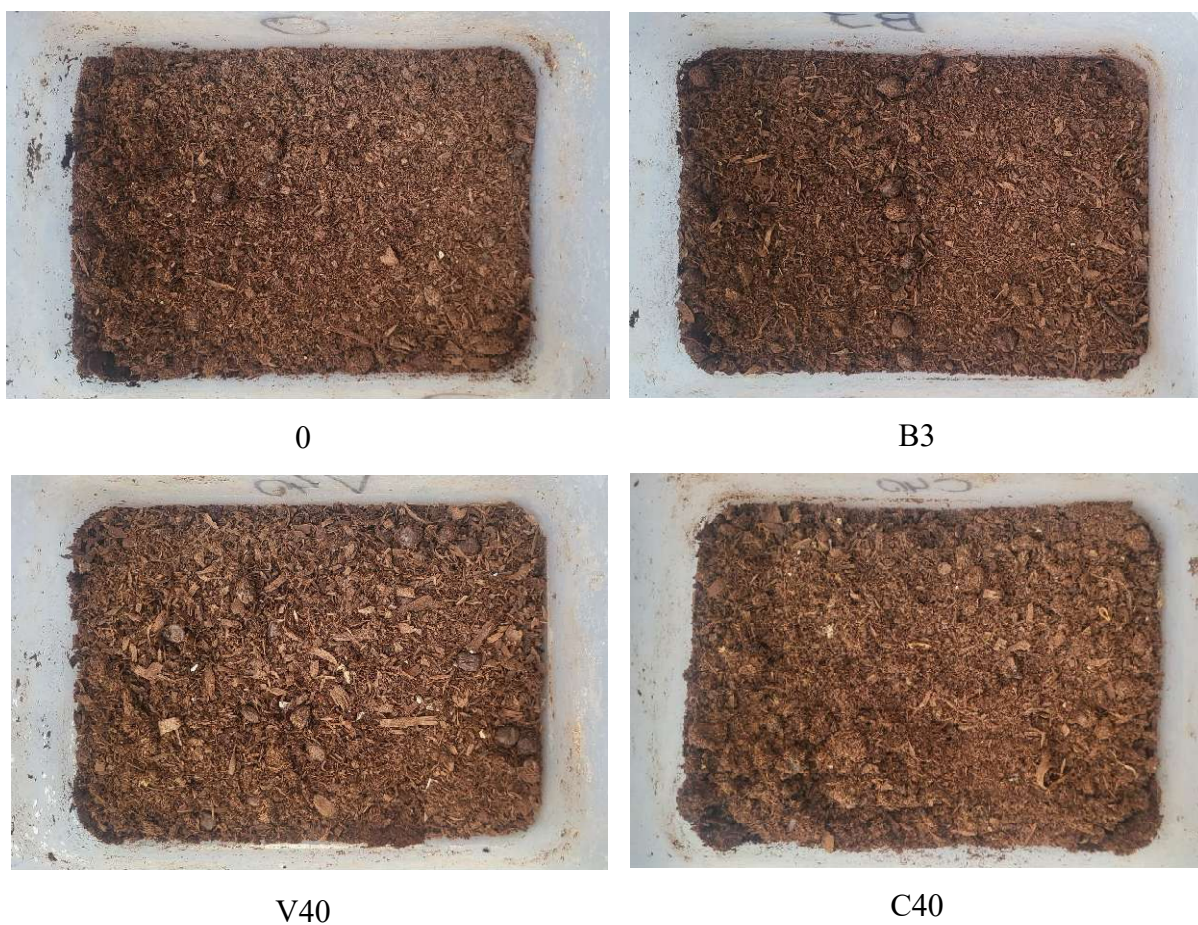
Kompozyty PLA/BT/RF łączą zatem cechy kluczowe z punktu widzenia dalszych badań właściwości: zdolność do generowania ładunku piezoelektrycznego (d_{33}) oraz zwiększoną podatność na biodegradację, co czyni je obiecującymi do dalszej oceny biogodności i potencjalnych zastosowań w materiałach resorbowalnych. Tym samym, uzyskane wyniki realizują cel pracy, dotyczący oceny wpływu wprowadzenia RF na właściwości piezoelektryczne i biodegradacyjne kompozytów PLA/BT.

6.8 Ocena biogodności i aktywności biologicznej kompozytów

W celu przybliżenia wpływu napętniaczy na dynamikę procesu degradacji materiału, badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 20200, która pozwala na ocenę dezintegracji materiałów w środowisku kompostu przemysłowego. Pomimo, że nie odzwierciedla ono warunków fizjologicznych, mechanizm degradacji PLA, obejmujący hydrolizę wiązań estrowych, depolimeryzację oraz dalszą mineralizację, pozostaje niezmienny niezależnie od charakteru środowiska. Wysoka aktywność mikrobiologiczna oraz podwyższona temperatura panujące podczas testu umożliwiają szybką i porównawczą ocenę wpływu obecności dodatków funkcjonalnych (takich jak BT czy RF) na tempo i przebieg procesu rozkładu materiału. Czas dezintegracji poszczególnych próbek przedstawiono na Rys. 68, a zawartość reaktorów na Rys. 69.



Rys. 68. Czas dezintegracji próbek w warunkach kompostowania zgodnie z normą PN-EN ISO 20200



Rys. 69. Zawartość reaktorów po zakończeniu testu zgodnie z PN-EN ISO 20200

Celem testu nie była klasyczna ocena stopnia dezintegracji kompozytów, lecz porównawcza analiza wpływu zastosowanych napelniaczy na dynamikę degradacji materiału. Z tego względu badanie wykorzystano jako narzędzie do porównania tempa dezintegracji poszczególnych kompozytów.

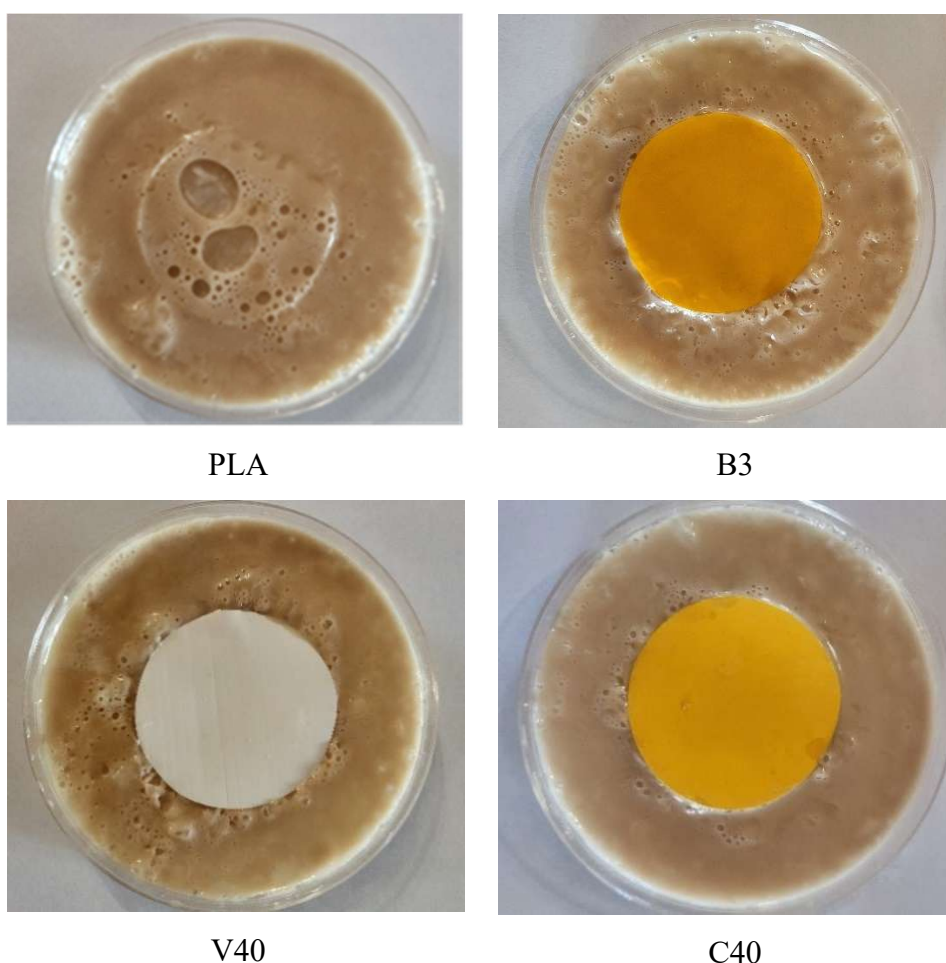
Pomimo, że wszystkie próbki uległy całkowitemu rozkładowi przed upływem 45 dni, inkubację prowadzono do końca przewidzianego okresu, zgodnie z wymaganiami normy. Najkrótszy czas dezintegracji zaobserwowano dla próbki B3 (18 dni), co świadczy o wysokiej skuteczności RF w intensyfikacji procesu rozkładu. Dla porównania, czyste PLA uległo dezintegracji dopiero po około 40 dniach. Próbka V40, zawierająca wyłącznie BT rozkładała się szybciej niż PLA, lecz wolniej niż układy z RF. Podobny trend wystąpił w przypadku C40 i V40. Mimo identycznej zawartości BT, obecność RF w próbce C40 wyraźnie przyspieszyła rozkład próbek (z 27 do 22 dni). Ponieważ RF była jedynym elementem różniącym te kompozyty, można jednoznacznie uznać go za dominujący czynnik przyspieszający degradację, niezależnie od udziału BT.

Badanie przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 20200 uzupełniło wcześniejszą ocenę podatności kompozytów na biodegradację (PN-EN ISO 846) o dane dotyczące tempa i przebiegu dezintegracji w warunkach kompostowania. Wyniki wskazują, że obecność RF wpływa na przebieg procesu degradacji, modyfikując dynamikę rozkładu materiału w środowisku o wysokiej aktywności mikrobiologicznej. Uzyskane dane mogą stanowić punkt odniesienia do oceny przebiegu procesu degradacji w innych układach biologicznych, ponieważ mechanizm rozkładu PLA – oparty na hydrolizie wiązań estrowych, depolimeryzacji i mineralizacji, pozostaje niezmienny niezależnie od charakteru środowiska.

Oceny bezpieczeństwa biologicznego dokonano przeprowadzając eksperyment z udziałem modelowego organizmu eukariotycznego (*S. cerevisiae*), analizując możliwy wpływ PLA, RF i BT na wzrost komórek. W przeciwieństwie do badania PN-EN ISO 20200, które skupiało się na degradacji materiału w środowisku o wysokiej aktywności mikrobiologicznej, niniejszy eksperyment miał na celu sprawdzenie reakcji mikroorganizmów na obecność składników kompozytów. Brak stref inhibicji wzrostu wokół wszystkich próbek wskazuje na brak działania cytotoksycznego wobec modelowych mikroorganizmów eukariotycznych, nawet przy wysokich stężeniach napelniaczy. Zjawiskiem wartym odnotowania była lokalna intensyfikacja procesów metabolicznych komórek wokół próbek zawierających RF, co określono na podstawie

widocznych pęcherzyków powietrza wokół próbki. Zjawisko to może świadczyć o potencjalnym działaniu stymulującym, prawdopodobnie wynikającym z udziału RF w szlakach metabolicznych komórek eukariotycznych [288]. Lokalna intensyfikacja wzrostu kolonii *S. cerevisiae* wokół próbek zawierających RF jest zgodna z jej rolą biologiczną jako niezbędnego kofaktora enzymów uczestniczących w cyklu Krebsa i procesach redoks [287,289,290].

Uzyskane obserwacje sugerują, że RF może wpływać nie tylko na podatność materiału na biodegradację, lecz także na aktywność mikroorganizmów w jego bezpośrednim otoczeniu.



Rys. 70. Płytki Petriego po 48 h inkubacji próbek PLA, B3, V40 i C40 z *S. cerevisiae*

Biorąc pod uwagę stwierdzoną aktywność piezoelektryczną badanych kompozytów, można oczekiwać, że w warunkach rzeczywistego obciążenia mechanicznego synergiczne oddziaływanie efektu piezoelektrycznego i obecności RF może wspierać procesy regeneracyjne, stymulując zarówno zasiedlanie powierzchni implantu, jak i lokalną aktywność metaboliczną komórek [268,289].

W celu oceny cytotoksyczności materiałów badano wpływ ekstraktu kompozytu C40 na żywotność komórek linii 221SK (komórki nerkowe świńskie) oraz A549 (komórki raka płuca), z zastosowaniem testu oceny żywotności komórek (testu MTT). Jako miarę toksyczności przyjęto wartość IC_{50} – stężenie powodujące 50% zahamowanie aktywności metabolicznej w porównaniu do kontroli.

