

Kraków, 17. 01. 2026

Dr hab. inż. Marek Iwaniec, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej
Katedra Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Email: iwaniec@agh.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Natalii Puszczkowskiej

pod tytułem:

„Biodegradowalne kompozyty piezoelektryczne na bazie polilaktydu otrzymywane metodą wytłaczania”

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Natalii Puszczkowskiej została opracowana na prośbę Przewodniczącego Rady Dziedziny Nauk Inżynieryjno-Technicznych Uniwersytetu Kazimierza wielkiego w Bydgoszczy – Pana dr hab. inż. Mieczysława Cieszko, prof. uczelni. Rozprawa została napisana w trybie eksternistycznym, pod opieką naukową dwóch promotorów: dr hab. Piotra Rytlewskiego, prof. uczelni oraz prof. dr hab. inż. Marka Macko.

1. Ocena aktualności wybranego tematu

Temat badań dotyczących biodegradowalnych kompozytów piezoelektrycznych na bazie polilaktydu (PLA), wytwarzanych metodą wytłaczania jest wysoce aktualny i wpisuje się w kluczowe światowe kierunki rozwoju inżynierii materiałowej, biomateriałów oraz technologii przetwórstwa polimerów. Wynika to z kilku równoległych trendów opisanych w pracy.

Po pierwsze, obserwuje się dynamiczny wzrost zapotrzebowania na materiały piezoelektryczne wykorzystywane w medycynie regeneracyjnej, szczególnie w implantach czasowych, rusztowaniach tkankowych oraz inteligentnych systemach stymulacji komórkowej. Piezoelektryki zdolne do generacji sygnału elektrycznego w odpowiedzi na obciążenia mechaniczne stanowią obecnie jedną z najbardziej obiecujących klas materiałów wspomagających proces osteogenezy i regeneracji tkanek miękkich. W tym kontekście PLA – materiał o naturalnej piezoelektryczności, biokompatybilny i biodegradowalny – jest wyjątkowo atrakcyjny, lecz jego właściwości funkcjonalne wymagają intensyfikacji. Rosnące zainteresowanie kompozytami polimerowo-ceramicznymi (PLA/BT) wynika z możliwości znacznego podniesienia współczynnika piezoelektrycznego poprzez wprowadzenie tytanianu baru.

Istotnym aspektem przemawiającym za aktualnością tematu jest także potrzeba opracowania materiałów biodegradowalnych, zgodnych z normami środowiskowymi oraz wymogami

ekologicznymi eliminującymi stosowanie piezoelektryków na bazie ołowiu. Konwencjonalne materiały, takie jak PZT, mimo znakomitych parametrów d_{33} , są toksyczne i niezgodne z wieloma regulacjami. PLA/BT stanowią biodegradowalną, bezpieczną alternatywę, co czyni je kierunkiem intensywnie rozwijanym w ostatnich latach.

Rozprawa wskazuje także na istotną lukę badawczą: w literaturze brakuje systematycznych analiz łączących piezoelektryczność, biodegradację i biogodność kompozytów opartych na PLA. Pomiary piezoelektryczne prowadzone są często w sposób niestandardowy, a niewiele badań obejmuje jednocześnie ocenę tempa degradacji i stabilności sygnału w warunkach fizjologicznych. Wprowadzenie do kompozytu ryboflawiny (RF) jako dodatku zwiększającego podatność na biodegradację przy zachowaniu piezoelektryczności jest nowatorskie i odpowiada na rzeczywistą potrzebę praktyczną – skrócenie okresu resorpcji implantów.

Równie ważnym obszarem innowacji jest technologia wytwarzania. Wytłaczanie (szczególnie dwuślimakowe) jest technologią skalowalną przemysłowo i pozwala na uzyskanie jednorodnej dyspersji napelniaczy, czego nie zapewniają szeroko opisywane w literaturze metody laboratoryjne, takie jak odlewanie z roztworu czy elektroprzędzenie.

