

dr hab. Ewa Witek  
*emerytowany dr z habilitacją*  
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii UJ  
Zakład Technologii Chemicznej,  
[e.witek@uj.edu.pl](mailto:e.witek@uj.edu.pl)

Kraków, 23 stycznia 2024 r.

**Recenzja pracy doktorskiej**  
**mgr inż. Adama Licbarskiego pt.:**  
**“Development of Fundamental Technology for Manufacturing Transfer Self-Adhesive Tapes with a Thickness of 1 Millimeter Using Photocrosslinking and UV-initiated Photopolymerization”**  
***Opracowanie podstaw technologii wytwarzania transferowych taśm samoprzylepnych o grubości 1mm z wykorzystaniem fotosieciowania oraz fotopolimeryzacji inicjowanej promieniowaniem UV.***

Recenzowana praca doktorska została wykonana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech, a rolę promotora pomocniczego pełni dr inż. Marcin Bartkowiak. Tematyka rozprawy stanowi kontynuację badań realizowanych przez grupę badawczą Promotora i jest przykładową pracą doktorską z dziedziny technologii i inżynierii chemicznej. Doktorant zgodnie z tytułem dysertacji prowadził badania zmierzające do opracowania podstaw technologii wytwarzania beznośnikowych (transferowych) taśm samoprzylepnych realizując jasno sformułowany cel badań.

W ostatnich dekadach sieciowanie promieniowaniem ultrafioletowym stało się jedną z głównych technologii stosowanych w produkcji materiałów powłokowych i jest przedmiotem licznych badań w nauce i technologii polimerów wliczając w ten obszar także bezrospuszczalniki kleje UV-PSA niezbędne do wytwarzania transferowych taśm samoprzylepnych. Problem badawczy recenzowanego doktoraatu wpisuje się w aktualną tematykę badawczą w obszarze technologii i inżynierii materiałów polimerowych.

Rozprawa doktorska Pana Adama Licbarskiego licząca 180 numerowanych stron napisana jest w języku angielskim z wyjątkiem krótkiego streszczenia w języku polskim zamieszczonego na końcu rozprawy. Tekst angielski od strony językowej jest bardzo poprawny, co dotyczy także terminologii i stanowi ważny atut rozprawy. Doktorant zastosował standardowy układ rozprawy, charakterystyczny dla prac doktorskich z wyróżnioną częścią stanowiącą teoretyczne wprowadzenie w tematykę badawczą zamieszczoną na 39 stronach, opis metodyki badań na kolejnych 9 stronach i najobszerniejszą częścią pracy zawierającą wyniki doświadczeń, wnioski i ich dyskusję opisane na 96 stronach. Po spisie cytowanych prac Doktorant zamieścił informację o 4 publikacjach, których jest współautorem. Trzy prace opublikowano w wysoko punktowanych czasopismach. Tematyka wszystkich tych prac dotyczy klejów wrażliwych na nacisk (PSA), a prezentowane w nich wyniki badań nie są zamieszczone w recenzowanej rozprawie doktorskiej.

*Część literaturowa*

Do opracowania literaturowego należy zaliczyć także pierwszy rozdział pracy, który Autor zatytułował „Introduction” (Wstęp), a napisał go w oparciu o 20 cytowanych prac.

W tym liczącym 7 stron tekście, zamieścił podstawowe informacje o właściwościach klejów samoprzylepnych (PSA) ze szczególnym uwzględnieniem klejów opartych na poliakrylanach, ich znaczeniu w praktyce i wyzwaniach, jakie stawiają producentom rosnące oczekiwania rynku. Opisuując historię klejów PSA zwrócił uwagę na znany fakt, że bardzo często praktyka wyprzedza badania naukowe i początkowo w technologiach klejów PSA nie wykorzystywano przesłanek wynikających z wiedzy o naturze polimerów używanych do komponowania tych klejów. Jednakże od stanu z lat 30. ubiegłego wieku, kiedy na rynku pojawiły się pierwsze kleje PSA, nastąpiła radykalna zmiana podejścia do problemu i obecnie technologie klejów PSA oparte są o kompleksowe badania pozwalające efektywnie kształtować pożądane właściwości tych materiałów polimerowych. W oparciu o rozeznanie światowego rynku wskazał, że w handlu nie są dostępne fotoreaktywne kleje samoprzylepne używane do produkcji szerokiej gamy taśm montażowych, co stanowi ważną przesłankę do podjęcia badań stanowiących treść Jego pracy doktorskiej.