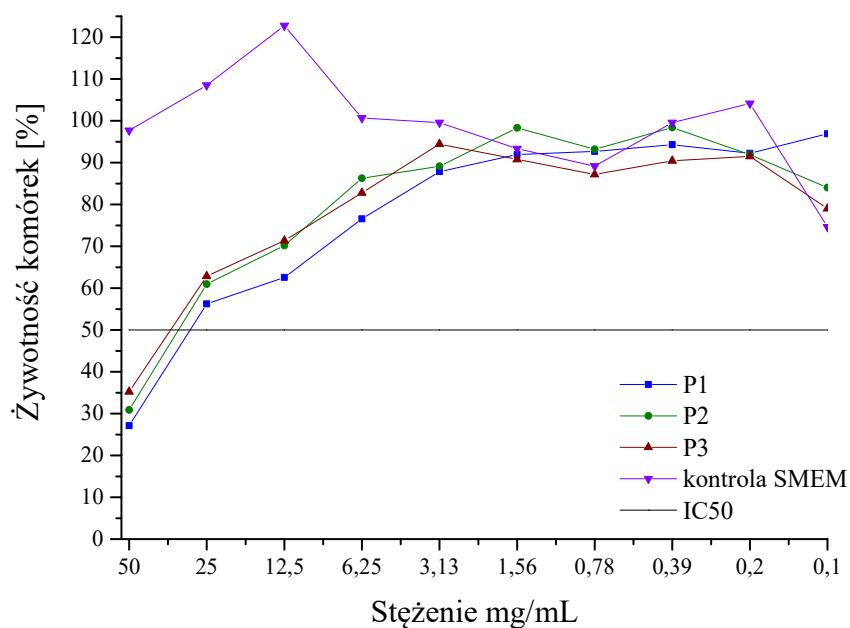
W Tab. 28 zestawiono wartości IC_{50} uzyskane dla ekstraktu kompozytu C40 wobec obu linii komórkowych.

Tab. 28. Wartości średnie IC_{50} dla ekstraktu kompozytu C40 wobec komórek linii 221SK i A549

Linia komórkowa	IC_{50}		
	P1	P2	P3
221 SK	30,34 mg/ml	42,25 mg/ml	36,64 mg/ml
40 A549	17,29 mg/ml	24,16 mg/ml	27,50 mg/ml

Zebrane dane pokazują, że ekstrakt kompozytu C40 działał silniej toksycznie na komórki nowotworowe linii A549 (niedrobnokomórkowy rak płuca) niż na komórki 221SK (komórki nerki pochodzenia świńskiego). Wartość IC_{50} , czyli stężenie ekstraktu powodujące spadek żywotności komórek o 50% w porównaniu do kontroli, wyniosła odpowiednio 23,00 mg/ml dla linii A549 i 36,41 mg/ml dla linii 221SK. Różnica ta wskazuje na większą wrażliwość komórek raka płuca na badany materiał.

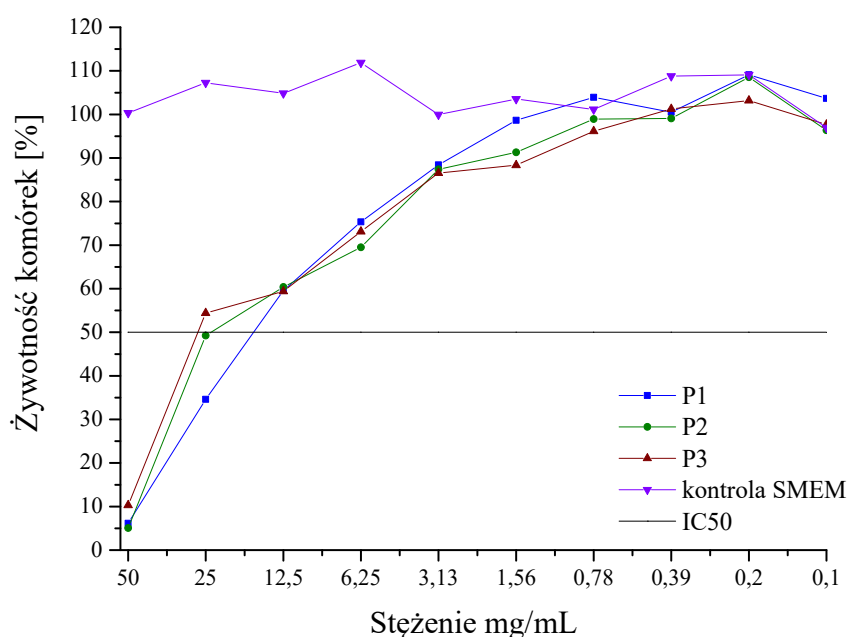
W celu pełniejszej interpretacji wyników przedstawiono wykres zależności procentowej żywotności komórek linii 221SK od stężenia ekstraktu kompozytu C40. Na Rys. 71 oznaczono trzy powtórzenia (P1–P3), linię kontrolną (SMEM) oraz poziom IC_{50} . Przekroczenie wartości powyżej 100% dla kontroli wynika z proliferacji komórek w trakcie inkubacji, co skutkuje wyższą aktywnością metaboliczną w porównaniu do wartości początkowej.



Rys. 71. Wpływ ekstraktu kompozytu C40 na żywotność komórek linii 221SK (nerka świnińska) w teście MTT

Ekstrakt kompozytu C40 wykazuje umiarkowaną toksyczność wobec komórek nerek w wyższych stężeniach, natomiast w niższych (poniżej 12,5 mg/ml) wpływ na żywotność komórek jest pomijalny. Odpowiedzi komórek są powtarzalne, a wartości mieszczą się w zakresie typowym dla materiałów o akceptowalnej biokompatybilności *in vitro*. Wartość IC_{50} wyznaczona dla tej linii komórkowej (36,41 mg/ml) przekracza próg 30 mg/ml, który zgodnie z kryteriami normy PN-EN ISO 10993-5 uznawany jest za granicę niskiej cytotoksyczności i potencjalnej biokompatybilności w badaniach *in vitro* [291].

Wyniki badania wpływu ekstraktu kompozytu C40 na komórki linii A549 przedstawiono na Rys. 72



Rys. 72. Wpływ ekstraktu kompozytu C40 (próbka 79_25) na żywotność komórek linii A549 (rak płuca) w teście MTT

Krzywe przedstawione na wykresie wskazują, że ekstrakt kompozytu C40 wykazuje wyraźnie silniejsze działanie cytotoksyczne wobec komórek nowotworowych linii A549 w porównaniu do komórek zdrowych. Dla wyższych stężeń (od 50 do 12,5 mg/ml) zaobserwowano istotny spadek żywotności komórek, natomiast przy niższych stężeniach (poniżej 6,25 mg/ml) odpowiedź stabilizowała się, osiągając poziomy zbliżony do kontroli. Wartość IC_{50} wyznaczona na podstawie krzywych P1–P3 wyniosła średnio 23 mg/ml, co zgodnie z klasyfikacją cytotoksyczności przyjętą w literaturze oraz normie PN-EN ISO 10993-5 wskazuje na umiarkowaną toksyczność w warunkach *in vitro*.

Zgodnie z kryteriami normy PN-EN ISO 10993-5 [292], za materiał akceptowalny biologicznie w warunkach *in vitro* uznaje się taki, dla którego wartość IC_{50} przekracza 30 mg/ml. W przypadku komórek 221SK wartość ta wyniosła 36,41 mg/ml, co pozwala zakwalifikować ekstrakt kompozytu C40 jako materiał o niskiej cytotoksyczności wobec komórek zdrowych.

Należy podkreślić, że analizie poddano ekstrakt materiału kompozytowego, a więc frakcję rozpuszczalną zawierającą związki potencjalnie uwalniane z powierzchni implantu. W warunkach klinicznych kompozyt funkcjonowałby jako ciało stałe, co ogranicza rzeczywistą ekspozycję komórek. Mimo tych ograniczeń, uzyskane wartości IC_{50} , zwłaszcza wobec komórek zdrowych, wskazują na niską

cytotoksyczność *in vitro*, co stanowi pozytywną przesłankę do dalszej oceny materiału. Test oceny żywotności komórek (test MTT) nie umożliwia pełnej oceny bezpieczeństwa biologicznego ani mechanizmów działania, jednak uzyskane wyniki stanowią wystarczającą podstawę do kontynuacji badań zgodnych z wymaganiami normy PN-EN ISO 10993, uwzględniających przewidywane warunki kliniczne zastosowania materiału.

Uzyskane wyniki podkreślają synergiczne działanie zastosowanych modyfikacji: obecność RF nie tylko przyspieszała degradację materiału, ale także sprzyjała zasiedlaniu powierzchni kompozytu przez komórki eukariotyczne. W połączeniu z utrzymaną funkcjonalnością piezoelektryczną, takie właściwości materiału tworzą podstawy do dalszego rozwoju biodegradowalnych, aktywnych implantów wspomagających regenerację tkanek. Co więcej, RF wykazuje działanie antyoksydacyjne oraz antybakteryjne wobec patogenów takich jak *Staphylococcus aureus* [293,294], co może dodatkowo wspierać procesy regeneracji tkanek poprzez ograniczenie ryzyka infekcji.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych zrealizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej sformułowano najważniejsze wnioski o charakterze poznawczym i użytkowym:

1. Zastosowana metoda wytwarzania (wytlaczanie dwuślimakowe) pozwala uzyskać kompozyty o jednorodnej mikrostrukturze do 40% obj. BT. Analiza TG potwierdziła rzeczywistą zawartość BT zgodną z założeniami, a obserwacje SEM nie wykazały aglomeracji. W kompozytach zawierających BT utrzymano równomierną dyspersję cząstek napelnacza w całej objętości. Wraz ze wzrostem udziału BT zwiększa się zagęszczenie cząstek, bez tworzenia istotnych skupisk.
2. Wykazano, że ryboflawina (RF) zachowuje stabilność w warunkach przemysłowego wytłaczania i może być skutecznie wprowadzana do osnowy PLA w procesie przetwórczym. Badania wykazały, że rozkład RF przebiega w dwóch etapach, przy czym pierwszy etap rozpoczyna się w temperaturze 235°C, poza oknem przetwórczym PLA (od 175 do 230°C). Tytanian baru pozostaje stabilny w badanym zakresie temperatur (do 800 stopni). Oba składniki mogą być wprowadzane do osnowy PLA metodą wytłaczania.
3. Zarówno BT, jak i RF obniżają MFR względem PLA, a efekt jest najsilniejszy, gdy oba dodatki występują łącznie (PLA/BT/RF). Mimo spadku MFR od wartości referencyjnej około 25 g/10 min (PLA) do około 12 g/10 min (PLA/BT, 40% obj. BT) i około 4 g/10 min (PLA/BT/RF, 40% obj. BT) otrzymane folie zachowują wymaganą jednorodność.
4. Dodatek BT, zwiększa moduł sprężystości kosztem odkształcalności i wytrzymałości na rozciąganie. Wraz ze wzrostem udziału BT następuje przejście od zachowania sprężysto-plastycznego (PLA, V10) do kruchego ($\geq 20\%$ obj. BT), z zanikiem wyraźnej granicy plastyczności i spadkiem σ oraz ϵ . Wraz ze wzrostem napelnienia rośnie moduł zachowawczy (E') w niskich temperaturach. W warunkach fizjologicznych (około 36,6°C) wartości dla próbek kompozytów z 40% BT osiągają około 5,6 GPa. Temperatura zeszklenia wyznaczona z maksimum $\tan \delta$ pozostaje

podobna dla kompozytów zawierających BT (od około 72 do 75°C), co wskazuje na brak wyraźnego wpływu RF na ten parametr.

5. Wartości współczynnika piezoelektrycznego d_{33} wzrastają wraz ze zwiększaniem zawartości BT w kompozytach oraz wydłużaniem czasu polaryzacji. Dla zawartości 40% obj. BT i czasu polaryzacji 20 godzin uzyskano wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} około 5,3 pC/N. W dużym stopniu efekt ten pozostał stabilny w czasie, ponieważ po 30 dniach spadek nie przekroczył 10%. Analiza charakterystyki obciążeniowej wykazała, że przy małych naprężeniach (poniżej 10 kPa) możliwe jest uzyskanie wyższych wartości współczynnika piezoelektrycznego (powyżej 30 pC/N), natomiast przy naprężeniach powyżej 40 kPa współczynnik stabilizował się na poziomie około 7 pC/N.
6. Wprowadzenie RF do kompozytów PLA/BT spowodowało obniżenie wartości d_{33} . Dla zawartości 40% obj. BT z 5,3 do 3,9 pC/N, co odpowiada spadkowi rzędu 26%. Jednak uzyskane wartości pozostają w zakresie wymaganym dla zastosowań implantologicznych. W znacznym stopniu stabilność efektu utrzymuje się w czasie, ponieważ po 30 dniach spadek wartości współczynnika nie przekroczył 10%. Charakterystyka obciążeniowa nie wykazała istotnego wpływu RF na tę zależność, a obserwowany trend został zachowany.
7. Folie PLA modyfikowane RF generują sygnał napięciowy pod obciążeniem skrętnym, przy czym wartość napięcia międzyszczytowego wzrasta zarówno wraz ze zwiększaniem zawartości RF, jak i kąta deformacji. Dla wychylenia 30° odnotowano wzrost z 0,4 mV dla czystego PLA do 10 mV dla próbki zawierającej 20% RF.
8. Na podstawie badań zgodnych z normą PN-EN ISO 846 stwierdzono, że wzrost zawartości BT w kompozytach sprzyja zwiększeniu pokrycia powierzchni i inicjuje zmiany morfologiczne, takie jak mikropory i mikropęknięcia. Pomimo tych efektów, ubytek masy po 28 dniach inkubacji pozostaje umiarkowany i nie przekracza kilku procent (dla kompozytu zawierającego 40% obj. BT wyniósł około 2 do 3%). W próbkach PLA z dodatkiem RF mikroskopowo obserwuje się pierwsze symptomy degradacji (wybrzuszenia, lokalne zagłębienia) przy braku istotnego ubytku masy w ciągu 28 dni, co wskazuje na przebieg wczesnych etapów tego procesu. Dodatek RF

do kompozytów PLA/BT znacząco zintensyfikował porastanie i degradację powierzchniową: w przypadku wysokich napełnień stwierdzono całkowite porośnięcie powierzchni oraz wyraźne zmiany morfologiczne widoczne mikroskopowo. Ubytek masy po 28 dniach wzrósł w tych próbkach do wartości około pięciokrotnie wyższych niż w próbkach bez RF (np. dla 40% obj. BT: z 3% do 15%).

