

Dr hab. Ewa Witek  
email: [witek@chemia.uj.edu.pl](mailto:witek@chemia.uj.edu.pl)



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Dudek**  
**zatytułowanej**  
**” Photoreactive water dispersions based on acrylics crosslinked**  
**with UV radiation”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Dudek absolwentki Studium Doktoranckiego na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie przygotowana pod opieką promotorską prof. zw. dr hab. Zbigniewa Czecha, uznanego w kraju i zagranicą autorytetu naukowego w dziedzinie technologii klejów i materiałów samoprzylepnych.

Celem badań w ramach pracy doktorskiej było otrzymanie nowych adhezyjnych materiałów polimerowych posiadających właściwości niezbędne w zastosowaniach jako materiały samoprzylepne wrażliwe na nacisk (PSA). Obiektem badań były kopolimery akrylanowe w formie wodorozcieńczalnych lateksów, które dzięki użyciu w syntezie fotoreaktywnych monomerycznych inicjatorów lub fotoreaktywnych inicjatorów zewnętrznych można sieciować promieniowaniem UV, celem nadania im pożądanych właściwości użytkowych. Zastosowana w syntezie polimeryzacja emulsyjna eliminująca użycie rozpuszczalników organicznych oraz inicjowanie procesu sieciowania promieniowaniem UV lokują badania prezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej w obszarze nowoczesnych technologii proekologicznych. Aktualność tematyki badawczej podjętej przez Doktorantkę wynika z faktu, iż na rynku nie są znane fotoreaktywne wodne dyspersje poliakrylanowe, które można sieciować promieniowaniem UV. Tym samym opisane w rozprawie badania wypełniają istotną lukę w technologii materiałów samoprzylepnych.

Cel pracy został dobrze zdefiniowany, a obiekt badań racjonalnie wybrany. Tematyka badawcza jest ważna i wpisuje się w aktualne nurty badań ukierunkowanych na nowe technologie syntezy adhezyjnych materiałów polimerowych.

Przygotowana przez Panią mgr Katarzynę Dudek dysertacja doktorska licząca 204 numerowane strony jest napisana w języku angielskimi z wyjątkiem obszernego liczącego cztery i pół strony streszczenia w języku polskim zamieszczonego na końcu rozprawy. Pracę otwiera spis treści, po którym Doktorantka zamieściła listę stosowanych w pracy skrótów, bardzo

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

[sekretar@chemia.uj.edu.pl](mailto:sekretar@chemia.uj.edu.pl)

[www.chemia.uj.edu.pl](http://www.chemia.uj.edu.pl)

przydatną przy czytaniu opisu badań własnych. Kompozycja rozprawy jest logiczna i czytelna z wyróżnioną częścią stanowiącą wprowadzenie teoretyczne zamieszczone na 33 stronach i częścią opisującą badania własne zajmującą 123 strony podzieloną na dwa rozdziały: „Część eksperymentalna” (Experimental part) oraz „Wyniki i dyskusja wyników” (Results and discussion of obtained results”. W pracy znajdują się 194 rysunki i 151 tabel, w tym 5 rysunków i 7 tabel w części literaturowej. Pozostałe rysunki i tabele prezentują wyniki wykonanych pomiarów i zamieszczone są w części opisującej badania własne, przy czym 20 z tych rysunków zamieszczono jako załączniki. Rozprawa została zaopatrzona także w spis rysunków i tabel oraz podsumowanie (Summary) i krótkie streszczenie w języku angielskim. Stosowany w pracy język jest poprawny i dobrze zrozumiały, co dotyczy także używanych w pracy nazw i terminów.

Od strony edytorskiej praca Pani mgr Katarzyny Dudek została przygotowana perfekcyjnie z wielką dbałością o komfort czytelnika. Duża ilość danych liczbowych z przeprowadzonych pomiarów została zamieszczona w tabelach i posłużyła do sporządzenia kolorowych wykresów słupkowych, które Doktorantka zamieściła nad tabelami, taki zabieg pozwala na łatwe śledzenie wyników badań i ocenę ich interpretacji.

