



Rzeszów, 19.02.2021

dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz
Katedra Polimerów i Biopolimerów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej pt. „Fotoutwardzalne lakiery uretanoakrylanowe – otrzymanie i ocena właściwości” przedstawionej przez mgr inż. Paulinę Bednarczyk

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie decyzji Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, przekazanej przez prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej pismem z dnia 21.12.2020. Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi umowa z ZUT w Szczecinie z dnia 21.12.2020.

Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej i dorobku naukowego Doktorantki

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Bednarczyk zatytułowana „Fotoutwardzalne lakiery uretanoakrylanowe – otrzymanie i ocena właściwości” została zrealizowana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie pod kierunkiem profesora tej uczelni dr hab. inż. Agnieszki Kowalczyk.

Oceniana rozprawa doktorska obejmuje 189 stron merytorycznego opisu problematyki badawczej wraz z wnioskami, spisem tabel i rysunków, bibliografią obejmującą 199 pozycji literaturowych, wykazem dorobku naukowego i osiągnięć w pracy badawczej Doktorantki oraz załącznikami. Część literaturowa licząca 53 strony, poprzedzona została wykazem skrótów, streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz przedstawieniem celu pracy. Część doświadczalna obejmuje kolejne 24 strony w ramach której Doktorantka zamieściła charakterystykę użytych do badań surowców oraz aparatury, a także opis metodyki otrzymania i badania właściwości kompozycji lakierniczych i powłok. Dalszą część pracy obejmującą kolejne 66 stron stanowi prezentacja wyników badań i ich omówienie oraz podsumowanie wraz z wnioskami. Dodatkowo część wyników badań (widma IR) została zamieszczona w załączniku na końcu pracy.

Wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki obejmuje 15 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej ze wskaźnikiem IF, 15 publikacji w recenzowanych czasopismach obcojęzycznych o zasięgu międzynarodowym, 46 zgłoszeń patentowych, 3 patenty, 1 wzór użytkowy, 19 wielostronicowych publikacji w materiałach konferencyjnych oraz 41 prezentacji wyników podczas konferencji naukowych zarówno w kraju (39) jak i za granicą (2) w postaci posterów (30) i wystąpień ustnych (11). Doktorantka jest pierwszym autorem sześciu artykułów z IF, 3 publikacji w recenzowanych czasopismach obcojęzycznych oraz 8 zgłoszeń patentowych. Promotor jest współautorem trzech artykułów z IF, 1 w recenzowanym czasopiśmie obcojęzycznym oraz 2 zgłoszeń patentowych. Za trzy prezentowane postery Pani mgr inż. Paulina Bednarczyk otrzymała wyróżnienie, natomiast za jeden z wynalazków złoty medal na międzynarodowych targach IENA w Norymberdze.





Doktorantka trzykrotnie otrzymała Stypendium Naukowe Prezydenta Miasta Szczecina w ramach programu stypendialnego dla najzdolniejszych studentów i doktorantów, jest laureatką Polskiej nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec przyszłości za realizację projektu oraz została nominowana do ogólnopolskiej nagrody gospodarczej Ambasador Innowacyjności przez Europejski Ośrodek Rozwoju Gospodarki. Podkreślenia wymaga także fakt otrzymania finansowania z NCBiR na realizację projektu badawczo rozwojowego w ramach programu Lider.