9. Badanie przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 20200 wykazało, że w środowisku o wysokiej aktywności mikrobiologicznej dodatek RF istotnie przyspiesza proces dezintegracji. Czyste PLA uległo całkowitemu rozkładowi w czasie około 40 dni, natomiast kompozyt PLA/BT (40% obj.) – w około 27 dni. Wprowadzenie RF do PLA skróciło czas rozkładu do 18 dni, a dla PLA/BT (40% obj. BT) do 22 dni.
10. Na podstawie badań z udziałem modelowego organizmu eukariotycznego (*S. cerevisiae*) stwierdzono brak stref inhibicji wokół wszystkich próbek potwierdza brak działania cytotoksycznego wobec modelowej mikroflory eukariotycznej. W otoczeniu próbek z RF zaobserwowano lokalną intensyfikację metabolizmu (pęcherzyki), związaną z rolą RF jako kofaktora w szlakach redoks, co może sprzyjać zasiedlaniu powierzchni przez pożądane komórki.
11. W badaniu cytotoksyczności ekstraktu kompozytu C40 wykazano, że komórki nerki świńskiej linii 221SK charakteryzowały się wyższą wartością IC_{50} (36,41 mg/ml) niż komórki niedrobnokomórkowego raka płuca linii A549 (23,00 mg/ml), co wskazuje na ich mniejszą wrażliwość na badany ekstrakt. Wyniki te sugerują, że ekstrakt kompozytu C40 w większym stopniu ograniczał przeżywalność komórek nowotworowych niż zdrowych, co wskazuje na zróżnicowaną wrażliwość badanych linii komórkowych i stanowi podstawę do dalszych badań nad biokompatybilnością materiału.

Podsumowując badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, należy stwierdzić, że wszystkie założone cele badawcze zostały osiągnięte, a przyjęta teza została potwierdzona. Wykazano, że wprowadzenie ryboflawiny (RF) do kompozytów PLA/BT zwiększa ich podatność na biodegradację przy jednoczesnym

zachowaniu właściwości piezoelektrycznych. Najistotniejszym osiągnięciem rozprawy jest opracowanie nowych kompozytów o osnowie z PLA zawierających RF wytwarzanych metodą wytłaczania. Wprowadzenie RF do osnowy PLA umożliwiło uzyskanie mierzalnej odpowiedzi napięciowej w trybie odpowiadającym współczynnikowi d_{14} , natomiast w kompozytach PLA/BT nie wpłynęło istotnie na wartości współczynnika piezoelektrycznego (d_{33}). Jednocześnie RF istotnie poprawiła podatność materiału na biodegradację, co zostało potwierdzone obserwacjami zmian morfologicznych oraz zmianami mas próbek po okresie inkubacji. Badania cytotoksyczności potwierdziły brak negatywnego oddziaływania na zdrowe komórki nerki świńskiej, przy wyraźniejszym efekcie cytotoksycznym wobec ludzkich komórek raka płuca. Przeprowadzone badania stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie biodegradowalnych materiałów piezoelektrycznych oraz tworzą podstawę do prowadzenia dalszych badań w tym obszarze. Uzyskane wyniki nie tylko poszerzają aktualny stan wiedzy, lecz mogą również posłużyć jako punkt wyjścia do projektowania nowoczesnych, funkcjonalnych materiałów przeznaczonych do zastosowań implantologicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły wykazać możliwość połączenia właściwości biodegradowalnych i piezoelektrycznych w jednym materiale oraz wskazały obszary, które mogą stanowić przedmiot dalszych prac badawczych.

Praca w oczywisty sposób nie wyczerpuje tak bardzo interdyscyplinarnej tematyki przedmiotu, niemniej stanowi istotny wkład wiedzy w możliwości wytwarzania nowych, biodegradowalnych kompozytów metodą wytłaczania i polaryzacji elektrycznej. Do celów polaryzacji elektrycznej takich kompozytów opracowano nowe stanowisko badawcze oraz ustalono procedurę polaryzacji. Uzyskane wyniki dają solidne podstawy do kontynuacji badań m.in. w zakresie przeprowadzenia pełnych testów cytotoksyczności, umożliwiających ocenę potencjalnej przydatności kompozytu o takim składzie do zastosowań implantologicznych oraz badań dalszego przetwórstwa z wykorzystaniem technologii addytywnych (druku 3D), co ma obecnie istotne znaczenie w kontekście wytwarzania struktur przestrzennych do zastosowań biomedycznych.

8. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie biodegradowalnych kompozytów piezoelektrycznych na bazie polilaktydu (PLA), wytwarzanych metodą wytlaczania. Podstawą podjętych badań była obserwacja, że PLA posiada naturalne właściwości piezoelektryczne, ale ich poziom jest niski i niewystarczający dla praktycznych zastosowań inżynierskich. Dodatkową barierę stanowi powolny przebieg degradacji PLA w warunkach fizjologicznych, co ogranicza jego wykorzystanie jako materiału w implantach resorbowalnych i innych nowoczesnych biomateriałach. Z tego względu konieczne stało się poszukiwanie metod modyfikacji PLA, które pozwoliłyby na jednoczesne zwiększenie aktywności piezoelektrycznej oraz przyspieszenie biodegradacji, przy zachowaniu biogodności materiału.

Na podstawie analizy literatury przedmiotu wykazano, że materiały piezoelektryczne znajdują szerokie zastosowania w technice i medycynie, jednak każdy z ich typów posiada istotne ograniczenia. Klasyczne materiały ceramiczne charakteryzują się wysoką aktywnością piezoelektryczną, lecz są kruche i nieresorbowalne, co dyskwalifikuje je w wielu aplikacjach biomedycznych. Polimery, takie jak polifluorek winylidenu (PVDF), są łatwe w przetwarzaniu, lecz ich biodegradowalność jest ograniczona. Z kolei polilaktyd (PLA) łączy biodegradowalność z biogodnością, jednak jego naturalna aktywność piezoelektryczna jest niewielka. Analiza doniesień literaturowych wskazała również, że stosowane dotychczas metody modyfikacji PLA nie doprowadziły do jednoczesnej poprawy aktywności piezoelektrycznej i przyspieszenia degradacji. Zidentyfikowana luka badawcza dotyczyła zatem opracowania nowego kompozytu, w którym te właściwości byłyby skutecznie połączone.

Teza rozprawy zakładała, że zastosowanie ryboflawiny (RF) jako dodatku do polilaktydu oraz jego kompozytów zawierających tytanian baru (BT) pozwoli zwiększyć podatność tych materiałów na biodegradację przy jednoczesnym zachowaniu efektu piezoelektrycznego. W ramach realizacji tezy przyjęto za cel określenie wpływu RF na proces degradacji PLA, a także na aktywność piezoelektryczną folii PLA i kompozytów PLA/BT. Zbadano efekt piezoelektryczny, jego stabilność w czasie, podatność na biodegradację oraz wstępnie oceniono biogodność. Tak sformułowane cele miały umożliwić weryfikację, czy wprowadzona modyfikacja pozwala na otrzymanie funkcjonalnych biomateriałów, łączących cechy piezoelektryczne z poprawioną podatnością na biodegradację.

W badaniach wstępnych skoncentrowano się na ocenie możliwości wytwarzania kompozytów PLA/BT metodą wytłaczania oraz na sprawdzeniu, czy uzyskane materiały mogą wykazywać stabilny efekt piezoelektryczny. Analizy mikroskopowe potwierdziły jednorodny w skali obserwacji SEM, rozkład cząstek BT w osnowie, a pomiary piezoelektryczne wykazały uzyskanie stabilnego efektu piezoelektrycznego wyrażonego współczynnikiem d_{33} . Badania mikrobiologiczne wskazały na ograniczoną podatność kompozytów PLA/BT na oddziaływanie mikroorganizmów. Wyniki te potwierdziły zasadność podjęcia dalszych badań, ukierunkowanych na rolę ryboflawiny jako dodatku poprawiającego biodegradowalność.

W badaniach zasadniczych skoncentrowano się na roli ryboflawiny jako dodatku do PLA oraz kompozytów PLA/BT. Wykazano, że obecność RF zwiększa aktywność piezoelektryczną materiałów, umożliwiając uzyskanie odpowiedzi napięciowej w trybie ścinania (d_{14}), a jednocześnie przyspiesza ich biodegradację. Próby degradacji potwierdziły wyższy ubytek masy próbek zawierających RF, a obserwacje morfologii ujawniły procesy degradacji w czasie inkubacji. W przypadku kompozytów PLA/BT modyfikowanych RF stwierdzono, że dodatek ryboflawiny nie obniża znacznie efektu piezoelektrycznego d_{33} , a równocześnie intensyfikuje przebieg degradacji. Wstępne testy cytotoksyczności wykazały, że otrzymane materiały nie wywierają istotnego efektu toksycznego wobec zdrowych komórek, co uzasadnia, podjęcie dalszych, pełnych badań cytotoksyczności i biogodności kompozytu PLA/BT/RF.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że postawiona w rozprawie teza została zweryfikowana pozytywnie, a zakładane cele pracy osiągnięto. Badania potwierdziły możliwość połączenia w jednym materiale właściwości piezoelektrycznych i biodegradowalnych, a wstępne testy cytotoksyczności nie wykazały cytotoksyczności w badanych warunkach. Opracowane kompozyty mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych prac nad biomateriałami resorbowalnymi o właściwościach piezoelektrycznych.

**The doctoral dissertation of M.Sc. Eng. Natalia Puszczkowska titled:
Biodegradable poly(lactic acid)-based piezoelectric composites
obtained by extrusion**

ABSTRACT

The subject of this doctoral dissertation was the development of biodegradable piezoelectric composites based on polylactide (PLA), produced by extrusion. The basis for the research was the observation that PLA has natural piezoelectric properties, but their level is low and insufficient for practical engineering applications. An additional barrier is the slow degradation of PLA under physiological conditions, which limits its use as a material in resorbable implants and other modern biomaterials. For this reason, it became necessary to search for methods of modifying PLA that would allow for a simultaneous increase in piezoelectric activity and acceleration of biodegradation, while maintaining the biocompatibility of the material.

Based on an analysis of the literature on the subject, it has been shown that piezoelectric materials are widely used in technology and medicine, but each type has significant limitations. Classic ceramic materials are characterized by high piezoelectric activity, but they are brittle and non-absorbable, which disqualifies them in many biomedical applications. Polymers such as polyvinylidene fluoride (PVDF) are easy to process, but their biodegradability is limited. Polylactide (PLA), on the other hand, combines biodegradability with biocompatibility, but its natural piezoelectric activity is low. Analysis of the literature also indicated that the methods used to date to modify PLA have not led to a simultaneous improvement in piezoelectric activity and acceleration of degradation. The identified research gap therefore concerned the development of a new composite in which these properties would be effectively combined.

The thesis assumed that the use of riboflavin (RF) as an additive to polylactide and its composites containing barium titanate (BT) would increase the susceptibility of these materials to biodegradation while maintaining the piezoelectric effect. As part of the thesis, the aim was to determine the effect of RF on the degradation process of PLA, as well as on the piezoelectric activity of PLA films and PLA/BT composites. The piezoelectric effect, its stability over time, susceptibility to biodegradation, and preliminary biocompatibility were investigated. These objectives were formulated to verify whether the introduced modification allows for the production of functional

biomaterials that combine piezoelectric properties with improved susceptibility to biodegradation.

Preliminary studies focused on assessing the possibility of producing PLA/BT composites by extrusion and on verifying whether the obtained materials could exhibit a stable piezoelectric effect. Microscopic analyses confirmed the homogeneous distribution of BT particles in the matrix as observed by SEM, and piezoelectric measurements showed a stable piezoelectric effect expressed by the d_{33} coefficient. Microbiological tests indicated limited susceptibility of PLA/BT composites to the action of microorganisms. These results confirmed the validity of further research focused on the role of riboflavin as an additive improving biodegradability.

The main research focused on the role of riboflavin as an additive to PLA and PLA/BT composites. It was shown that the presence of RF increases the piezoelectric activity of materials, enabling a voltage response in shear mode (d_{14}), while accelerating their biodegradation. Degradation tests confirmed a higher mass loss in samples containing RF, and morphological observations revealed degradation processes during incubation. In the case of RF-modified PLA/BT composites, it was found that the addition of riboflavin does not significantly reduce the piezoelectric effect d_{33} , while intensifying the degradation process. Preliminary cytotoxicity tests showed that the obtained materials did not show significant toxicity on healthy cells, which justifies further comprehensive cytotoxicity and biocompatibility studies of the PLA/BT/RF composite.

Based on the conducted research, it can be concluded that the thesis put forward in the dissertation has been positively verified and the assumed objectives of the work have been achieved. The studies confirmed the possibility of combining piezoelectric and biodegradable properties in a single material, and preliminary cytotoxicity tests did not show cytotoxicity under the tested conditions. The developed composites may serve as a starting point for further work on resorbable biomaterials with piezoelectric properties.