Właściwą część literaturową Doktorant podzielił na 8 podrozdziałów. Pierwsze trzy podrozdziały poświęcił omówieniu stanu wiedzy w zakresie sieciującej polimeryzacji łańcuchowej inicjowanej promieniowaniem UV jako metody stosowanej w praktyce przemysłowej w procesach utwardzania powłok polimerowych, technologii nanokompozytów, druku 3D. Doktorant powołując się na lawinowy wzrost liczby patentów i publikacji naukowych postawił wniosek, że jest to obecnie podstawowa metoda sieciowania stosowana w technologii taśm przylepcowych. Z uwagi na fakt, że praca doktorska powstała w zespole badawczym Profesora Zbigniewa Czecha, który posiada w tym zakresie wiedzę wykraczającą poza doniesienia literaturowe, należy przyjąć, iż jest to twierdzenie w pełni uzasadnione. W przeglądzie literaturowym znajdują się także informacje o fotoinicjatorach i źródłach promieniowania ultrafioletowego z komentarzem autora o zaletach i wadach tych ostatnich. Kolejne podrozdziały Doktorant poświęcił fotoreaktywnym klejom PSA opartych na poliakrylanach, ich klasyfikacji, metodom sieciowania, możliwościom kształtowania właściwości adhezyjnych i kohezyjnych kompozycji polimerowych w oparciu o znane właściwości fizykochemiczne ich składników. Biorąc pod uwagę fakt, że opisane w dysertacji badania Autor definiuje jako prace rozwojowo-wdrożeniowe, ważną przesłanką do podjęcia takich badań jest podana w tekście informacja, że na rynku obecne są transferowe taśmy przylepcowe produkowane w znanych światowych firmach, natomiast w kraju nie produkuje się takich materiałów.

W podrozdziale 8 Autor dokonał podsumowania (streszczenia jak sam to określił) wstępu literaturowego. Analizując aktualny stan wiedzy w oparciu o dostępną literaturę przedmiotu zdefiniował wyzwania w obszarze technologii produktów samoprzylepnych. Wskazał na potrzebę opracowania założeń do przemysłowej syntezy fotoreaktywnych prepolimerów opartych na poliakrylanach jako bazy do otrzymywania transferowych taśm samoprzylepnych. Argumentował, iż użycie bezrozpuszczalnikowych syropów fotoreaktywnych w technologii taśm transferowych stanowi optymalne rozwiązanie, bowiem uformowanie folii o grubości 1 mm na powlekarce z klejów rozpuszczalnikowych lub lateksowych nie jest możliwe z przyczyn technologicznych. Wykazał, że w literaturze przedmiotu nie ma informacji o składzie i parametrach procesu polimeryzacji mieszanin monomerów akrylowych stosowanych w syntezie fotoreaktywnych prepolimerów bezrozpuszczalnikowych oraz technologii ich sieciowania radiacyjnego. Taki stan rzeczy nie jest zaskakujący wobec faktu,

że samoprzylepne taśmy transferowe posiadają duży potencjał aplikacyjny i są najnowszym osiągnięciem w tej dziedzinie.

Oceniając część literaturową pracy uważam, że Autor zawarł w niej treści odnoszące się bezpośrednio do tematyki badawczej prezentowanej w pracy wybierając z bogatej literatury przedmiotu właściwe publikacje naukowe i patenty. Lektura tekstu pozwala pozytywnie ocenić kompetencje Doktoranta w zakresie analizy danych literaturowych, logicznego wiązania wyników prezentowanych w nich badań i stawiania właściwych wniosków.

### *Część badawcza*

Badania opisane w części badawczej zmierzają do opracowania dwuetapowej technologii otrzymywania samoprzylepnych taśm transferowych. Pierwszy etap polega na syntezie stabilnych fotoreaktywnych bezrozpuszczalnikowych prepolimerów w procesie rodnikowej kopolimeryzacji wybranych akrylanów i kwasu akrylowego w masie inicjowanej promieniowaniem UV. Celem tego etapu było opracowanie parametrów procesu syntezy prepolimerów akrylowych o optymalnych właściwościach fizykochemicznych pożądanych w produkcji transferowych taśm samoprzylepnych. Ta część badań mieści się w obszarze klasycznej technologii polimerów. Drugi etap to prace inżynierskie, polegające na wytwarzaniu taśm samoprzylepnych na bazie syntezowanych prepolimerów w procesie radiacyjnego sieciowania z użyciem specjalnych lamp UV i pełna ich charakterystyka w oparciu o specyficzne badania testowe.