W świetle powyższych obserwacji należy stwierdzić, że temat rozprawy jest wysoce aktualny naukowo i technologicznie, odpowiada na realne potrzeby biomedycyny i ekologii, a zaproponowane w pracy rozwiązania wpisują się w światowe trendy rozwoju biodegradowalnych, inteligentnych materiałów funkcjonalnych. Praca wypełnia wyraźną lukę badawczą i wnosi istotny wkład w rozwój kompozytów PLA o właściwościach piezoelektrycznych, a także metod ich wytwarzania.

2. Przegląd treści pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Puszczykowskiej napisana w języku polskim, liczy 181 stron i składa się z dziewięciu rozdziałów.

W rozdziale pierwszym Autorka omówiła rozwój funkcjonalnych biomateriałów piezoelektrycznych stosowanych w inżynierii tkankowej. Przedstawiła znaczenie piezoelektryczności w regeneracji tkanek oraz wymagania stawiane materiałom klinicznym, takim jak biokompatybilność, biodegradowalność i zdolność do lokalnej stymulacji bioelektrycznej. Omówiła właściwości trzech głównych grup materiałów piezoelektrycznych, ze szczególnym uwzględnieniem PLA oraz jego kompozytów z ceramiką, wskazując na potrzebę poprawy zarówno aktywności piezoelektrycznej, jak i szybkości degradacji materiału. Autorka podkreśliła rolę kompozytów polimerowo-ceramicznych jako inteligentnych biomateriałów o kontrolowanej resorpcji. Zwróciła uwagę na znaczenie mikrostruktury i krystaliczności w kształtowaniu właściwości funkcjonalnych. W końcowej części rozdziału uzasadniła zastosowanie ryboflawiny (RF) jako dodatku przyspieszającego biodegradację kompozytów PLA/BT oraz potencjalnie poprawiającego uporządkowanie fazy stałej PLA. Wskazała, że takie rozwiązanie sprzyja projektowaniu nowoczesnych, biodegradowalnych materiałów piezoelektrycznych do zastosowań implantologicznych i regeneracyjnych.

Rozdział drugi zawiera przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat materiałów piezoelektrycznych, ze szczególnym uwzględnieniem polilaktydu (PLA) i jego kompozytów. Omówiono podstawy efektu piezoelektrycznego oraz właściwości materiałów ceramicznych i polimerowych, podkreślając rosnące znaczenie biodegradowalnych układów piezoelektrycznych w zastosowaniach biomedycznych. Szczególną uwagę poświęcono

kompozytom polimerowo-ceramicznym, takim jak PLA/BT, które łączą elastyczność i biogodność polimerów z wysoką aktywnością fazy ceramicznej.

W rozdziale przedstawiono także główne metody wytwarzania materiałów piezoelektrycznych (odlewanie z roztworu, elektroprzędzenie, druk 3D, wytłaczanie) oraz omówiono ich wpływ na strukturę, krystaliczność i właściwości funkcjonalne. Uwzględniono metody podnoszenia aktywności piezoelektrycznej, takie jak orientacja łańcuchów, polaryzacja elektryczna oraz stosowanie dodatków wspomagających, w tym ryboflawiny (RF).

Istotną część rozdziału stanowi analiza biodegradacji i biokompatybilności PLA, wskazująca na korzyści wynikające z jego bioresorbowalności, ale również na ograniczenia związane z powolnym tempem degradacji w warunkach fizjologicznych. Wskazano potrzebę dalszych badań nad materiałami zdolnymi do jednoczesnej stymulacji piezoelektrycznej i kontrolowanej degradacji, niezbędnych w nowoczesnej inżynierii tkankowej i konstrukcji implantów czasowych.

Rozdział trzeci przedstawia tezę badawczą oraz główne cele rozprawy, a także opisuje metodyczne założenia realizacji zaplanowanych badań. Sformułowana teza zakłada, że dodatek ryboflawiny do materiałów na bazie polilaktydu, w tym kompozytów PLA z tytanianem baru, pozwala zwiększyć ich podatność na biodegradację bez utraty właściwości piezoelektrycznych, a proces wytwarzania nowego kompozytu może być skutecznie zrealizowany metodą wytłaczania.