9. LITERATURA

- [1] Smith M, Kar-Narayan S. Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities. *International Materials Reviews* 2022;67:65–88. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1915935>.
- [2] Zhang S, Zhang H, Sun J, Javanmardi N, Li T, Jin F, et al. A review of recent advances of piezoelectric poly-L-lactic acid for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 2024;276:133748. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133748>.
- [3] Jacob J, More N, Kalia K, Kapusetti G. Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering. *Inflamm Regen* 2018;38:2. <https://doi.org/10.1186/s41232-018-0059-8>.
- [4] Nuss KMR, von Rechenberg B. Biocompatibility Issues with Modern Implants in Bone - A Review for Clinical Orthopedics. *Open Orthop J* 2008;2:66–78. <https://doi.org/10.2174/1874325000802010066>.
- [5] Hariraksapitak P, Suwantong O, Pavasant P, Supaphol P. Effectual drug-releasing porous scaffolds from 1,6-diisocyanatohexane-extended poly(1,4-butylene succinate) for bone tissue regeneration. *Polymer* 2008;49:2678–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.006>.
- [6] Najjari A, Aghdam RM, Ebrahimi SAS, K SS, Krishnan S, Shanthi C, et al. Smart piezoelectric biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: a review. *Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik* 2022;67:71–88. <https://doi.org/10.1515/bmt-2021-0265>.
- [7] Godavitarne C, Robertson A, Peters J, Rogers B. Biodegradable materials. *Orthopaedics and Trauma* 2017;31:316–20. <https://doi.org/10.1016/j.mporth.2017.07.011>.
- [8] Li H, Chang J, Cao A, Wang J. in vitro Evaluation of Biodegradable Poly(butylene succinate) as a Novel Biomaterial. *Macromolecular Bioscience* 2005;5:433–40. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400183>.
- [9] Wang H, Ji J, Zhang W, Wang W, Zhang Y, Wu Z, et al. Rat calvaria osteoblast behavior and antibacterial properties of O₂ and N₂ plasma-implanted biodegradable poly(butylene succinate). *Acta Biomaterialia* 2010;6:154–9. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.07.026>.
- [10] Mason WP. Piezoelectricity, its history and applications. *The Journal of the Acoustical Society of America* 1981;70:1561–6. <https://doi.org/10.1121/1.387221>.
- [11] Sappati KK, Bhadra S. Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review. *Sensors* 2018;18:3605. <https://doi.org/10.3390/s18113605>.
- [12] Kalimuldina G, Turdakyn N, Abay I, Medeubayev A, Nurpeissova A, Adair D, et al. A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications. *Sensors (Basel)* 2020;20:5214. <https://doi.org/10.3390/s20185214>.

- [13] Ponnammma D, Chamakh MM, Deshmukh K, Basheer Ahamed M, Erturk A, Sharma P, et al. Ceramic-Based Polymer Nanocomposites as Piezoelectric Materials. In: Ponnammma D, Sadasivuni KK, Cabibihan J-J, Al-Maadeed MA-A, editors. *Smart Polymer Nanocomposites: Energy Harvesting, Self-Healing and Shape Memory Applications*, Cham: Springer International Publishing; 2017, p. 77–93. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50424-7_3.
- [14] Mishra S, Unnikrishnan L, Nayak SK, Mohanty S. Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review. *Macromolecular Materials and Engineering* 2019;304:1800463. <https://doi.org/10.1002/mame.201800463>.
- [15] Dai X, Yao X, Zhang W, Cui H, Ren Y, Deng J, et al. The Osteogenic Role of Barium Titanate/Poly(lactic Acid) Piezoelectric Composite Membranes as Guiding Membranes for Bone Tissue Regeneration. *IJN* 2022;17:4339–53. <https://doi.org/10.2147/IJN.S378422>.
- [16] Fukada E. Piezoelectric Properties of Poly-L-lactic acid. *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan* 1991;34:269–72.
- [17] Farahani A, Zarei-Hanzaki A, Abedi HR, Haririan I, Akrami M, Aalipour Z, et al. An investigation into the poly(lactic acid) texturization through thermomechanical processing and the improved d33 piezoelectric outcome of the fabricated scaffolds. *Journal of Materials Research and Technology* 2021;15:6356–66. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.048>.
- [18] Bernard F, Gimeno L, Viala B, Gusarov B, Cugat O. Direct Piezoelectric Coefficient Measurements of PVDF and PLLA under Controlled Strain and Stress. *Proceedings* 2017;1:335. <https://doi.org/10.3390/proceedings1040335>.
- [19] Smith M, Calahorra Y, Jing Q, Kar-Narayan S. Direct observation of shear piezoelectricity in poly-l-lactic acid nanowires. *APL Materials* 2017;5:074105. <https://doi.org/10.1063/1.4979547>.
- [20] Roberts S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. *Phys Rev* 1947;71:890–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.890>.
- [21] Jaffe B, Roth RS, Marzullo S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *Journal of Applied Physics* 1954;25:809–10. <https://doi.org/10.1063/1.1721741>.
- [22] Zhao B, Su Y, Xue R, Wang Y, Miao L, Yao M, et al. Degradable flexible piezoelectric nanogenerator based on two-dimensional barium titanate nanosheets and poly(lactic acid). *Mater Chem Front* 2023;7:3082–92. <https://doi.org/10.1039/D2QM01380K>.
- [23] Yan T, Chen H, Yi K, Wang J, Xu P, Chu B. Synergistic effect of barium titanate and insulating fillers on dielectric performance of sandwich-structured PLA composites. *Composites Communications* 2022;29:101027. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.101027>.

- [24] Kapat K, Shubhra QTH, Zhou M, Leeuwenburgh S. Piezoelectric Nano-Biomaterials for Biomedicine and Tissue Regeneration. *Advanced Functional Materials* 2020;30:1909045. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909045>.
- [25] Lawal A, Kalyon DM. Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders. *Polymer Engineering & Science* 1995;35:1325–38. <https://doi.org/10.1002/pen.760351702>.
- [26] Dani SS, Tripathy A, Alluri NR, Balasubramaniam S, Ramadoss A. A critical review: the impact of electrical poling on the longitudinal piezoelectric strain coefficient. *Mater Adv* 2022;3:8886–921. <https://doi.org/10.1039/D2MA00559J>.
- [27] Arikan E, Holtmannspötter J, Zimmer F, Hofmann T, Gudladt H-J. The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding on polymers - Washability of chemical functionalization without reducing adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019;95:102409. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102409>.
- [28] Tamayo-Vegas S, Muhsan A, Liu C, Tarfaoui M, Lafdi K. The Effect of Agglomeration on the Electrical and Mechanical Properties of Polymer Matrix Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotubes. *Polymers* 2022;14:1842. <https://doi.org/10.3390/polym14091842>.
- [29] Hong RY, Chen Q. Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Polymer Matrices: Challenges and Solutions. In: Kalia S, Haldorai Y, editors. *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, Cham: Springer International Publishing; 2015, p. 1–38. https://doi.org/10.1007/12_2014_286.
- [30] Nair LS, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* 2007;32:762–98. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>.
- [31] Elsayy MA, Kim K-H, Park J-W, Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;79:1346–52. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [32] Janczak K, Mazuryk A, Lisewska D, Puszczkowska N, Fiedurek K. Comparative studies on the effectiveness of proteases and enzymes from dietary supplements in the degradation of polylactide (PLA). *International Biodeterioration & Biodegradation* 2025;196:105950. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2024.105950>.
- [33] García-Sobrino R, Muñoz M, Rodríguez-Jara E, Rams J, Torres B, Cifuentes SC. Bioabsorbable Composites Based on Polymeric Matrix (PLA and PCL) Reinforced with Magnesium (Mg) for Use in Bone Regeneration Therapy: Physicochemical Properties and Biological Evaluation. *Polymers* 2023;15:4667. <https://doi.org/10.3390/polym15244667>.
- [34] Aliotta L, Cinelli P, Coltelli MB, Righetti MC, Gazzano M, Lazzeri A. Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA). *European Polymer Journal* 2017;93:822–32. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.041>.

- [35] Janczak K, Mazuryk A, Lisewska D, Puszczykowska N, Fiedurek K. Mikroorganizmy jako czynnik zmniejszający zanieczyszczenie środowiska mikroplastikami. *Przemysł Chemiczny* 2023;T. 102, nr 10. <https://doi.org/10.15199/62.2023.10.14>.
- [36] Farahani A, Zarei-Hanzaki A, Abedi HR, Tayebi L, Mostafavi E. Polylactic Acid Piezo-Biopolymers: Chemistry, Structural Evolution, Fabrication Methods, and Tissue Engineering Applications. *Journal of Functional Biomaterials* 2021;12:71. <https://doi.org/10.3390/jfb12040071>.
- [37] Zhang Z, Wang L, Zhang Q, Li H, Xiang Y, Wang X, et al. Effective electrical stimulation by a Poly(l-lactic acid)/Vitamin B2-Based piezoelectric generator promotes wound healing. *European Polymer Journal* 2023;189:111962. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111962>.
- [38] Li B, Hu X, Zhang Q, Peng X, Xiang Y. Improved piezoelectricity of polylactide using vitamin B2 for poling-free mechanical and acoustic nanogenerators. *J Mater Sci* 2021;56:902–12. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05283-1>.
- [39] Ballato A. Piezoelectricity: history and new thrusts. 1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings, vol. 1, 1996, p. 575–83 vol.1. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1996.584046>.
- [40] Katzir S. The Discovery of the Piezoelectric Effect. *Archive for History of Exact Sciences* 2003;57:61–91.
- [41] Jiménez R, Jiménez B. Pyroelectricity in Polycrystalline Ferroelectrics. In: Pardo L, Ricote J, editors. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2011, p. 573–616. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2875-4_12.
- [42] Curie J, Curie & Jacques, Curie & Pierre. Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. *Comptes Rendus* 1880;91:383–6.
- [43] Lippmann G. Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques. *J Phys Theor Appl* 1881;10:381–94. <https://doi.org/10.1051/jphystap:0188100100038100>.
- [44] Curie J, Curie & Jacques, Curie & Pierre. Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. *Comptes Rendus* 1881;93:1137–40.
- [45] Zaszczyńska A, Gradys A, Sajkiewicz P. Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices. *Polymers* 2020;12:2754. <https://doi.org/10.3390/polym12112754>.
- [46] Wang S, Yang J, Lu P, Yang S, Guo L, Hao Y, et al. Speech Communication System Based on Piezoelectric Electret Mechanical Antenna. *Applied Sciences* 2023;13:2332. <https://doi.org/10.3390/app13042332>.

- [47] Fath A, Xia T, Li W. Recent Advances in the Application of Piezoelectric Materials in Microrobotic Systems. *Micromachines* (Basel) 2022;13:1422. <https://doi.org/10.3390/mi13091422>.
- [48] Li Z-X, Yang X-M, Li Z. Application of Cement-Based Piezoelectric Sensors for Monitoring Traffic Flows. *Journal of Transportation Engineering* 2006;132:565–73. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-947X\(2006\)132:7\(565\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(2006)132:7(565)).
- [49] Manbachi A, Manbachi A, Cobbold R SC. Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection. *Ultrasound* 2011;19:187–96. <https://doi.org/10.1258/ult.2011.011027>.
- [50] Guler U, Tufan TB, Chakravarti A, Jin Y, Ghovanloo M. Implantable and Wearable Sensors for Assistive Technologies. In: Narayan R, editor. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors* (First Edition), Oxford: Elsevier; 2023, p. 449–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00072-8>.
- [51] APC International L, Ltd. APC International L. *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*. APC International; 2011.
- [52] Akdogğan EK, Safari A. Thermodynamics of Ferroelectricity. In: Safari A, Akdogğan EK, editors. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Boston, MA: Springer US; 2008, p. 3–16. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2_1.
- [53] Kaltenbacher M, Kaltenbacher B. Modeling and Numerical Simulation of Ferroelectric Material Behavior Using Hysteresis Operators. *Ferroelectrics - Characterization and Modeling*, IntechOpen; 2011, p. 561–686. <https://doi.org/10.5772/18530>.
- [54] Taleb S. Enhancement of composite polymer piezoelectric materials and their potential engineering applications. University of Groningen, 2024. <https://doi.org/10.33612/diss.1036422684>.
- [55] Aliotta L, Sciara LM, Cinelli P, Canesi I, Lazzeri A. Improvement of the PLA Crystallinity and Heat Distortion Temperature Optimizing the Content of Nucleating Agents and the Injection Molding Cycle Time. *Polymers* 2022;14:977. <https://doi.org/10.3390/polym14050977>.
- [56] Wang Y, Lei D, Wu L, Ma R, Ning H, Hu N, et al. Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review. *Open Physics* 2023;21. <https://doi.org/10.1515/phys-2022-0255>.
- [57] Mason WP. *Physical Acoustics: Principles and Methods*. vol. 1. I. London: Academic Press; 1964.
- [58] Ali M, Bathaei MJ, Istif E, Karimi SNH, Beker L. Biodegradable Piezoelectric Polymers: Recent Advancements in Materials and Applications. *Advanced Healthcare Materials* n.d.;n/a:2300318. <https://doi.org/10.1002/adhm.202300318>.
- [59] Bystrov VS, Bdikin IK, Heredia A, Pullar RC, Mishina ED, Sigov AS, et al. Piezoelectricity and Ferroelectricity in Biomaterials: From Proteins to Self-

- assembled Peptide Nanotubes. In: Ciofani G, Menciassi A, editors. *Piezoelectric Nanomaterials for Biomedical Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer; 2012, p. 187–211. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28044-3_7.
- [60] Chen X, Chen & Xiaoliang, Parida & Kaushik, Wang & Jiangxin, Xiong & Jiaqing, Lin & Meng-F, et al. A Stretchable and Transparent Nanocomposite Nanogenerator for Self-Powered Physiological Monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017;9:42200–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13767>.
 - [61] Denning D, Kilpatrick JI, Fukada E, Zhang N, Habelitz S, Fertala A, et al. Piezoelectric Tensor of Collagen Fibrils Determined at the Nanoscale. *ACS Biomater Sci Eng* 2017;3:929–35. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00183>.
 - [62] Guerin S, Guerin & Sarah, Stapleton & Aimee, Chovan & Drahomir, Mouras & Rabah, Gleeson & Matthew, et al. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. *Nature Materials* 2018;17:180–6. <https://doi.org/10.1038/nmat5045>.
 - [63] Dong X, Ospeck M, Iwasa KH. Piezoelectric Reciprocal Relationship of the Membrane Motor in the Cochlear Outer Hair Cell. *Biophysical Journal* 2002;82:1254–9. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75481-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75481-7).
 - [64] Sekitani T, Someya T. Stretchable Organic Transistors. *Stretchable Electronics*, John Wiley & Sons, Ltd; 2012, p. 271–85. <https://doi.org/10.1002/9783527646982.ch11>.
 - [65] Horan RL, Antle K, Collette AL, Wang Y, Huang J, Moreau JE, et al. In vitro degradation of silk fibroin. *Biomaterials* 2005;26:3385–93. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.020>.
 - [66] Fukada E. New Piezoelectric Polymers. *Jpn J Appl Phys* 1998;37:2775. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.2775>.
 - [67] Wu N, Cheng X, Zhong Q, Zhong J, Li W, Wang B, et al. Cellular polypropylene piezoelectret for human body energy harvesting and health monitoring. *Advanced Functional Materials* 2015;25:4788–94.
 - [68] Zviagin AS, Chernozem RV, Surmeneva MA, Pyeon M, Frank M, Ludwig T, et al. Enhanced piezoelectric response of hybrid biodegradable 3D poly(3-hydroxybutyrate) scaffolds coated with hydrothermally deposited ZnO for biomedical applications. *European Polymer Journal* 2019;117:272–9. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.016>.
 - [69] Zhang J, Gong S, Wang C, Jeong D-Y, Wang ZL, Ren K. Biodegradable Electrospun Poly(lactic acid) Nanofibers for Effective PM 2.5 Removal. *Macromolecular Materials and Engineering* 2019;304:1900259. <https://doi.org/10.1002/mame.201900259>.