Moja ocena dysertacji Pani Katarzyny Dudek od strony formalnej jest bardzo wysoka, co pozwala mi postawić wniosek, że praca spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim.

Wprowadzenie teoretyczne prezentujące aktualny stan wiedzy w zakresie technologii wodnych dyspersji klejów wrażliwych na nacisk. Zostało przygotowane w oparciu o 132 głównie najnowsze pozycje z anglojęzycznej literatury światowej i stanowi kompendium wiedzy o klejach samoprzylepnych nie tylko tych otrzymywanych jako dyspersje wodne. Na uwagę zasługuje jasny sposób prezentacji i logiczny układ tematów, omówionych wyczerpująco z zachowaniem płynności narracji. W tej części pracy podzielonej na 9 rozdziałów Autorka w sposób kompetentny, świadczący o dobrej znajomości realizowanej tematyki badawczej opisała wszystkie zagadnienia, które mają odzwierciedlenie w badaniach własnych i tło, na którym podjęte przez Nią prace badawcze rysują się jako ważne i uzasadnione z poznawczego i praktycznego punktu widzenia. Najistotniejsze zagadnienia poruszane w tej części rozprawy dotyczą wpływu na końcowe właściwości suchej warstwy klejącej, takich parametrów jak średnia wielkość cząstek lateksu, rozkład wielkości cząstek lateksu (PSD), rodzaj użytego surfaktantu na etapie komponowania emulsji, dodatek modyfikatorów (żywic) działających jako lepiszcze i wreszcie stopień usieciowania polimeru adhezyjnego, co było głównym tematem prac badawczych opisanych w części eksperymentalnej.

Cele podjętych badań sformułowane po przeglądzie literaturowym, jak już zaznaczyłam wynikają z aktualnego stanu wiedzy i są należycie uzasadnione jako istotny element poszukiwania nowych rozwiązań w technologii samoprzylepnych klejów opartych na poliakrylanach. Doktorantka napisała jasno co zamierza osiągnąć, ale pewien niedosyt budzi fakt, iż w tym miejscu nie podała w jaki sposób zamierza te cele zrealizować.

Część eksperymentalną podzieloną na 6 rozdziałów otwiera charakterystyka surowców stosowanych w badaniach. Doktorantka podzieliła je na monomery bazowe, monomery fotoreaktywne, zewnętrzne fotoreaktywne inicjatory rodnikowe, wewnętrzne nienasycone fotoinicjatory, czyli monomery pełniące jednocześnie rolę rodnikowych

fotoinicjatorów, oraz inne dodatki. Zestawiła je w osobnych tabelach podając ich nazwy, akronimy, wzory strukturalne i nazwę firmy, w której zostały zakupione. W kolejnych rozdziałach opisała w sposób wyczerpujący stosowane metody badawcze do charakteryzowania otrzymanych dyspersji (lepkość, standardową zawartość stałej masy, średnią wielkość cząstek metodą PCS, rozkład wielkości cząstek metodą CHDF, temperaturę zeszklenia metodą DSC) oraz metody oceny podstawowych właściwości otrzymanych klejów PSA (przylepność, adhezję odrywania, wytrzymałość na ścinanie, temperaturę uszkodzenia przyczepności przy ścinaniu testem SAFT). Wybór metod badawczych do charakteryzacji wodnych dyspersji polimerów adhezyjnych jest właściwie dobrany. Oceny podstawowych właściwości otrzymanych klejów PSA Doktorantka dokonała zgodnie z normami międzynarodowymi, co w mojej ocenie nie podlega dyskusji, gdyż takie metody są powszechnie stosowane w pracach badawczych i aplikacyjnych do oceny spoin klejowych w tym także klejów samoprzylepnych. W tym miejscu należy zaznaczyć, że do oceny tych właściwości przygotowała taśmy samoprzylepne, a procedurę nanoszenia lateksu na folię poliestrową Doktorantka opisała w rozprawie. W tej części rozprawy w rozdziale 6 Autorka zamieściła opis procedury rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej na bazie akrylanu butylu (BA) z 1 % dodatkiem kwasu akrylowego (AA) i także 1% dodatkiem kwasu metakrylowego (MAA) wobec nadsiarczanu amonu jako inicjatora. Taką procedurę stosowała do syntezy wszystkich wariantów fotoreaktywnych wodnych dyspersji PSA.