W części dotyczącej celów szczegółowych określono zakres badań obejmujący analizę właściwości mechanicznych, termicznych, piezoelektrycznych i biodegradowalnych folii PLA oraz kompozytów PLA/BT i PLA/BT/RF. Zaplanowano także ocenę cytotoksyczności, zmian morfologicznych oraz efektywności procesu polaryzacji próbek.

W ostatniej części rozdziału opisano sposób realizacji celów badawczych, podkreślając interdyscyplinarny charakter pracy. Zadania podzielono pomiędzy różne jednostki badawcze, realizując m.in. syntezę kompozytów, badania materiałowe, analizy termiczne, pomiary piezoelektryczne oraz testy biodegradacji i biogodności. Rozdział tworzy spójne podstawy metodologiczne dla dalszych eksperymentów opisanych w kolejnych częściach rozprawy.

Rozdział czwarty przedstawia metodykę badań zastosowaną w pracy, obejmującą zarówno przygotowanie materiałów, jak i zestaw technik analitycznych wykorzystanych do oceny właściwości kompozytów piezoelektrycznych. W pierwszej części opisano charakterystykę użytych surowców — polilaktydu (PLA), tytanianu baru (BT) oraz ryboflawiny (RF) — wraz z ich parametrami istotnymi z punktu widzenia przetwórstwa i ich wpływu na własności kompozytu.

Następnie omówiono metody przetwórcze, koncentrując się na wytłaczaniu jako głównej technice otrzymywania kompozytów PLA/BT, PLA/RF oraz PLA/BT/RF. Przedstawiono kluczowe parametry procesu, takie jak temperatury uplastyczniania, konfiguracja ślimaków, sposób homogenizacji oraz procedury formowania folii. Opisano również proces polaryzacji materiałów, który miał na celu aktywację ich właściwości piezoelektrycznych poprzez uporządkowanie domen dipolowych przy użyciu pola elektrycznego o kontrolowanych parametrach.

W kolejnej części rozdziału zaprezentowano zestaw metod badawczych służących ocenie właściwości kompozytów. Obejmowały one m.in. analizy reologiczne (MFR), badania termiczne (TGA, DSC), mechaniczne (rozciganie, DMA), strukturalne (SEM), a także pomiary właściwości piezoelektrycznych (współczynniki d_{33} i d_{14}). Rozdział obejmuje również opis metod oceny biodegradacji w warunkach symulowanych oraz testów biogodności i cytotoksyczności zgodnych z odpowiednimi normami.

Rozdział zawiera szczegółowy, uporządkowany opis procedur badawczych, które umożliwiły kompleksową ocenę wpływu BT i RF na właściwości funkcjonalne biodegradowalnych kompozytów piezoelektrycznych oraz stanowi podstawę do interpretacji wyników przedstawionych w kolejnych częściach rozprawy.

Rozdział piąty przedstawia badania wstępne, których celem była ocena możliwości wytwarzania kompozytu PLA/BT metodą wytłaczania oraz analiza wpływu tytanianu baru na podstawowe właściwości polilaktydu. Przeprowadzono ocenę jednorodności dyspersji napelnacza, stabilności termicznej, płynności stopu, właściwości mechanicznych i termomechanicznych, a także pierwsze pomiary aktywności piezoelektrycznej kompozytu. W badaniach wykazano, że BT dobrze rozprasza się w PLA, a proces wytłaczania umożliwia otrzymanie stabilnego i jednorodnego materiału. Zawartość BT wpływała na ograniczenie płynności stopu i zwiększenie krystaliczności, jednocześnie podnosząc sztywność materiału kosztem jego wytrzymałości i odkształcalności. Wraz ze wzrostem udziału fazy ceramicznej obserwowano wyraźny wzrost współczynnika d_{33} , co potwierdzało skuteczność procesu polaryzacji i możliwość nadania kompozytowi właściwości piezoelektrycznych. W rozdziale przedstawiono także wstępną ocenę podatności kompozytu PLA/BT na oddziaływanie mikroorganizmów. Dodatek BT w umiarkowanym stopniu zwiększał kolonizację powierzchni i sprzyjał początkom degradacji, choć efekt ten był ograniczony w porównaniu z późniejszymi modyfikacjami opisanymi w dalszych częściach pracy. Uzyskane parametry potwierdziły, że kompozyty PLA/BT można skutecznie wytwarzać metodą wytłaczania oraz że wykazują one stabilne właściwości piezoelektryczne, co stanowiło podstawę do rozszerzenia badań o kolejne modyfikacje funkcjonalne, m.in. z dodatkiem ryboflawiny.