- [70] Sezer N, Koç M. A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy* 2021;80:105567. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.
- [71] Yoshikawa S, Selvaraj U, Moses P, Withams J, Meyer R, Shrout T. Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT] Fibers-Fabrication and Measurement Methods. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 1995;6:152–8. <https://doi.org/10.1177/1045389X9500600202>.
- [72] Safari A, Janas VF. Processing of fine-scale piezoelectric ceramic/polymer composites for transducer applications. *Ferroelectrics* 1997;196:187–90. <https://doi.org/10.1080/00150199708224159>.
- [73] Steinhausen R, Hauke T, Beige H, Watzka W, Lange U, Sporn D, et al. Properties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content. *Journal of the European Ceramic Society* 2001;21:1459–62. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00041-3).
- [74] Li K, Chan HL-W, Choy C-L. Study of Zinc and Niobium Modified Lead Zirconate Titanate Fiber/Epoxy 1–3 Composites. *Jpn J Appl Phys* 2002;41:6989. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.6989>.
- [75] Mahapatra SD, Mohapatra PC, Aria AI, Christie G, Mishra YK, Hofmann S, et al. Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials. *Advanced Science* 2021;8:2100864. <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>.
- [76] Theissmann R, Schmitt LA, Kling J, Schierholz R, Schönau KA, Fuess H, et al. Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect. *Journal of Applied Physics* 2007;102:024111. <https://doi.org/10.1063/1.2753569>.
- [77] Liu X, Zhang S, Luo J, Shrout TR, Cao W. Complete set of material constants of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystal with morphotropic phase boundary composition. *Journal of Applied Physics* 2009;106:074112. <https://doi.org/10.1063/1.3243169>.
- [78] Yoo J, Lee C, Chung K, Paik D, Yeongho J. Microstructural and piezoelectric properties of PZN substituted PMN-PZT ceramics for multilayer piezoelectric transformer. *Journal of Electroceramics - J ELECTROCERAM* 2006;17:519–24. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-7723-0>.
- [79] Kozielski L, Lisińska-Czekaj A, Czekaj D. Graded PZT ceramics for piezoelectric transformers. *Progress in Solid State Chemistry* 2007;35:521–30. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.030>.
- [80] Panda PK. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J Mater Sci* 2009;44:5049–62. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>.
- [81] Kang HB, Chang J, Koh K, Lin L, Cho YS. High Quality Mn-Doped (Na,K)NbO₃ Nanofibers for Flexible Piezoelectric Nanogenerators. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:10576–82. <https://doi.org/10.1021/am502234q>.

- [82] Devonshire AF. XCVI. Theory of barium titanate. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 1949;40:1040–63. <https://doi.org/10.1080/14786444908561372>.
- [83] C.A. Randall, R.E. Newnham, L.E. Cross. History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃ n.d.
- [84] Wada Y, Hayakawa R. Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers. Jpn J Appl Phys 1976;15:2041. <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.2041>.
- [85] Damodaran AR, Breckenfeld E, Chen Z, Lee S, Martin LW. Enhancement of Ferroelectric Curie Temperature in BaTiO₃ Films via Strain-Induced Defect Dipole Alignment. Advanced Materials 2014;26:6341–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201400254>.
- [86] Sakayori K, Matsui Y, Abe H, Nakamura E, Kenmoku M, Hara T, et al. Curie Temperature of BaTiO₃. Jpn J Appl Phys 1995;34:5443. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.5443>.
- [87] Almeida GN, de Souza RN, Lima LFS, Mohallem NDS, da Silva EP, Silva AMA. The Influence of the Synthesis Method on the Characteristics of BaTiO₃. Materials 2023;16:3031. <https://doi.org/10.3390/ma16083031>.
- [88] Su J, Zhang J. Recent development on modification of synthesized barium titanate (BaTiO₃) and polymer/BaTiO₃ dielectric composites. J Mater Sci: Mater Electron 2019;30:1957–75. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0494-y>.
- [89] Acosta M, Novak N, Rojas V, Patel S, Vaish R, Koruza J, et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. Applied Physics Reviews 2017;4:041305. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>.
- [90] Charoonsuk T, Sriphan S, Nawanil C, Chanlek N, Vittayakorn W, Vittayakorn N. Tetragonal BaTiO₃ nanowires: a template-free salt-flux-assisted synthesis and its piezoelectric response based on mechanical energy harvesting. J Mater Chem C 2019;7:8277–86. <https://doi.org/10.1039/C9TC01622H>.
- [91] Karaki T, Yan K, Miyamoto T, Adachi M. Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Large Dielectric and Piezoelectric Constants Manufactured from BaTiO₃ Nano-Powder. Jpn J Appl Phys 2007;46:L97. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L97>.
- [92] Zhang M, Fop S, Kramer D, Garcia-Araez N, Hector AL. A La and Nb co-doped BaTiO₃ film with positive-temperature-coefficient of resistance for thermal protection of batteries. J Mater Chem A 2022;10:11587–99. <https://doi.org/10.1039/D2TA00998F>.
- [93] Jebli M, Dhahri J, Hamdaoui N, Henda MB. Impact of niobium-doping on the impedance aspects and electrical conductivity mechanisms of Ba_{0.97}La_{0.02}Ti_{1-x}Nb_{4x}/5O₃ solid solution. Appl Phys A 2024;130:488. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07648-8>.
- [94] Wang D, Wang G, Lu Z, Al-Jlaihawi Z, Feteira A. Crystal Structure, Phase Transitions and Photoferroelectric Properties of KNbO₃-Based Lead-Free

- Ferroelectric Ceramics: A Brief Review. *Front Mater* 2020;7. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00091>.
- [95] Piah HMA, Rashid MWA, Azlan UA-A, Hatta MAM, Piah HMA, Rashid MWA, et al. Potassium sodium niobate (KNN) lead-free piezoceramics: A review of phase boundary engineering based on KNN materials. *AIMSMATES* 2023;10:835–61. <https://doi.org/10.3934/matensci.2023045>.
- [96] Karuppanan A, Athikesavan V, Bhargav PB, Ramasamy P. Synthesis and characterization of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics for energy storage applications. *J Mater Sci: Mater Electron* 2021;32:717–26. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04851-0>.
- [97] Bhadwal N, Ben Mrad R, Behdian K. Review of Zinc Oxide Piezoelectric Nanogenerators: Piezoelectric Properties, Composite Structures and Power Output. *Sensors* 2023;23:3859. <https://doi.org/10.3390/s23083859>.
- [98] Soheli SN, Lu Z, Sun D, Shyha I. Lead-Free NaNbO_3 -Based Ceramics for Electrostatic Energy Storage Capacitors. *Ceramics* 2024;7:712–34. <https://doi.org/10.3390/ceramics7020047>.
- [99] Weis RS, Gaylord TK. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl Phys A* 1985;37:191–203. <https://doi.org/10.1007/BF00614817>.
- [100] Supriya S. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ electroceramics: effect of doping, crystal structure mechanisms and piezoelectric response. *J Korean Ceram Soc* 2023;60:451–61. <https://doi.org/10.1007/s43207-023-00290-9>.
- [101] Tian J, Han P. Growth and Characterization on PMN-PT-Based Single Crystals. *Crystals* 2014;4:331–41. <https://doi.org/10.3390/cryst4030331>.
- [102] Yang F, Li M, Li L, Wu P, Pradal-Velázquez E, Sinclair DC. Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite. *J Mater Chem A* 2018;6:5243–54. <https://doi.org/10.1039/C7TA09245H>.
- [103] Jazayeri HE, Lee S-M, Kuhn L, Fahimipour F, Tahriri M, Tayebi L. Polymeric scaffolds for dental pulp tissue engineering: A review. *Dental Materials* 2020;36:e47–58. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.11.005>.
- [104] Zhang X, Zhang C, Lin Y, Hu P, Shen Y, Wang K, et al. Nanocomposite Membranes Enhance Bone Regeneration Through Restoring Physiological Electric Microenvironment. *ACS Nano* 2016;10:7279–86. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02247>.
- [105] Jin L, Ma S, Deng W, Yan C, Yang T, Chu X, et al. Polarization-free high-crystallization β -PVDF piezoelectric nanogenerator toward self-powered 3D acceleration sensor. *Nano Energy* 2018;50:632–8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.068>.

- [106] Singhvi MS, Zinjarde SS, Gokhale DV. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. *Journal of Applied Microbiology* 2019;127:1612–26. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>.
- [107] Kawai H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). *Jpn J Appl Phys* 1969;8:975. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- [108] Dallaev R, Pisarenko T, Sobola D, Orudzhev F, Ramazanov S, Trčka T. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential. *Polymers* 2022;14:4793. <https://doi.org/10.3390/polym14224793>.
- [109] He Z, Rault F, Lewandowski M, Mohsenzadeh E, Salaün F. Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the β Phase and Crystallinity Enhancement. *Polymers* 2021;13:174. <https://doi.org/10.3390/polym13020174>.
- [110] Ford TA, Edward HW. Polyvinylidene fluoride and process for obtaining the same. US2435537A, 1948.
- [111] Ameduri B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem Rev* 2009;109:6632–86. <https://doi.org/10.1021/cr800187m>.
- [112] Kepler RG, Anderson RA. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride. *Journal of Applied Physics* 2008;49:4490–4. <https://doi.org/10.1063/1.325454>.
- [113] Dillon DR, Tenneti KK, Li CY, Ko FK, Sics I, Hsiao BS. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. *Polymer* 2006;47:1678–88. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.015>.
- [114] Mohammadpourfazeli S, Arash S, Ansari A, Yang S, Mallick K, Bagherzadeh R. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods, structure, and electro-mechanical properties. *RSC Adv* 2022;13:370–87. <https://doi.org/10.1039/D2RA06774A>.
- [115] Wu L, Jin Z, Liu Y, Ning H, Liu X, Alamusi, et al. Recent advances in the preparation of PVDF-based piezoelectric materials. *Nanotechnology Reviews* 2022;11:1386–407. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0082>.
- [116] Narita F, Fox M. A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications. *Advanced Engineering Materials* 2018;20:1700743. <https://doi.org/10.1002/adem.201700743>.
- [117] Lasprilla AJR, Martinez GAR, Lunelli BH, Jardini AL, Filho RM. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances* 2012;30:321–8. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>.
- [118] Malinowski R, Łubkowski D. Zmiany wybranych właściwości polilaktydu zachodzące pod wpływem jego trzykrotnego przetwarzania. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2012;Nr 1:10–2.

- [119] Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* 2002;27:1123–63. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [120] Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 2010;101:8493–501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.
- [121] Sencadas V, Ribeiro C, Heredia A, Bdikin IK, Kholkin AL, Lanceros-Mendez S. Local piezoelectric activity of single poly(L-lactic acid) (PLLA) microfibers. *Appl Phys A* 2012;109:51–5. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7095-z>.
- [122] Van de Velde K, Kiekens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing* 2002;21:433–42. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6).
- [123] Kholodovych V, Welsh WJ. Densities of Amorphous and Crystalline Polymers. In: Mark JE, editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*, New York, NY: Springer; 2007, p. 611–7. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_37.
- [124] Sharif A, Mondal S, Hoque ME. Polylactic Acid (PLA)-Based Nanocomposites: Processing and Properties. In: Sanyang ML, Jawaaid M, editors. *Bio-based Polymers and Nanocomposites: Preparation, Processing, Properties & Performance*, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 233–54. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05825-8_11.
- [125] Echeverría C, Limón I, Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M, López D. Development of Highly Crystalline Polylactic Acid with β -Crystalline Phase from the Induced Alignment of Electrospun Fibers. *Polymers* 2021;13:2860. <https://doi.org/10.3390/polym13172860>.
- [126] Righetti MC, Gazzano M, Di Lorenzo ML, Androsch R. Enthalpy of melting of α' - and α -crystals of poly(l-lactic acid). *European Polymer Journal* 2015;70:215–20. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.024>.
- [127] Takahashi K, Sawai D, Yokoyama T, Kanamoto T, Hyon S-H. Crystal transformation from the α - to the β -form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid). *Polymer* 2004;45:4969–76. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.108>.
- [128] Sawai D, Takahashi K, Sasashige A, Kanamoto T, Hyon S-H. Preparation of Oriented β -Form Poly(l-lactic acid) by Solid-State Coextrusion: Effect of Extrusion Variables. *Macromolecules* 2003;36:3601–5. <https://doi.org/10.1021/ma030050z>.
- [129] Lee SJ, Arun AP, Kim KJ. Piezoelectric properties of electrospun poly(l-lactic acid) nanofiber web. *Materials Letters* 2015;148:58–62. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.038>.
- [130] Jiang X, Luo Y, Tian X, Huang D, Reddy N, Yang Y. Chemical Structure of Poly(Lactic Acid). *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Ltd; 2010, p. 67–82. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch6>.

