



Bydgoszcz, 3 grudnia 2021 r.

Dr hab. inż. Janina Kabatc, prof. PBS
Katedra Chemii/Zakład Chemii Organicznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
w Bydgoszczy
ul. Seminaryjna 3
85-326 Bydgoszcz
e-mail: nina@pbs.edu.pl

Ocena rozprawy doktorskiej

**pt. "Photoreactive water dispersions based on acrylics crosslinked with UV radiation"
przedstawionej przez Panią mgr Katarzynę Dudek**

Recenzja przygotowana na wniosek Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego (pismo WTiCh/A/152/2021 z dnia 5 października 2021 r.)

Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej

Mgr Katarzyna Dudek swoją pracę doktorską zatytułowaną „Photoreactive water dispersions based on acrylics crosslinked with UV radiation” wykonała na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem Profesora dr hab. inż. Zbigniewa Czecha oraz dr Marcina Bartkowiaka jako promotora pomocniczego.

Wymogi formalne pracy

Recenzowana rozprawa doktorska ma klasyczną formę i zawiera wszystkie niezbędne elementy rozprawy naukowej. Praca jest napisana w języku angielskim.

Tytuł rozprawy jest poprawnie zdefiniowany w odniesieniu do celu pracy oraz uzyskanych wyników badań. Praca jest obszerna, obejmuje 204 strony merytorycznego opisu problematyki badawczej wraz z wnioskami, spisem rysunków i tabel, załącznikami oraz bibliografią. Dobór literatury (132 pozycje), jest uzasadniony i świadczy o dobrym rozeznaniu przez Doktorantkę podjętej problematyki badawczej. Należy zwrócić uwagę, że 39 pozycji literaturowych to doniesienia z ostatnich 5-ciu lat. Część literaturowa licząca 26 stron, poprzedzona została wykazem stosowanych skrótów i wprowadzeniem. Część doświadczalna to kolejne 11 stron, na których Doktorantka zamieściła wykaz i charakterystykę użytych do badań substancji chemicznych, aparatury oraz źródeł światła, a także opisała syntezę i metodykę badań właściwości kompozycji klejowych i samoprzylepnych powłok. W dalszej części pracy są przedstawione wyniki badań wraz z ich omówieniem i podsumowaniem. Dodatkowo, część wyników badań, streszczenia pracy w języku angielskim i polskim znajdują się na końcu rozprawy. Nieliczne błędy edytorskie (zwykłe literówki), które zawsze pojawiają się w tak obszernych pracach, nie mają wpływu na ostateczną ocenę.

Z punktu widzenia formalnego moja ocena jest pozytywna – praca została napisana bardzo starannie i klarownie, zawiera przejrzyste tabele, wykresy i wzory chemiczne.

Ocena części literaturowej

Podjęta problematyka naukowa stanowi jeden z ważniejszych trendów we współczesnej fotochemii polimerów, co znajduje odzwierciedlenie w literaturowej części pracy. Jest ona analizą stanu wiedzy, w oparciu o bieżącą literaturę naukową. Jednocześnie, wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy. Na początku Doktorantka opisała wodne dyspersje akrylowe, poliuretanowe i silikonowe. Następnie przedstawiła metody syntezy i modyfikacji wodnych dyspersji akrylowych i ich zastosowanie w technologii samoprzylepnych materiałów. W kolejnym rozdziale opisała otrzymywanie i właściwości samoprzylepnych klejów na bazie akryli. Następnie sprecyzowała cel pracy, który polegał na syntezie, ocenie właściwości i możliwości aplikacyjnych fotoreaktywnych wodorozcieńczalnych klejów samoprzylepnych na bazie akrylanów, które można sieciować promieniowaniem ultrafioletowym (UV).

Mam kilka drobnych uwag do części literaturowej:

- W wykazie skrótów oznaczenie BA ma przyporządkowane dwa różne znaczenia.
- Niewłaściwie podane nazwy związków chemicznych, na przykład: MAPO, Neocryl CX-100, N-MAA - według Nomenklatury Związków Organicznych i Rekomendacji IUPAC symbole pierwiastków, takich jak O, N, As, które są lokantami wskazującymi przyłączenie podstawnika do tych heteroatomów pisze się kursywą.
- Nazwa związku trismethylol-tris-(N-methylaziridynyl) propionate powinna być skorygowana: „trimethylol-tris(N-)” (str. 6).
- Drobne błędy edytorskie (str. 11, „he” zamiast „The”, str. 19 „w”, str. 27 „ketoene” zamiast „ketone”).