Rozdział szósty prezentuje zasadniczą część badań, obejmującą analizę folii PLA modyfikowanych ryboflawiną oraz kompozytów PLA/BT/RF. W pierwszej części opisano wpływ RF na strukturę, stabilność termiczną i właściwości mechaniczne PLA, wskazując, że dodatek ryboflawiny obniża płynność stopu, zmienia moduł sprężystości oraz umożliwia generowanie sygnału piezoelektrycznego pod obciążeniem skręcającym (d_{14}), czego czyste PLA nie wykazuje.

Następnie oceniono podatność folii PLA/RF na biodegradację, wykazując brak ubytku masy, ale wyraźne zmiany powierzchniowe widoczne w SEM, które nasilają się wraz z zawartością RF, co wskazuje na jej rolę jako inicjatora degradacji.

W dalszej części zaprezentowano badania kompozytów PLA/BT/RF. Dodatek BT zwiększał sztywność, krystaliczność i aktywność piezoelektryczną (d_{33}), natomiast RF intensyfikowała degradację, jednocześnie nie eliminując efektu piezoelektrycznego - jedynie obniżyła jego wartość o ok. 20–25%. Wykazano także, że otrzymane kompozyty są biogodne, a ich biodegradacja przebiega szybciej niż w przypadku PLA i PLA/BT.

Uzyskane wyniki potwierdzają synergiczne działanie BT i RF, przy czym BT zwiększa aktywność piezoelektryczną, a RF przyspiesza biodegradację, co pozwala na projektowanie materiałów o kontrolowanej trwałości i funkcjonalności oraz pozostałych parametrach odpowiednich do zastosowań biomedycznych.

Rozdział siódmy podsumowuje wyniki badań nad kompozytami PLA modyfikowanymi tytanianem baru i ryboflawiną, potwierdzając skuteczność opracowanych metod oraz osiągnięcie zakładanej tezy pracy. Wykazano, że wytłaczanie pozwala na otrzymanie jednorodnych, funkcjonalnych kompozytów o stabilnych właściwościach piezoelektrycznych, a proces polaryzacji jest kluczowy dla uzyskania podwyższonych wartości d_{33} i d_{14} .

Dodatek BaTiO₃ znacznie zwiększa aktywność piezoelektryczną materiału, choć jednocześnie obniża jego plastyczność i podatność na biodegradację. Ryboflawina pełni rolę bioaktywnego modyfikatora — przyspiesza degradację kompozytów, zwiększa ich krystaliczność i orientację molekularną, a jednocześnie nie eliminuje efektu piezoelektrycznego. W optymalnych stężeniach umożliwia uzyskanie materiałów o przewidywalnej degradacji i zachowanej funkcjonalności.

Kompozyty PLA/BT/RF wykazały dobrą biogodność i brak cytotoksyczności, co wskazuje na możliwość ich bezpiecznego wykorzystania w kontakcie z tkankami. Wnioski końcowe podkreślają potencjał aplikacyjny materiałów w implantologii, biosensorach i systemach wspomagających regenerację tkanek. Rozdział wskazuje też dalsze kierunki prac: optymalizację składu, ocenę stabilności w warunkach fizjologicznych oraz rozwój technologii wytwarzania na skalę przemysłową.