Opis przeprowadzonych eksperymentów, wyniki i wnioski zamieszczone w rozdziale 5 stanowią zgodnie z oczekiwaniami najciekawszą część dysertacji. Poprzedza je rozdział, w którym Autor zamieścił wykaz stosowanych surowców ograniczony do kwasu akrylowego, trzech akrylanów, jednego fotoczułego inicjatora, trzech monomerów sieciujących i jednej żywicy węglowodorowej. Wyboru surowców dokonał w oparciu o opublikowane i nieopublikowane badania Promotora, co uważam za uzasadnione, szczególnie, że dotyczy to badań o charakterze rozwojowo-wdrożeniowym. W tej części pracy znajdujemy także omówienie wszystkich metod badawczych w tym testów stosowanych do oceny jakości wytworzonych taśm samoprzylepnych, czyli oznaczanie kleistości, adhezji, kohezji, skurczu, testu SAFT.

Systematyczne badania przebiegu polimeryzacji w masie inicjowanej promieniowaniem UV w warunkach laboratoryjnych Doktorant rozpoczął od polimeryzacji akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) z kwasem akrylowym (AA), akrylanu butylu (BA) z kwasem akrylowym i polimeryzacji wszystkich trzech akrylanów (2-EHA, BA, akrylanu metylu - MA) i kwasu akrylowego stosując zmienny skład mieszanin reakcyjnych i fotoinicjator Omnirad 127. W efekcie tych eksperymentów uzyskał jasne wytyczne dotyczące prowadzenia samej polimeryzacji i potwierdzenie dość oczywistego faktu, że zawartość kwasu akrylowego w mieszaninie polimeryzacyjnej ma decydujący wpływ na lepkość prepolimerów. Znaczącym efektem tych badań była informacja, że fotopolimeryzację można skutecznie przerwać wprowadzając do układu tlen (polimeryzacje zgodnie z ogólną zasadą prowadził w atmosferze gazu obojętnego – stosował azot). Zawartość polimerów w prepolimerach oznaczał wagowo przy użyciu termowagi. Na tym etapie badań poza opracowaniem procedury fotopolimeryzacji w masie ważnym parametrem była lepkości syntezowanych prepolimerów. Możliwość przerwania rodnikowej fotopolimeryzacji przy zadanym stopniu konwersji gwarantującym

lepkość na określonym poziomie ma kluczowe znaczenie dla praktycznych zastosowań tej metody. Stąd wysiłki Doktoranta zmierzające do wypracowania procedur pozwalających na sterowanie przebiegiem tego procesu. Zaproponowana w pracy koncepcja użycia tlenu jako inhibitora okazała się skutecznym rozwiązaniem zapewniającym ponadto stabilność syntezowanym prepolimerom w czasie przechowywania. Interesującym rozwiązaniem zaproponowanym przez Autora do śledzenia postępu procesu fotosieciowania jest użycie spektroskopii w podczerwieni. W oparciu o analizę widm RTIR Autor opracował sposób ich interpretacji pozwalający na ilościowe oznaczanie stopnia konwersji wiązań C=C. Porównując intensywność sygnałów charakterystycznych dla wiązań C=C o liczbach falowych 1637, 1620 i 1408  $\text{cm}^{-1}$  oraz sygnału o liczbie falowej 810  $\text{cm}^{-1}$  charakterystycznego dla grupy C=O w widmach prepolimerów po różnych czasach polimeryzacji. Badał mieszaninę zawierającą 30% wag. MA, 30% wag. BA, 30% wag. 2-EHA i 10% wag. AA oraz 0,05% wag. fotoinicjatora. W oparciu o uzyskane dane zaproponował równanie do obliczania stopienia konwersji wiązań podwójnych. Przedstawiona w pracy interpretacja widm IR i rozumowanie prowadzące do tego równania są poprawne. Tym samym Doktorant zyskał ważne narzędzie badawcze do opisu przebiegu procesu rodnikowej fotopolimeryzacji mieszaniny wymienionych monomerów. Wypracowane w skali laboratoryjnej parametry procesu fotopolimeryzacji Doktorant z powodzeniem zastosował w skali półtechnicznej i technicznej. Na podstawie badań wstępnych wytypował do testów technologicznych polimeryzację akrylanu 2-etyloheksylu (2-EHA) i kwasu akrylowego (AA). Fotopolimeryzacja 5 kg nadawy polimeryzacyjnej według opracowanej procedury zakończyła się powodzeniem, a powtarzalność została potwierdzona w trzech równoległych eksperymentach w oparciu o pomiar lepkości i zawartości polimerów. Wykazał ponadto, że inhibitowane tlenem fotoreaktywne syropy przygotowane do dalszego przetwórstwa przez dodanie kolejnej porcji inicjatora, monomeru sieciującego i żywicy węglowodorowej przechowywane bez dostępu światła są stabilne w czasie 12 tygodni zachowując lepkość akceptowalną w procesie formowania taśm samoprzylepnych.