- [131] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer* 2000;41:8909–19. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00234-2).
- [132] Fukada E, Sasaki S. Piezoelectricity of α -chitin. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1975;13:1845–7. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130916>.
- [133] Williams WS, Breger L. Analysis of Stress Distribution and Piezoelectric Response in Cantilever Bending of Bone and Tendon*. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1974;238:121–30. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1974.tb26782.x>.
- [134] Kamel NA. Bio-piezoelectricity: fundamentals and applications in tissue engineering and regenerative medicine. *Biophys Rev* 2022;14:717–33. <https://doi.org/10.1007/s12551-022-00969-z>.
- [135] Ichiki M, Asahi T, Watanabe T, Kobayashi J, Fukada E. Optical and Structural Studies on Poly-lactic Acid. I. Reports on Progress in Polymer Physics in Japan 1992;35:441–4.
- [136] Kobayashi J, Asahi T, Ichiki M, Oikawa A, Suzuki H, Watanabe T, et al. Structural and optical properties of poly lactic acids. *Journal of Applied Physics* 1995;77:2957–73. <https://doi.org/10.1063/1.358712>.
- [137] Fukada E. Piezoelectricity of biopolymers. *Biorheology* 1995;32:593–609. [https://doi.org/10.1016/0006-355X\(95\)00039-C](https://doi.org/10.1016/0006-355X(95)00039-C).
- [138] Ponnammma D, Ogunleye GJ, Sharma P, AlMaadeed MA. 12 - Piezo- and Thermoelectric Materials From Biopolymer Composites. In: Sadasivuni KK, Ponnammma D, Kim J, Cabibihan J-J, AlMaadeed MA, editors. *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier; 2017, p. 333–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00012-7>.
- [139] Curry EJ, Ke K, Chorsi MT, Wrobel KS, Miller AN, Patel A, et al. Biodegradable Piezoelectric Force Sensor. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2018;115:909–14. <https://doi.org/10.1073/pnas.1710874115>.
- [140] Zhang Y, Chen S, Huang C, Dai Y, Zhu S, Wang R, et al. Dynamic regulation of stem cell adhesion and differentiation on degradable piezoelectric poly (L-lactic acid) (PLLA) nanofibers. *Biomed Eng Lett* 2024;14:775–84. <https://doi.org/10.1007/s13534-024-00374-3>.
- [141] Yoshida T, Imoto K, Nakai T, Uwami R, Kataoka T, Inoue M, et al. Piezoelectric Motion of Multilayer Film with Alternate Rows of Optical Isomers of Chiral Polymer Film. *Jpn J Appl Phys* 2011;50:09ND13. <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.09ND13>.
- [142] Ma X, Zhukov S, von Seggern H, Sessler GM, Ben Dali O, Kupnik M, et al. Biodegradable and Bioabsorbable Polylactic Acid Ferroelectrets with Prominent Piezoelectric Activity. *Advanced Electronic Materials* 2023;9:2201070. <https://doi.org/10.1002/aelm.202201070>.

- [143] Zheng Q, Zhang H, Mi H, Cai Z, Ma Z, Gong S. High-performance flexible piezoelectric nanogenerators consisting of porous cellulose nanofibril (CNF)/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) aerogel films. *Nano Energy* 2016;26:504–12. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.009>.
- [144] Gonzalo B, Vilas JL, Breczewski T, Pérez-Jubindo MA, De La Fuente MR, Rodriguez M, et al. Synthesis, characterization, and thermal properties of piezoelectric polyimides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2009;47:722–30. <https://doi.org/10.1002/pola.23183>.
- [145] Fukada E, Date M, Ochiai T, Koyama S, Sasaki Y. Piezoelectricity in polyurethane films induced by electrostriction and bias electric field. 10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No.99 CH36256), 1999, p. 655–8. <https://doi.org/10.1109/ISE.1999.832131>.
- [146] Moody MJ, Moody M J, Marvin C W, Hutchison G R. Molecularly-doped polyurethane foams with massive piezoelectric response. *Journal of Materials Chemistry C* 2016;4:4387–92. <https://doi.org/10.1039/c6tc00613b>.
- [147] Behera A. Piezoelectric Materials. In: Behera A, editor. *Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science*, Cham: Springer International Publishing; 2022, p. 43–76. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80359-9_2.
- [148] Ando M, Kawamura H, Kitada H, Sekimoto Y, Inoue T, Tajitsu Y. Pressure-Sensitive Touch Panel Based on Piezoelectric Poly(L-lactic acid) Film. *Jpn J Appl Phys* 2013;52:09KD17. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.09KD17>.
- [149] Qaiss A, Saidi H, Fassi-Fehri O, Bousmina M. Theoretical modeling and experiments on the piezoelectric coefficient in cellular polymer films. *Polymer Engineering & Science* 2013;53:105–11. <https://doi.org/10.1002/pen.23234>.
- [150] Sapra R, Verma RP, Maurya GP, Dhawan S, Babu J, Haridas V. Designer Peptide and Protein Dendrimers: A Cross-Sectional Analysis. *Chem Rev* 2019;119:11391–441. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00153>.
- [151] Ahn HK, Huda MS, Smith MC, Mulbry W, Schmidt WF, Reeves JB. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber. *Bioresource Technology* 2011;102:4930–3. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.042>.
- [152] Dubois J-C. *Ferroelectric polymers: Chemistry, physics, and applications*. Edited by Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York 1995, XII, 895 pp., hardcover, \$225.00, ISBN 0-8247-9468-0. *Advanced Materials* 1996;8:542–542. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080622>.
- [153] Robinson AJ, Pérez-Nava A, Ali SC, González-Campos JB, Holloway JL, Cosgriff-Hernandez EM. Comparative analysis of fiber alignment methods in electrospinning. *Matter* 2021;4:821–44. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.12.022>.

- [154] Fukada E. Recent developments of polar piezoelectric polymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2006;13:1110–9. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2006.247839>.
- [155] Żenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K. Some Effects of Corona Plasma Treatment of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposite Films. *Plasma Processes and Polymers* 2009;6:S387–91. <https://doi.org/10.1002/ppap.200930901>.
- [156] Fiedurek K, Szroeder P, Macko M, Raszewska-Kaczor A, Borowicz M, Puszczkowska N. Introduction to Modelling the Correlation Between Grain Sizes of Feed Material and the Structure and Efficiency of the Process of Co-Rotating Twin-Screw Extrusion of Non-Flammable Composites with a Pla Matrix. *Acta Mechanica et Automatica* 2022;16:301–8. <https://doi.org/10.2478/ama-2022-0036>.
- [157] Malinowski R, Fiedurek K, Rytlewski P, Puszczkowska N, Kaczor D, Stasiak A. The structure and selected properties of poly(ϵ -caprolactone)-based biodegradable composites with high calcium carbonate concentration. *Science of The Total Environment* 2023;867:161528. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161528>.
- [158] Du X, Zheng J, Belegundu U, Uchino K. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters* 1998;72:2421–3. <https://doi.org/10.1063/1.121373>.
- [159] Kumar M, Kulkarni ND, Kumari P. Fabrication and characterization of PVDF/BaTiO₃ nanocomposite for energy harvesting application. *Materials Today: Proceedings* 2022;56:1151–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.133>.
- [160] Kalani S, Kohandani R, Bagherzadeh R. Flexible electrospun PVDF–BaTiO₃ hybrid structure pressure sensor with enhanced efficiency. *RSC Adv* 2020;10:35090–8. <https://doi.org/10.1039/D0RA05675H>.
- [161] Kowalchik T, Khan F, Le K, Leland P, Roundy S, Warren R. Effect of Pore Structure on the Piezoelectric Properties of Barium Titanate-Polyvinylidene Fluoride Composite Films. *Nano Energy* 2023;109:108276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108276>.
- [162] Cheng C, Jung U, Heo W, Park W, Park J. Enhanced piezoelectric performance of ZnSnO₃@PVDF composite films by control of embedded contents of ZnSnO₃ nanoparticles. *Surfaces and Interfaces* 2023;41:103177. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103177>.
- [163] Zhang J, Wang X, Chen X, Xia X, Weng G. Piezoelectricity enhancement in graphene/polyvinylidene fluoride composites due to graphene-induced $\alpha \rightarrow \beta$ crystal phase transition. *Energy Conversion and Management* 2022;269:116121. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116121>.
- [164] Morvan J, Buyuktanir E, West JL, Jákli A. Highly piezoelectric biocompatible and soft composite fibers. *Applied Physics Letters* 2012;100:063901. <https://doi.org/10.1063/1.3683482>.

- [165] Boschetto F, Doan HN, Vo PP, Zanocco M, Zhu W, Sakai W, et al. Effect of BaTiO₃ on the aging process of PLA fibers obtained by centrifugal spinning. *Materials Today Chemistry* 2021;20:100461. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100461>.
- [166] Varga M, Morvan J, Diorio N, Buyuktanir E, Harden J, West JL, et al. Direct piezoelectric responses of soft composite fiber mats. *Applied Physics Letters* 2013;102:153903. <https://doi.org/10.1063/1.4802593>.
- [167] Oh HJ, Kim D-K, Choi YC, Lim S-J, Jeong JB, Ko JH, et al. Fabrication of piezoelectric poly(L-lactic acid)/BaTiO₃ fibre by the melt-spinning process. *Sci Rep* 2020;10:16339. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73261-3>.
- [168] Chen X, Gao C, Jiang J, Wu Y, Zhu P, Chen G. 3D printed porous PLA/nHA composite scaffolds with enhanced osteogenesis and osteoconductivity in vivo for bone regeneration. *Biomed Mater* 2019;14:065003. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/ab388d>.
- [169] Zhang L, Xiao D, Ma J. Dielectric Properties of PVDF/Ag/BaTiO₃ Composites. *Ferroelectrics* 2013;455:77–82. <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.844011>.
- [170] Wu P, Chen P, Xu C, Wang Q, Zhang F, Yang K, et al. Ultrasound-driven in vivo electrical stimulation based on biodegradable piezoelectric nanogenerators for enhancing and monitoring the nerve tissue repair. *Nano Energy* 2022;102:107707. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107707>.
- [171] Mystiridou E, Patsidis A, Bouropoulos N. Development and Characterization of 3D Printed Multifunctional Bioscaffolds Based on PLA/PCL/HAp/BaTiO₃ Composites. *Applied Sciences* 2021;11:4253. <https://doi.org/10.3390/app11094253>.
- [172] Hosseini ES, Manjakkal L, Shakthivel D, Dahiya R. Glycine-based Flexible Biocompatible Piezoelectric Pressure Sensor for Healthcare Applications. 2020 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS), 2020, p. 1–4. <https://doi.org/10.1109/FLEPS49123.2020.9239575>.
- [173] Vannozzi L, Pucci C, Trucco D, Turini C, Sevim S, Pané S, et al. Biodegradable Piezoelectric Micro- and Nanomaterials for Regenerative Medicine, Targeted Therapy, and Microrobotics. *Small Science* 2025;5:2400439. <https://doi.org/10.1002/smssc.202400439>.
- [174] Donate R, Paz Hernández R, Moriche R, Sayagues M, Alemán-Domínguez M, Monzon M. An overview of polymeric composite scaffolds with piezoelectric properties for improved bone regeneration. *Materials & Design* 2023;231:112085. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112085>.
- [175] Wang Z, Maruyama K, Narita F. A novel manufacturing method and structural design of functionally graded piezoelectric composites for energy-harvesting. *Materials & Design* 2022;214:110371. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110371>.