Koncepcja badawcza zastosowana przez Doktorantkę została zaprezentowana w tym samym rozdziale. Postrzegam ją jako spójną i dobrze przemyślaną. Polegała na syntezie dwóch serii fotoreaktywnych wodnych dyspersji na bazie akrylanu butylu. Jedna seria została otrzymana z różną ilością (od 0,1 do 1,0% wag.) monomerycznych fotoinicjatorów wbudowujących się łańcuchy kopolimerów akrylanowych. Stosowała dwa takie monomeryczne fotoinicjatory, 4-akryloilooksybenzofenon (ABP) zsyntezowany w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie i produkt komercyjnego Visiomer 6976 zawierający metakrylową pochodną benzofenonu. Drugą serię preparatów przygotowała z udziałem 1, 2 i 3 % wag. fotoreaktywnych monomerów jednofunkcyjnych i wielofunkcyjnych w ilościach 0,1 – 1,0 % wag. Do tych syntez użyła dwóch różnych komercyjnych fotoinicjatorów zewnętrznych (ketonu 1-hydroksycykloheksylofenyloвого o handlowej nazwie Irgacure 184 oraz benzofenonu o handlowej nazwie Darocure BP) w ilościach 0,1; 0,5 i 1,0 % wag. Wszystkie surowce użyte w syntezach z tej serii są dostępne komercyjnie. Z otrzymanych fotoreaktywnych dyspersji sporządziła następnie taśmy samoprzylepne. Do sieciowania stosowała lampę UV-C monitorując dawkę promieniowania. Doktorantka badała wpływ wszystkich zmiennych parametrów tj. rodzaju i stężenia fotoinicjatorów, rodzaju i stężenia fotoreaktywnych monomerów oraz dawki promienia na podstawowe właściwości aplikacyjne badanych materiałów PSA. Wyselekcjonowała preparaty o wysokich wartościach kohezji i wykonała modyfikację żywicą o handlowej nazwie Snowtack™ 875F w ilości 5, 10, 15, 20 i 25 % wag. Muszę przyznać, że było to przedsięwzięcie badawcze wymagające ogromnego nakładu pracy, które Pani Katarzyna Dudek wykonała niezwykle starannie i jak już wcześniej zaznaczyłam wszystkie uzyskane wyniki zaprezentowała w sposób perfekcyjny.

Wyniki i ich dyskusja stanowią najobszerniejszą i niewątpliwie najciekawszą część dysertacji. Doktorantka pracowała na bardzo szerokiej bazie surowcowej i stosowała wiele

metod badawczych uzyskując ogromną ilość danych numerycznych. Kompetentne ich omówienie jest niewątpliwie mocną stroną tej dysertacji.

Wykazała, że dla zdecydowanej większości otrzymanych polimerów adhezyjnych zgodnie z oczekiwaniem obserwuje się niewielkie obniżenie kleistości i adhezji odrywania wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV przy równoczesnym wzroście kohezji i odporności termicznej. Taka tendencja jest spowodowana rosnącym stopniem usieciowania, co jest oczywiste w świetle danych literaturowych. W serii badań z udziałem monomerycznych fotoinicjatorów Doktorantka zaobserwowała odbiegający od oczekiwań brak wyraźnej korelacji między kleistością, adhezją odrywania i wytrzymałością na ścinanie od dawki promieniowania sieciującego w preparatach otrzymanych z udziałem handlowego monomerycznego fotoinicjatora Visiomer 6976 dodanego w ilości większej niż 0,1 % wag. Natomiast dla polimerów z udziałem ABP syntezowanego w ZUT Szczecin wymienione korelacje są widoczne, co niestety oznacza, że dla preparatu handlowego zawierającego tylko 30 % monomerycznego fotoinicjatora, 8-10 % kwasu metakrylowego (MAA) i aż 60% metakrylanu metylu (MMA) wyniki są mniej przewidywalne. Interpretacja Doktorantki, iż przyczyną tego faktu jest duża zawartość MMA i MAA wydaje się być zasadna.