Dalsze badania opisane w dysertacji dotyczą prac inżynierskich polegających na wytworzeniu w skali laboratoryjnej jedno- i dwustronnych taśm samoprzylepnych oraz taśm transferowych z fotoreaktywnego syropu akrylowego otrzymanego w pierwszym etapie. Dla potrzeb formowania taśm transferowych zbudowano specjalne stanowisko do obustronnego fotosieciowania. Celem tego etapu badań było uzyskanie taśm samoprzylepnych o jak najlepszych właściwościach użytkowych i opracowanie procedur ich produkcji dających się przenieść do praktyki przemysłowej. Wyniki badań wskazują, że adaptacja do warunków przemysłowych drugiego etapu technologii wytwarzania taśm transferowych, czyli sieciowanie wymaga opracowania nowych maszyn powlekających.

Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorant w tej części pracy oprócz opisu własnych eksperymentów, wyników badań i wniosków zamieścił wiele informacji o procedurach stosowanych w technologii klejów PSA i produkcji taśm samoprzylepnych, co uzasadnia przyjętą koncepcję badań w określonym logicznym cyklu. Z lektury tej części rozprawy wyniosłam przekonanie, że Doktorant posiada wiedzę pozwalającą na prognozowanie właściwości akrylowych klejów PSA w oparciu o parametry molekularne takie jak, skład monomerów, temperatura zeszklenia, masa molowa, polidispersyjność, stopień i gęstość usieciowania. Komentarza wymaga konkluzja dotycząca zakończonych niepowodzeniem prób

oznaczania masy molowej, co Autor tłumaczy obecnością nieprzereagowanych monomerów w polimerze lub prepolimerze. Ten argument nie jest akceptowalny wobec faktu, że do oznaczania średnich mas molowych polimery muszą być oczyszczone i nie mogą zawierać nieprzereagowanych monomerów. Doktorant nie podał jaką metodę stosował do oznaczania masy molowej i nie opisał procedury przygotowania próbek polimerów.

Ogólne wnioski z badań Doktorant przedstawił w formie aż 22 punktów. Jest to lista zakończonych powodzeniem i dobrze udokumentowanych wynikami kolejnych etapów badań oraz oryginalnych rozwiązań aparaturowych umożliwiających otrzymanie taśm transferowych w warunkach laboratoryjnych. Po nich Doktorant zamieścił uwagi dotyczące perspektyw wprowadzenia do praktyki przemysłowej technologii opracowanej w ramach doktoratu. Informacja, że według opracowanej technologii wyprodukowano w szklanym reaktorze 1 tonę fotoreaktywnego prepolimeru akrylowego otwiera realne możliwości pojawienia się na rynku krajowego producenta transferowych taśm samoprzylepnych.

#### *Podsumowanie recenzji*

Lektura recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Adama Licbarskiego pozwoliła mi wyrobić sobie opinię, że Doktorant posiada ugruntowaną wiedzę teoretyczną i praktyczną do prowadzenia badań na poziomie akademickim. Zaplanował logiczny cykl badań pozwalający osiągnąć jasno zdefiniowany cel, umiejętnie posługując się szeroką gamą technik badawczych dokonał pełnej charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów polimerowych. W oparciu o rozeznanie rynku klejów UV-PSA sformułował perspektywy wprowadzenia do praktyki przemysłowej opracowanej technologii. Przygotował dobrze zredagowaną pracę doktorską w języku angielskim, co potwierdza umiejętności prezentowania wyników badań w formie pisemnej. Drobne błędy edytorskie jak te w tabeli 2, gdzie nie wszystkie wzory strukturalne są zgodne z nazwami związków, umieszczenia mało czytelnych widm IR, użytych do śledzenia postępów polimeryzacji na osobnych rysunkach i różnych stronach pracy nie wpływają na końcową pozytywną ocenę całości dysertacji.

Wobec powyższego z przekonaniem stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Adama Licbarskiego spełnia warunki określone w art.187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) i zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pana mgr inż. Adama Licbarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoki poziom rozprawy, aktualność tematyki badawczej i praktyczne znaczenie opracowanej technologii otwierającej możliwości pojawienia się na rynku krajowego producenta transferowych taśm samoprzylepnych, a także dorobek naukowy Doktoranta wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

*Ewa Witek*