- [176] Rauwendaal C. *Fundamental Principles. Polymer Extrusion*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2014, p. 147–89. <https://doi.org/10.3139/9781569905395.005>.
- [177] Karki S, Kim H, Na S-J, Shin D, Jo K, Lee J. Thin films as an emerging platform for drug delivery. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2016;11:559–74. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2016.05.004>.
- [178] Deng L, Kang X, Liu Y, Feng F, Zhang H. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting. *Food Hydrocolloids* 2018;74:324–32. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.08.023>.
- [179] Borbolla-Jiménez FV, Peña-Corona SI, Farah SJ, Jiménez-Valdés MT, Pineda-Pérez E, Romero-Montero A, et al. Films for Wound Healing Fabricated Using a Solvent Casting Technique. *Pharmaceutics* 2023;15:1914. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15071914>.
- [180] Siemann U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. In: Stribeck N, Smarsly B, editors. *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, Berlin, Heidelberg: Springer; 2005, p. 1–14. <https://doi.org/10.1007/b107336>.
- [181] Xu A, Wang Y, Gao J, Wang J. Facile fabrication of a homogeneous cellulose/polylactic acid composite film with improved biocompatibility, biodegradability and mechanical properties. *Green Chem* 2019;21:4449–56. <https://doi.org/10.1039/C9GC01918A>.
- [182] Kramar A, Rodríguez Ortega I, González-Gaitano G, González-Benito J. Solution casting of cellulose acetate films: influence of surface substrate and humidity on wettability, morphology and optical properties. *Cellulose* 2023;30:2037–52. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05026-2>.
- [183] Shiomi Y, Onishi K, Nakiri T, Imoto K, Ariura F, Miyabo A, et al. Improvement of Piezoelectricity of Poly(L-lactide) Film by Using Acrylic Symmetric Block Copolymer as Additive. *Jpn J Appl Phys* 2013;52:09KE02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.09KE02>.
- [184] Narimissa E, Gupta RK, Kao N, Choi HJin, Bhattacharya SN. The comparison between the effects of solvent casting and melt intercalation mixing processes on different characteristics of polylactide-nanographite platelets composites. *Polymer Engineering & Science* 2015;55:1560–70. <https://doi.org/10.1002/pen.23996>.
- [185] Smoleń J, Olesik P, Jała J, Myalska-Głowacka H, Godzierz M, Koziół M. Application of Mathematical and Experimental Approach in Description of Sedimentation of Powder Fillers in Epoxy Resin. *Materials* 2021;14:7520. <https://doi.org/10.3390/ma14247520>.
- [186] Wang F, Liu X. 1.18 - Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors☆. In: Andrews DL, Lipson RH, Nann T, editors. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*, Oxford: Academic Press; 2011, p. 359–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812295-2.00146-X>.

- [187] Maleki H, Azimi B, Ismaeilimoghadam S, Danti S. Poly(lactic acid)-Based Electrospun Fibrous Structures for Biomedical Applications. *Applied Sciences* 2022;12:3192. <https://doi.org/10.3390/app12063192>.
- [188] Lee B-S, Park B, Yang H-S, Han JW, Choong C, Bae J, et al. Effects of Substrate on Piezoelectricity of Electrospun Poly(vinylidene fluoride)-Nanofiber-Based Energy Generators. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:3520–7. <https://doi.org/10.1021/am405684m>.
- [189] Zhu J, Jia L, Huang R. Electrospinning poly(l-lactic acid) piezoelectric ordered porous nanofibers for strain sensing and energy harvesting. *J Mater Sci: Mater Electron* 2017;28:12080–5. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7020-5>.
- [190] Yousry YM, Wong V-K, Ji R, Chen Y, Chen S, Zhang X, et al. Shear Mode Ultrasonic Transducers from Flexible Piezoelectric PLLA Fibers for Structural Health Monitoring. *Advanced Functional Materials* 2023;33:2213582. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213582>.
- [191] Curry EJ, Le TT, Das R, Ke K, Santorella EM, Paul D, et al. Biodegradable nanofiber-based piezoelectric transducer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2020;117:214–20. <https://doi.org/10.1073/pnas.1910343117>.
- [192] Lewis JA. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Adv Funct Mater* 2006;16:2193–204. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600434>.
- [193] Guo S-Z, Heuzey M-C, Theriault D. Properties of Polylactide Inks for Solvent-Cast Printing of Three-Dimensional Freeform Microstructures. *Langmuir* 2014;30:1142–50. <https://doi.org/10.1021/la4036425>.
- [194] Hu S, Zhang Y, Wang D, Weber J, Chang S, Xiao G, et al. Fully Solution-Processed Polymeric Multilayer Piezoelectric Devices. *Advanced Materials Technologies* 2025;10:2401009. <https://doi.org/10.1002/admt.202401009>.
- [195] Bodkhe S, Turcot G, Gosselin FP, Theriault D. One-Step Solvent Evaporation-Assisted 3D Printing of Piezoelectric PVDF Nanocomposite Structures. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:20833–42. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04095>.
- [196] Shepelin NA, Lussini VC, Fox PJ, Dicinoski GW, Glushenkov AM, Shapter JG, et al. 3D printing of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene): a poling-free technique to manufacture flexible and transparent piezoelectric generators. *MRS Communications* 2019;9:159–64. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.19>.
- [197] Flitta I, Sheppard T. Effect of pressure and temperature variations on FEM prediction of deformation during extrusion. *Materials Science and Technology* 2005;21:339–46. <https://doi.org/10.1179/174328405X29221>.
- [198] Kohlgrüber K, Bierdel M, Rust H. 4 - Part C: Processing after Polymer Production – Compounding: Requirements, Product Development, Additives, Sources of Faults. In: Kohlgrüber K, Bierdel M, Rust H, editors. *Plastics Compounding and Polymer Processing*, Hanser; 2021, p. 123–75. <https://doi.org/10.3139/9781569908389.004>.

- [199] Vacche SD, Oliveira F, Leterrier Y, Michaud V, Damjanovic D, Månson J-AE. The effect of processing conditions on the morphology, thermomechanical, dielectric, and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ composites. *J Mater Sci* 2012;47:4763–74. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6362-x>.
- [200] Mamada S, Yaguchi N, Hansaka M, Yamato M, Yoshida H. Matrix influence on the piezoelectric properties of piezoelectric ceramic/polymer composite exhibiting particle alignment. *Journal of Applied Polymer Science* 2015;132. <https://doi.org/10.1002/app.41817>.
- [201] Rauwendaal C. Polymer Extrusion. Polymer Extrusion, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2014, p. I–XVI. <https://doi.org/10.3139/9781569905395.fm>.
- [202] Puszczkowska N, Fiedurek K, Lisewska D, Mazuryk A, Kurańska M, Janczak K. Sposób wytwarzania wieloskładnikowych kompozycji skrobiowych jako nośnika liofilizatów bakteryjnych. *Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2023*, Wrocław: Wydawnictwo Tempo; 2023, p. 216–9.
- [203] Padmanabhan B. Understanding the Extruder Processing Zone: the heart of a twin screw extruder. *Plastics, Additives and Compounding* 2008;10:30–5. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(08\)70058-8](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(08)70058-8).
- [204] Fitch-Vargas PR, Camacho-Hernández IL, Rodríguez-González FJ, Martínez-Bustos F, Calderón-Castro A, Zazueta-Morales J de J, et al. Effect of compounding and plastic processing methods on the development of bioplastics based on acetylated starch reinforced with sugarcane bagasse cellulose fibers. *Industrial Crops and Products* 2023;192:116084. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116084>.
- [205] Marras SI, Zuburtikudis I, Panayiotou C. Solution casting versus melt compounding: effect of fabrication route on the structure and thermal behavior of poly(l-lactic acid) clay nanocomposites. *J Mater Sci* 2010;45:6474–80. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4735-6>.
- [206] Bruin S, Van Zuilichem DJ, Stolp W. A Review of Fundamental and Engineering Aspects of Extrusion of Biopolymers in a Single-Screw Extruder. *Journal of Food Process Engineering* 1978;2:1–37. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.1978.tb00193.x>.
- [207] Hachimi T, Naboulsi N, Majid F, Rhanim R, Mrani I, Rhanim H. Design and Manufacturing of a 3D printer filaments extruder. *Procedia Structural Integrity* 2021;33:907–16. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.10.101>.
- [208] Cantor KM, Watts P. 12 - Plastics Processing. In: Kutz M, editor. *Applied Plastics Engineering Handbook*, Oxford: William Andrew Publishing; 2011, p. 195–203. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10012-1>.
- [209] Gigante V, Coltelli M-B, Vannozzi A, Panariello L, Fusco A, Trombi L, et al. Flat Die Extruded Biocompatible Poly(Lactic Acid) (PLA)/Poly(Butylene Succinate) (PBS) Based Films. *Polymers* 2019;11:1857. <https://doi.org/10.3390/polym11111857>.

- [210] Fabijański M. Study of the Single-Screw Extrusion Process Using Polylactide. *Polymers* 2023;15:3878. <https://doi.org/10.3390/polym15193878>.
- [211] Gedde UW, Hedenqvist MS, Hakkarainen M, Nilsson F, Das O. Processing of Polymeric Materials. In: Gedde UW, Hedenqvist MS, Hakkarainen M, Nilsson F, Das O, editors. *Applied Polymer Science*, Cham: Springer International Publishing; 2021, p. 453–87. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68472-3_8.
- [212] Zhang C, Wei W, Sun H, Zhu Q. Performance enhancements in poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric films prepared by the extrusion-casting process. *J Mater Sci: Mater Electron* 2021;32:21837–47. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06416-1>.
- [213] Mohammadi B, Yousefi AA, Bellah SM. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polymer Testing* 2007;26:42–50. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.003>.
- [214] Macdonald E, Salas R, Espalin D, Perez M, Aguilera E, Muse D, et al. 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics. *IEEE Access* 2014;2:234–42. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2014.2311810>.
- [215] Nadagouda MN, Ginn M, Rastogi V. A review of 3D printing techniques for environmental applications. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2020;28:173–8. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.08.002>.
- [216] Luján-Aguilar ML, Herrera-Pérez GM, Estrada-Moreno IA, Carreño-Gallardo C, Uribe-Chavira JS, Uribe-Chavira NO, et al. Microstructural Effect of Extrusion-Blended PLA/BaTiO₃ Composite: SEM and XRD Analysis. *Microscopy and Microanalysis* 2024;30:ozae044.1053. <https://doi.org/10.1093/mam/ozae044.1053>.
- [217] Mazzanti V, Malagutti L, Mollica F. FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of their Mechanical Properties. *Polymers* 2019;11:1094. <https://doi.org/10.3390/polym11071094>.
- [218] Košir T, Slavič J. Single-process fused filament fabrication 3D-printed high-sensitivity dynamic piezoelectric sensor. *Additive Manufacturing* 2022;49:102482. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102482>.
- [219] Espalin D, Alberto Ramirez J, Medina F, Wicker R. Multi-material, multi-technology FDM: exploring build process variations. *Rapid Prototyping Journal* 2014;20:236–44. <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2012-0112>.
- [220] Tao R, Shi J, Rafiee M, Akbarzadeh A, Therriault D. Fused filament fabrication of PVDF films for piezoelectric sensing and energy harvesting applications. *Mater Adv* 2022;3:4851–60. <https://doi.org/10.1039/D2MA00072E>.
- [221] Sebastian T, Bach M, Geiger A, Lusiola T, Kozielski L, Clemens F. Investigation of Electromechanical Properties on 3-D Printed Piezoelectric Composite Scaffold Structures. *Materials* 2021;14:5927. <https://doi.org/10.3390/ma14205927>.

- [222] Trolier-McKinstry S. Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials. In: Safari A, Akdoğan EK, editors. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Boston, MA: Springer US; 2008, p. 39–56. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2_3.
- [223] Jiang L, Shen T, Xu P, Zhao X, Li X, Dong W, et al. Crystallization modification of poly(lactide) by using nucleating agents and stereocomplexation. *E-Polymers* 2016;16:1–13. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0179>.
- [224] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, Urushihara T, Tobita E. Nucleating agent for poly(L-lactic acid)—An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *Journal of Applied Polymer Science* 2007;103:198–203. <https://doi.org/10.1002/app.25109>.
- [225] Moser K, Schmitt M, Holzer A, Bergmann B, Diemert J, Elsner P. Optimization of PLA compounds using novel nucleating agents and plasticizers. *AIP Conference Proceedings* 2016;1779:060006. <https://doi.org/10.1063/1.4965527>.
- [226] Battegazzore D, Bocchini S, Frache A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polym Lett* 2011;5:849–58. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.84>.
- [227] Shahparvar S, Zarei-Hanzaki A, Farahani A, Bagherzadeh R, Abedi HR. The effect of thermomechanical processing on the piezoelectric and electrical conductivity of PLA/2.5%MWCNT composite. *Journal of Materials Research and Technology* 2023;26. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.253>.
- [228] Ribeiro C, Costa CM, Correia DM, Nunes-Pereira J, Oliveira J, Martins P, et al. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications. *Nat Protoc* 2018;13:681–704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- [229] Cui Z, Hassankiadeh NT, Zhuang Y, Drioli E, Lee YM. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes. *Progress in Polymer Science* 2015;51:94–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.007>.
- [230] Katsouras I, Asadi K, Li M, van Driel TB, Kjær KS, Zhao D, et al. The negative piezoelectric effect of the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride). *Nature Mater* 2016;15:78–84. <https://doi.org/10.1038/nmat4423>.
- [231] Martins P, Lopes AC, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science* 2014;39:683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [232] Li L, Zhang M, Rong M, Ruan W. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Adv* 2013;4:3938–43. <https://doi.org/10.1039/C3RA45134H>.
- [233] Ting Y, Suprpto, Chiu C, Gunawan H. Characteristic analysis of biaxially stretched PVDF thin films. *J of Applied Polymer Sci* 2018;135:46677. <https://doi.org/10.1002/app.46677>.