Część literaturowa pracy została napisana poprawnie i obejmuje najważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej. Wymienione wyżej uwagi w żaden sposób nie wpływają na pozytywną ocenę tej części pracy.

Ocena części doświadczalnej

Celem pracy była synteza nowych fotoreaktywnych sieciowanych promieniowaniem UV wodnych dyspersji akrylowych i ocena ich właściwości. Dyplomantka zbadała i opisała wpływ różnych czynników, jak rodzaj i stężenie fotoinicjatora, rodzaj i ilość mono- i wielofunkcyjnego monomeru, dawka promieniowania UV oraz ilość żywicy kalafoniowej na właściwości adhezyjne i mechaniczne, takie jak kleistość (tack), odporność na odrywanie (peel adhesion) i wytrzymałość na ścinanie, fotochemicznie utwardzonych samoprzylepnych powłok.

Realizacja celu pracy wymagała przygotowania i zbadania bardzo dużej ilości kompozycji. Jest to obszerny i zróżnicowany materiał, który wymagał dużego nakładu pracy eksperymentalnej. Podstawą kompozycji była mieszanina akrylanu *n*-butylowego z kwasem akrylowym i kwasem metakrylowym. Fotoreaktywne wodne dyspersje akrylowe zostały poddane fotopolimeryzacji w obecności pochodnych benzofenonu: 4-akryloylooksybenzofenonu (ABP) lub Visiomer 6976 w ilościach od 0,1% wag. do 1,0% wag. jako fotoinicjatorów. Zbadany został również wpływ funkcyjnych monomerów akrylowych (czterech – monofunkcyjnych oraz trzech wielofunkcyjnych) na właściwości powłok otrzymanych w procesie fotopolimeryzacji inicjowanej przez Irgacure 184 i Darocure BP w ilościach od 0,1% wag. do 1,0% wag. Otrzymane dyspersje zostały naniesione na poliestrową folię

i poddane sieciowaniu promieniowaniem UV-C. Następnie warstwy adhezyjne suszono w temperaturze 110 °C. Doktorantka zbadała podstawowe właściwości otrzymanych dyspersji, w tym pH, zawartość suchej masy, temperaturę zaszklania, lepkość oraz wielkość i rozkład cząstek.

W celu poprawienia kleistości i adhezji, dyspersje charakteryzujące się wysokimi wartościami kohezji zostały zmieszane z żywicą kalafoniową w ilościach od 5% wag. do 25% wag.

Do najważniejszych ustaleń Doktorantki należą:

- Otrzymane wodorozcieńczalne dyspersje charakteryzują się następującymi parametrami: wartość pH 7-9, zawartość substancji stałej $60\% \pm 1\%$, temperatura zaszklania od -43 °C do -36 °C oraz lepkość od 200 nm do 1000 nm.
- Wzrost dawki promieniowania UV-C wpływa na nieznaczny spadek przyczepności i adhezji powłoki z jednoczesnym wzrostem kohezji i odporności termicznej.
- Poprzez odpowiedni dobór nienasyconego fotoinicjatora oraz dawki promieniowania UV, możliwe jest uzyskanie wysokich wartości kohezji w temperaturach 20 °C i 70 °C .
- Kohezja wykazuje tendencję wzrostową wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV-C. W temperaturze pokojowej najwyższą wartość shear strength otrzymano dla stężenia 4-akryloyloksybenzofenonu wynoszącego 0,3% wag.
- Zastosowanie komercyjnego fotoinicjatora Visiomer 6976 w zakresie stężeń od 0,2% wag. do 0,4% wag. pozwoliło na otrzymanie samoprzylepnych powłok o wartości kohezji powyżej 96 h w temperaturach 20 °C i 70 °C .
- Ilość żywicy kalafoniowej oraz wielkość dawki promieniowania wpływają na kleistość, odporność na odrywanie i wytrzymałość na ścinanie samoprzylepnej powłoki. Dla powłok zawierających 0,3% wag. fotoinicjatora ABP, oraz 20% wag. lub 25% wag. żywicy, fotoutwardzanych dawką promieniowania 5 mJ/cm^2 zaobserwowano najwyższe wartości tack i zmniejszenie odporności na ścinanie do około 30-60 minut. Wartość adhezji powyżej 20N zaobserwowano dla próbek zawierających 25% wag. żywicy kalafoniowej. Kompozycje zawierające 0,4% wag. fotoinicjatora i 5% wag. lub 10% wag. żywicy charakteryzuje kohezja powyżej 72h.
- Zastosowanie monomerów funkcyjnych: TBCHA, THFA, TDA i CAPA wpływa na zwiększenie odporności termicznej powłok.