W rozdziale 8 zamieszczono syntetyczne omówienie zakresu przeprowadzonych prac badawczych i uzyskanych wyników oraz wnioski, potwierdzające realizację wyznaczonego celu naukowego pracy. Podkreślono, że dzięki zastosowaniu metody wytłaczania uzyskano jednorodne materiały o stabilnych właściwościach mechanicznych, termicznych i elektromechanicznych.

Dodatek BaTiO₃ znacząco zwiększał aktywność piezoelektryczną kompozytów, natomiast ryboflawina skutecznie przyspieszała ich biodegradację, nie obniżając istotnie parametrów funkcjonalnych. W rezultacie udało się uzyskać materiały o synergicznych cechach: odpowiedniej biogodności, kontrolowanej resorpcji oraz zwiększonej odpowiedzi piezoelektrycznej (d_{33} , d_{14}).

Kompozyty PLA/BT/RF oceniono jako szczególnie perspektywiczne do zastosowań biomedycznych, m.in. w implantach o projektowanym czasie pracy, biosensorach i rusztowaniach tkankowych. Wskazano również, że rozprawa wnosi nową wiedzę w zakresie wykorzystania ryboflawiny jako biodegradowalnego, bioaktywnego modyfikatora w materiałach piezoelektrycznych.

Spis literatury, do której odwołuje się Autorka w treści rozprawy, obejmuje ponad 260 pozycji naukowych z zakresu piezoelektrycznych polimerów, biodegradowalnych kompozytów PLA, ceramiki funkcjonalnych, metod przetwórstwa oraz badań biodegradacji i biogodności. Są to głównie publikacje z ostatnich lat, pochodzące z renomowanych, międzynarodowych czasopism naukowych; w mniejszym zakresie uwzględniono rozdziały książek, normy branżowe oraz materiały konferencyjne. Zebrane źródła odzwierciedlają interdyscyplinarny charakter pracy i stanowią podstawę teoretyczną oraz metodologiczną badań dotyczących opracowania i oceny biodegradowalnych kompozytów piezoelektrycznych PLA/BT/RF.

3. Ocena merytoryczna, wyniki pracy i ich ocena

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Puszczykowskiej zawiera nowe osiągnięcia w zakresie opracowania biodegradowalnych kompozytów piezoelektrycznych na bazie polilaktydu wytwarzanych metodą wytłaczania. Treść pracy jest podporządkowana przyjętemu celowi naukowemu. Wszystkie opisane w rozprawie badania zaplanowano i zrealizowano poprawnie a ich zakres jest bardzo szeroki.

Należy podkreślić, że dla osiągnięcia celów pracy Pani mgr inż. Natalii Puszczykowska musiała się wykazać szeroką wiedzą z nie tylko z dyscypliny inżynieria materiałowa

i biomedyczna, ale również umiejętnościami z zakresu metod pomiaru wielkości elektrycznych nieelektrycznych oraz metod przetwarzania sygnałów.

Za główne zalety i osiągnięcia opiniowanej rozprawy uważam:

- syntezę kompozytów na podstawie PLA o optymalizowanych parametrach mechanicznych, biofizycznych oraz podwyższonej odpowiedzi dielektrycznej, w szczególności dedykowanych do zastosowań w inżynierii biomedycznej.
- opracowanie procedur badawczych otrzymanego materiału za pomocą specjalistycznej aparatury pomiarowej oraz autorskich stanowisk badawczych i zaprojektowanych układów pomiarowych.
- zaimplementowanie metody wytłaczania dwuślimakowego do wytwarzania kompozytów o jednorodnej mikrostrukturze i wysokiej zawartości BT oraz FT.
- wyznaczenie wpływu składu syntezowanego kompozytu na jego parametry fizyczne (zwłaszcza mechaniczne i piezoelektryczne) i biofizyczne.