- [234] Roopa T, Murthy HN, Harish D, Jain A, Angadi G. Properties of PVDF films stretched in machine direction. *Polymers and Polymer Composites* 2021;29:198–206. <https://doi.org/10.1177/0967391120910592>.
- [235] Sencadas V, Moreira MV, Lanceros-Méndez S, Pouzada AS, Filho RG. α - to β Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. *Materials Science Forum* 2006;514–516:872–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.872>.
- [236] Yoshida T, Imoto K, Tahara K, Naka K, Uehara Y, Kataoka S, et al. Piezoelectricity of Poly(L-lactic Acid) Composite Film with Stereocomplex of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide). *Jpn J Appl Phys* 2010;49:09MC11. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.09MC11>.
- [237] Sirohi J, Chopra I. Piezoceramic Actuators and Sensors. *Encyclopedia of Aerospace Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd; 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae231>.
- [238] Liu J, Zhang S, Zhang L, Liu L, Bai Y. Uniaxial stretching of polylactide with different initial crystalline morphologies and temperature effect. *European Polymer Journal* 2014;61:83–92. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.021>.
- [239] Hilczer B, Małeck J. *Elektrety i piezopolimery*. Wydawnictwo Naukowe PWN; 1992.
- [240] Li-zhu W, Chang-song Z, Chu W, Ru-peng W. The preparation of PVDF-BTO composite film and the influence of polarization intensity on the piezoelectric properties of composite film. *J Phys: Conf Ser* 2021;1948:012191. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1948/1/012191>.
- [241] Hong SK, Lee J-J, Kim KJ, Choi S-W. Electrospun Poly L-Lactic Acid Nanofiber Webs Presenting Enhanced Piezoelectric Properties. *Polymers* 2024;16:347. <https://doi.org/10.3390/polym16030347>.
- [242] Sharma M, Vaish R, Ibrahim SM. Effect of poling condition on piezocatalysis activity of BaTiO₃-cement composites. *Materials Letters* 2020;280:128583. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128583>.
- [243] Jain A, J. P, Sharma A, Jain A, P.N R. Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polymer Engineering & Science* 2015;55. <https://doi.org/10.1002/pen.24088>.
- [244] Chidambaram N, Balma D, Nigon R, Mazzalai A, Matloub R, Sandu CS, et al. Converse mode piezoelectric coefficient for lead zirconate titanate thin film with interdigitated electrode. *J Micromech Microeng* 2015;25:045016. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/4/045016>.
- [245] Zhang Y, Jie W, Chen P, Liu W, Hao J. Ferroelectric and Piezoelectric Effects on the Optical Process in Advanced Materials and Devices. *Advanced Materials* 2018;30:1707007. <https://doi.org/10.1002/adma.201707007>.

- [246] Adediji YB, Adeyinka AM, Yahya DI, Mbelu OV. A review of energy storage applications of lead-free BaTiO₃-based dielectric ceramic capacitors. *Energ Ecol Environ* 2023;8:401–19. <https://doi.org/10.1007/s40974-023-00286-5>.
- [247] Sa-Gong G, Safari A, Jang SJ, Newnham RE. Poling flexible piezoelectric composites. *Ferroelectrics Letters Section* 1986;5:131–42. <https://doi.org/10.1080/07315178608202472>.
- [248] Ploss B, Ploss B, Shin FG, Chan HLW, Choy CL. Pyroelectric or piezoelectric compensated ferroelectric composites. *Applied Physics Letters* 2000;76:2776–8. <https://doi.org/10.1063/1.126472>.
- [249] Narayanan G, Vernekar VN, Kuyinu EL, Laurencin CT. Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopaedic regenerative engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2016;107:247–76. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.015>.
- [250] Gorrasi G, Pantani R. Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid). In: Di Lorenzo ML, Androsch R, editors. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 119–51. https://doi.org/10.1007/12_2016_12.
- [251] da Silva D, Kaduri M, Poley M, Adir O, Krinsky N, Shainsky-Roitman J, et al. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chem Eng J* 2018;340:9–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.010>.
- [252] Castañeda-Rodríguez S, González-Torres M, Ribas-Aparicio RM, Del Prado-Audelo ML, Leyva-Gómez G, Güler ES, et al. Recent advances in modified poly (lactic acid) as tissue engineering materials. *J Biol Eng* 2023;17:21. <https://doi.org/10.1186/s13036-023-00338-8>.
- [253] Badzinski TD, Campanaro AL, Brown MH, List C, Penn RL, Maurer-Jones MA. Effects of Enzyme Hydrolysis in Biofilm Formation and Biotic Degradation on Weathered Bioplastics. *ACS Omega* 2025;10:17394–403. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10602>.
- [254] Silva RRA, Marques CS, Arruda TR, Teixeira SC, de Oliveira TV. Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects. *Macromol* 2023;3:371–99. <https://doi.org/10.3390/macromol3020023>.
- [255] Momeni S, Craplewe K, Safder M, Luz S, Sauvageau D, Elias A. Accelerating the Biodegradation of Poly(lactic acid) through the Inclusion of Plant Fibers: A Review of Recent Advances. *ACS Sustainable Chem Eng* 2023;11:15146–70. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04240>.
- [256] Elmowafy EM, Tiboni M, Soliman ME. Biocompatibility, biodegradation and biomedical applications of poly(lactic acid)/poly(lactic-co-glycolic acid) micro and nanoparticles. *J Pharm Investig* 2019;49:347–80. <https://doi.org/10.1007/s40005-019-00439-x>.

- [257] Li G, Zhao M, Xu F, Yang B, Li X, Meng X, et al. Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules* 2020;25:5023. <https://doi.org/10.3390/molecules25215023>.
- [258] Vacaras S, Baciut ,Mihaela, Lucaciu ,Ondine, Dinu ,Cristian, Baciut ,Grigore, Crisan ,Liana, et al. Understanding the basis of medical use of poly-lactide-based resorbable polymers and composites – a review of the clinical and metabolic impact. *Drug Metabolism Reviews* 2019;51:570–88. <https://doi.org/10.1080/03602532.2019.1642911>.
- [259] Williams DF. Biocompatibility Pathways: Biomaterials-Induced Sterile Inflammation, Mechanotransduction, and Principles of Biocompatibility Control. *ACS Biomater Sci Eng* 2017;3:2–35. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00607>.
- [260] Ruan C, Hu N, Ma Y, Li Y, Liu J, Zhang X, et al. The interfacial pH of acidic degradable polymeric biomaterials and its effects on osteoblast behavior. *Sci Rep* 2017;7:6794. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06354-1>.
- [261] Cordewene FW, van Geffen MF, Joziassse CA, Schmitz JP, Bos RR, Rozema FR, et al. Cytotoxicity of poly(96L/4D-lactide): the influence of degradation and sterilization. *Biomaterials* 2000;21:2433–42. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00111-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00111-3).
- [262] Puszczkowska N, Rytlewski P, Macko M, Fiedurek K, Janczak K. Riboflavin as a Biodegradable Functional Additive for Thermoplastic Polymers. *Environments* 2022;9:56. <https://doi.org/10.3390/environments9050056>.
- [263] Kulkarni H. Application of piezoelectric technology in automotive systems. *Materials Today: Proceedings* 2018. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.06.532>.
- [264] Briscoe J, Dunn S. Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters. *Nano Energy* 2015;14:15–29. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.059>.
- [265] Fernández-Villa D, Jiménez Gómez-Lavín M, Abradelo C, San Román J, Rojo L. Tissue Engineering Therapies Based on Folic Acid and Other Vitamin B Derivatives. Functional Mechanisms and Current Applications in Regenerative Medicine. *Int J Mol Sci* 2018;19:4068. <https://doi.org/10.3390/ijms19124068>.
- [266] Cota Quintero J, Ramos Payan R, Romero-Quintana J, Ayala-Ham A, Bermudez M, Aguilar-Medina M. Hydrogel-Based Scaffolds: Advancing Bone Regeneration Through Tissue Engineering. *Gels* 2025;11. <https://doi.org/10.3390/gels11030175>.
- [267] Dagdeviren C, Shi Y, Joe P, Ghaffari R, Balooch G, Usgaonkar K, et al. Conformal piezoelectric systems for clinical and experimental characterization of soft tissue biomechanics. *Nat Mater* 2015;14:728–36. <https://doi.org/10.1038/nmat4289>.
- [268] Khare D, Basu B, Dubey AK. Electrical stimulation and piezoelectric biomaterials for bone tissue engineering applications. *Biomaterials* 2020;258:120280. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120280>.

- [269] Rytlewski P, Puszczykowska N, Fiedurek K, Macko M. Sposób przemysłowego wytwarzania biodegradowalnej folii termoplastycznej. Pat.245970, n.d.
- [270] Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Fujimoto Y, Ogami A, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer* 2003;44:6633–46.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.021>.
- [271] ISO 846:2019. Evaluation of the action of microorganisms. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2019.
- [272] PN-EN ISO 20200:2016-01. Tworzywa sztuczne - Oznaczanie stopnia rozpadu materiałów polimerowych w symulowanych warunkach kompostowania w skali laboratoryjnej. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny; 2016.
- [273] Vidović E, Faraguna F, Jukić A. Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties. *J Therm Anal Calorim* 2017;127:371–80.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5750-x>.
- [274] Zin MRM, Mahendrasingam A, Konkel C, Narayanan T. Effect of d-isomer content on strain-induced crystallization behaviour of Poly(lactic acid) polymer under high speed uniaxial drawing. *Polymer* 2021;216:123422.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123422>.
- [275] Grellmann W, Seidler S. *Polymer Testing*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG; 2013.
- [276] Serra-Parareda F, Alba J, Tarrés Q, Espinach FX, Mutjé P, Delgado-Aguilar M. Characterization of CaCO₃ Filled Poly(lactic) Acid and Bio Polyethylene Materials for Building Applications. *Polymers* 2021;13:3323.
<https://doi.org/10.3390/polym13193323>.
- [277] Wondur E, Kim J. Improvement of thermo-mechanical and dielectric properties of poly(lactic acid) and thermoplastic polyurethane blend composites using a graphene and BaTiO₃ filler. *Polymer Engineering & Science* 2024;64:207–17.
<https://doi.org/10.1002/pen.26540>.
- [278] Ibrahim SW, Hamad TI, Haider J. Biological properties of polycaprolactone and barium titanate composite in biomedical applications. *Science Progress* 2023;106:00368504231215942. <https://doi.org/10.1177/00368504231215942>.
- [279] Ahmad N, Alam M, Al-Otaibi MAN. Thermal Decomposition and Kinetic Studies of Solid Riboflavin using Model-Free Methods. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 2015;40:86–94.
<https://doi.org/10.3184/146867815X14212355041033>.
- [280] Astanov SK, Kasimova GK, Kurtaliev EN, Nizomov NN, Jumabaev A. Electronic nature and structure of aggregates of riboflavin molecules. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2021;248:119177.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119177>.

- [281] Wolf MMN, Schumann C, Gross R, Domratcheva T, Diller R. Ultrafast Infrared Spectroscopy of Riboflavin: Dynamics, Electronic Structure, and Vibrational Mode Analysis. *J Phys Chem B* 2008;112:13424–32. <https://doi.org/10.1021/jp804231c>.
- [282] Murariu M, Ferreira ADS, Duquesne E, Bonnaud L, Dubois Ph. Polylactide (PLA) and Highly Filled PLA - Calcium Sulfate Composites with Improved Impact Properties. *Macromolecular Symposia* 2008;272:1–12. <https://doi.org/10.1002/masy.200851201>.
- [283] Tagandurdyeva N, Yudin VE. Bioresorbable Composites for Bone Reconstruction. *Nanotechnol Russia* 2020;15:400–14. <https://doi.org/10.1134/S1995078020040151>.
- [284] Kumar A, Mir M, Aldulijan I, Mahajan A, Anwar A, Leon CH, et al. Load-bearing biodegradable PCL-PGA-beta TCP scaffolds for bone tissue regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2021;109:193–200. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34691>.
- [285] Akindoyo J, Beg MD, Ghazali S, Heim H-P, Feldmann M. Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 2017;103:96–105. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.013>.
- [286] Chen S, Tong X, Huo Y, Liu S, Yin Y, Tan M-L, et al. Piezoelectric Biomaterials Inspired by Nature for Applications in Biomedicine and Nanotechnology. *Advanced Materials* 2024;36:2406192. <https://doi.org/10.1002/adma.202406192>.
- [287] Balasubramaniam S, Yapliito-Lee J. Riboflavin metabolism: role in mitochondrial function. *Jtgg* 2020;4:285–306. <https://doi.org/10.20517/jtgg.2020.34>.
- [288] Pallotta ML. Evidence for the presence of a FAD pyrophosphatase and a FMN phosphohydrolase in yeast mitochondria: a possible role in flavin homeostasis. *Yeast* 2011;28:693–705. <https://doi.org/10.1002/yea.1897>.
- [289] Henriques B, Gomes C. Riboflavin (vitamin B2) and mitochondrial energy, 2020, p. 225–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811907-5.00011-7>.
- [290] Depeint F, Bruce WR, Shangari N, Mehta R, O'Brien PJ. Mitochondrial function and toxicity: role of the B vitamin family on mitochondrial energy metabolism. *Chem Biol Interact* 2006;163:94–112. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2006.04.014>.
- [291] Mohd Shafiee MA, Muhamad Asri M, Alwi SS. Review on the in vitro cytotoxicity assessment in accordance to the international organization for standardization (ISO). *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences* 2021;17:261–9.
- [292] ISO 10993-5:2009(en), Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity n.d. <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:10993:-5:ed-3:v1:en> (accessed September 8, 2025).

- [293] Marković ZM, Kováčová M, Jeremić SR, Nagy Š, Milivojević DD, Kubat P, et al. Highly Efficient Antibacterial Polymer Composites Based on Hydrophobic Riboflavin Carbon Polymerized Dots. *Nanomaterials* 2022;12:4070. <https://doi.org/10.3390/nano12224070>.
- [294] Gawel J, Milan J, Żebrowski J, Płoch D, Stefaniuk I, Kus-Liśkiewicz M. Biomaterial composed of chitosan, riboflavin, and hydroxyapatite for bone tissue regeneration. *Sci Rep* 2023;13:17004. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44225-0>.