Dysertacja kończy się zwięzłym podsumowaniem wyników.

Do tej części pracy nam następujące pytania i uwagi:

- Czy dane przedstawione w rozprawie zostały opublikowane? Brak odniesień literaturowych w tekście pracy.
- Nazewnictwo związków organicznych (niewłaściwa nazwa trzeciorzędowej grupy butylowej, powinno być grupa *tert*-butylowa).
- W licznych fragmentach pracy błędnie podana została nazwa monomerów w języku angielskim "trimetylolpropane triacrylate" oraz „trimetylolpropane trimethacrylate” (np. str. 110-114, 116-122, 128, 131, 134, 143, 144, 148).
- Nieliczne błędy edytorskie (str. 49, 64, 68, 71, 87, 104, 113, 115, 116, 118, 133, 142) i stylistyczne („Promieniowanie światłem UV” str. 201, „dawki usieciowanego promieniowania” str. 203).

Podsumowanie

Samoprzylepne materiały produkowane na bazie akrylowych klejów samoprzylepnych znane są od ponad 50-ciu lat i stosowane w wielu gałęziach przemysłu od taśm samoprzylepnych, poprzez elektrody biomedyczne aż do komponentów do montażu części samochodowych, i wielu innych. Akrylowe kleje są produktami ekologicznymi i stanowią przyjazną dla środowiska alternatywę dla klejów na bazie rozpuszczalników. Najważniejszą zaletą stosowania wodnych klejów akrylowych jest niewielka zawartość związków organicznych i nieznaczny negatywny wpływ na środowisko. Są one bardzo wytrzymałe w podwyższonych temperaturach i cechują się dobrą przyczepnością do różnych powierzchni oraz rozpuszczalnością w wodzie w szerokim zakresie pH. Ograniczeniem stosowania klejów akrylowych może być mała odporność na działanie wody i wilgoć oraz konieczność suszenia gotowych powłok w kanałach suszących. Jednak ze względu na coraz większy udział akrylowych klejów dyspersyjnych w rynku, prowadzenie badań nad ich modyfikacją i możliwościami aplikacyjnymi jest niezmiernie ważne i potrzebne z praktycznego punktu widzenia.

Zatem przedstawione w pracy metody otrzymywania i modyfikacji nowych utwardzanych fotochemicznie samoprzylepnych klejów na bazie wodorocieńczyalnych dyspersji akrylowych to absolutnie nowy trend w technologiach UV. Należy podkreślić, iż opracowane przez Doktorantkę fotoreaktywne wodne dyspersje akrylowe sieciowane promieniowaniem UV są nowatorskie i komercyjnie niedostępne. Na uwagę zasługuje fakt, iż wiele z opracowanych i zsyntezowanych przez Doktorantkę nowych utwardzanych promieniowaniem ultrafioletowym wodnych dyspersji posiada właściwości podobne do właściwości komercyjnych produktów, co jest niewątpliwym osiągnięciem mgr Katarzyny Dudek.

Osiągnięcia te stanowią cenny wkład w rozwój technologii samoprzylepnych materiałów utwardzanych fotochemicznie.

Wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że postawiony cel naukowy został osiągnięty. Przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21 czerwca 2016 r. poz. 882), dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Dudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

J. Kabatc