Praca jest napisana poprawnym językiem, nie budzi również zastrzeżeń od strony redakcyjnej. Podczas analizy treści rozprawy nasuwa się jednak kilka przedstawionych poniżej pytań oraz uwag dyskusyjnych.

1. W opisie metody oraz dyskusji dotyczącej warunków eksperymentalnego wyznaczania stałej piezoelektrycznej d_{14} oraz d_{33} (rozdział 4.4 oraz 6.3) zabrakło próby wyjaśnienia doboru relatywnie małej prędkości odkształcenia (kątownego lub głównego).
2. W modelach mechaniczno-elektrycznych (rys. 23) pominięto dużą rezystancję obwodu wejściowego kondensatora i elektrometru (wynoszącą zazwyczaj $>10^9\Omega$). Jednak mała pojemność elektryczna C tego obwodu sprawia, że stała czasowa RC może przyjmować wartości z szerokiego zakresu. Należałoby zatem oszacować stałą czasową układu wejściowego, ponieważ może on wpływać jak filtr dolnoprzepustowy.
3. Brak jest oszacowania wpływu błędu systematycznego metod pomiaru parametrów piezoelektrycznych. Być może po uwzględnieniu błędu (wynikającego z upływności układu pomiarowego) wartości współczynników d_{33} oraz d_{14} mogą być jeszcze większe.
4. Czy byłaby celowa i możliwa technicznie realizacja mechanicznego wymuszenia kinematycznego w postaci skokowego przełączania kierunku momentu skręcającego i siły osiowej?
5. Biodegradowalność materiałów polimerowych została starannie oceniona zgodnie z normami (np. PN-EN ISO 846:2019, PN-EN ISO 20200:2023). Wykorzystują one zmianę nie tylko parametrów fizycznych i mechanicznych, ale także ocenę zmian wizualnych. Zastosowanie metod AI do rozpoznawania obrazów mogłoby w przyszłości przyspieszyć i ułatwić takie badania, zarówno w zakresie analizy zmian mikrostrukturalnych, jak i biologicznych (np. rozrostu kolonii grzybów oraz bakterii)
6. W pracy zabrakło nieco analizy chropowatości powierzchni. Jest to badanie relatywnie proste, jednak jego wyniki mogłyby być przydatne do pełnej charakterystyki opracowanych folii, a przede wszystkim stanowiłyby dodatkowy parametr przy planowaniu wdrożeń uzyskanego kompozytu.

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, gdyż w każdej pracy można by przeprowadzić jeszcze szerszą lub dokładniejszą analizę. Niemniej jednak badania zrealizowano rzetelnie, a rozprawa została opracowana bardzo starannie. Proces badawczy przeprowadzono z wykorzystaniem zaawansowanej aparatury pomiarowej, dedykowanych stanowisk oraz wytworzonej przez Autorkę aparatury laboratoryjnej. Wymienione powyżej drobne niedociągnięcia nie wpływają na zrozumienie treści pracy ani na znaczenie osiągnięć Autorki.

4. Ocena końcowa

Opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Puszczkowskiej stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa. Autorka wykazała się wiedzą i innowacyjnością w projektowaniu i badaniu biodegradowalnych kompozytów o podwyższonych właściwościach piezoelektrycznych. Na podkreślenie zasługuje też innowacyjny wkład konstrukcyjny w opracowanie stanowisk badawczych oraz opracowanie i zweryfikowanie technologii wytwarzania kompozytów metodą wytłaczania.

Przedstawiona do recenzji rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a zatem spełnione są warunki, stawiane rozprawom doktorskim w **Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2024 r., poz. 1571)**. W związku z powyższym zwracam się do Rady Dziedziny Nauk Inżynieryjno-Technicznych Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy o dopuszczenie Pani mgr inż. Natalii Puszczkowskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Wnoszę także o wyróżnienie pracy.


dr hab. inż. MAREK TWANIEC, prof. AGH