W drugiej serii badań, w której stosowała dwa komercyjne inicjatory zewnętrzne i aż 7 różnych fotoreaktywnych monomerów wykazała możliwość otrzymania wysokiej odporności termicznej klejowych powłok przy określonym udziale monomeru funkcyjnego i fotoinicjatora. Przeprowadzone badania ujawniły także dwie ważne przesłanki dotyczące używanych w badaniach monomerów i fotoinicjatorów zewnętrznych. Pierwsza z nich dotyczy fotoreaktywnych monomerów z dwoma i trzema grupami winylowymi, czyli typowych monomerów sieciujących. Powłoki klejowe z ich udziałem są silnie usieciowane, co daje wysoką kohezję, ale kleistość i adhezja są na poziomie nieakceptowalnym. Drugi fakt dotyczy jednego z dwóch badanych komercyjnych fotoinicjatorów (Darocure BP), który jest fotoinicjatorem II rodzaju. Doktorantka po analizie jednego cyklu badań postawiła uzasadniony wniosek, że otrzymane wyniki wskazują na brak aktywności tego inicjatora pod nieobecność koinicjatora. Taka konkluzja stawia pod znakiem zapytania celowość kontynuowania badań z jego udziałem bez dodania odpowiedniego koinicjatora.

Ważne z praktycznego punktu widzenia są wyniki badań zmierzające do polepszenia kleistości preparatów o wysokiej kohezji poprzez domieszkowanie wodorozcieńczalną dyspersją klejącą o handlowej nazwie Snowtack™ 875F. Wyniki pomiarów wytrzymałości na ścinanie i testu SAFT wskazują, że taki zabieg jest zasadny i istnieje możliwość dobrania optymalnej dawki żywicy i dawki promieniowania sieciującego dla uzyskania materiałów PSA o pożądanym właściwościach. Wyjaśnienia wymaga tutaj stosowane przez Doktorantkę nazewnictwo. W angielskim tekście rozprawy używa terminu *hydrocarbon resin*, a w polskim streszczeniu *żywica kalafoniowa*. Mam nadzieję, że to tylko błąd edytorski.

Oceniając merytoryczną stronę recenzowanej pracy muszę zaznaczyć, że brakuje mi w niej szerszej fizykochemicznej charakterystyki syntezowanych kopolimerów akrylanowych np. w oparciu o analizę spektroskopową, co pozwoliłoby na pogłębioną interpretację obserwowanych zmian we właściwościach makroskopowych tych polimerów i byłoby istotnym elementem poznawczym. Zakładając, że głównym zamysłem prowadzonych badań było pozyskanie wyników dla opracowania technologii wytwarzania

nowej, nieznannej na rynku klasy materiałów PSA, zakładam, że aspekt technologiczny był tutaj dominujący i w mojej ocenie strona merytoryczna pracy spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim.

Jako najważniejsze osiągnięcie Doktorantki uważam wykazanie możliwości otrzymania fotoreaktywnych kopolimerów akrylanowych dla technologii PSA w formie wodorozcieńczalnych dyspersji i wytyczenie ścieżek prowadzących do zbalansowania głównych parametrów użytkowych otrzymanych z nich materiałów PSA.

Z obowiązku recenzenta muszę zaznaczyć, że tekst rozprawy zawiera niewiele błędów edytorskich. Zauważyłam, że Doktorantka omawiając wyniki dotyczące lepkości wodnych dyspersji użyła zapewne wartości wskazań reometru wyrażonych w mm, podczas, gdy w tabeli nr 44 lepkości podała w mPas i są to różne wartości liczbowe. Te i inne drobne błędy nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę dysertacji Pani mgr Katarzyny Dudek, a przytaczam je tylko w celu wykazania, że pracę przeczytałam starannie.

Oceniając pozytywnie aktualność tematyki badawczej, zakres wykonanych prac i umiejętności Doktorantki w doborze metod badawczych, interpretacji wyników oraz sposób redagowania pracy, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca Pani mgr Katarzyny Dudek spełnia wszystkie wymagania określone w art.13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dnia 21.06.2016 r, poz.882) i wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Dudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Kraków, 8 listopada 2021r.