Wymogi formalne pracy

Praca doktorska mgr inż. Pauliny Bednarczyk ma klasyczną formę zawierającą wszystkie niezbędne elementy rozprawy naukowej. Tytuł przedstawionej rozprawy jest poprawnie zdefiniowany w odniesieniu do celu pracy oraz uzyskanych wyników badań. Praca jest dobrze ustrukturyzowana. Zostały w niej zachowane właściwe proporcje objętości części literaturowej i doświadczalnej, a układ rozdziałów jest logiczny, typowy dla tego typu prac. Praca jest obszerna, obejmuje 172 strony merytorycznego opisu problematyki badawczej wraz z wnioskami, spisem tabel i rysunków oraz bibliografią. Dobór literatury (199 pozycji) jest uzasadniony i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w podjętej tematyce badawczej. Opis merytoryczny badań został napisany w sposób poprawny pod względem językowym, chociaż zdarzają się drobne błędy edytorskie. Zamieszczone wzory, rysunki i tabele ułatwiają czytelnikowi zorientowanie się w tekstowej treści. Streszczenie znajdujące się na początku dysertacji stanowi w zasadzie wstęp, w którym Doktorantka w klarowny sposób określa aktualność i potrzebę realizacji podjętej tematyki badawczej oraz integralny sposób przedstawia rezultaty swoich badań. W kolejnym rozdziale został sformułowany cel pracy i główne zadania badawcze. Cel pracy polegał na otrzymaniu fotoutwardzalnych lakierów uretanoakrylanowych mających zastosowanie jako powłoki ochronne o walorach estetyczno-dekoracyjnych oraz ocenie ich właściwości, natomiast podjęte zadania badawcze dotyczą określenia wpływu budowy i funkcyjności głównych komponentów lakierów na przebieg fotopolimeryzacji oraz cechy użytkowe powłok, a także otrzymania kompozycji wykazujących wysoką odporność na inhibicję tlenową podczas naświetlania źródłami UV o niskim natężeniu promieniowania. Cel pracy jest uzasadniony i ma odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach badań.

Ocena części literaturowej

Przegląd literatury rozpoczyna się od charakterystyki reakcji fotopolimeryzacji oraz procesu fotopolimeryzacji (met)akrylanów i czynników wpływających na ten proces. Kolejny rozdział poświęcono charakterystyce budowy, właściwości, metod otrzymywania oraz zastosowania uretanoakrylanów. Aby wprowadzić czytelnika w problematykę stanowiącą cel pracy, kolejne rozdziały poświęcono technologii lakierów fotoutwardzalnych oraz metodom modyfikacji fotoutwardzalnych lakierów uretanoakrylanowych. Część literaturową zakończono rozdziałem poświęconym omówieniu nowoczesnych trendów i zastosowania technologii utwardzania powłok za pomocą promieniowania UV, gdzie szczególną uwagę zwrócono na badania w kierunku redukcji kosztów zużycia energii, ograniczenia inhibicji tlenowej, możliwości wykorzystania surowców





pochodzenia naturalnego oraz nadania powłokom unikalnych właściwości np. samonaprawiających czy antymikrobiologicznych.

W części literaturowej Doktorantka w sposób przystępny i ciekawy przedstawiła aktualny przegląd zagadnień związany z podjętą tematyką badawczą w ramach części doświadczałnej. Ta część pracy nie zawiera jednak wprowadzenia w tematykę ani podsumowania, w ramach którego można było wskazać potrzebę przeprowadzenia zaplanowanych badań w świetle aktualnego stanu wiedzy.

Drobne uwagi szczegółowe do części literaturowej mam następujące:

- w wykazie skrótów poli(etero-uretanoakrylan) ma dwa różne oznaczenia skrótowe PE-UA oraz PEA/A, natomiast skrót PEA/A ma przyporządkowane dwa różne rozwinięcia,
- str. 16: „Wyróżnia się następujące metody terminacji procesu...” – powinno być „Wyróżnia się następujące mechanizmy terminacji procesu...”
- str. 20: „Oligomery epoksyakrylanowe po procesie fotoutwardzania cechuje najwyższa reaktywność...” - to stwierdzenie należało odnieść do stanu przez utwardzeniem,
- str. 49: „Wiele właściwości ...opartych jest na zdolności grup uretanowych do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (wytwarzanych między grupami –NH- i >C=O)...” tutaj należałoby także wspomnieć o wiązaniach wodorowych tworzonych pomiędzy grupą -NH-i tlenem eterowym, wprawdzie słabszych ale również mających wpływ na powyższe właściwości,
- str. 52: „syntetyzować” – powinno być „syntezować”,
- niektóre stwierdzenia należałoby doprecyzować lub rozwinąć np.: „Zmiana stopnia funkcjonalności materiałów wyjściowych może prowadzić do uzyskania szerokiej gamy materiałów poliuretanowych”(str. 30), „Aktualnie prowadzone badania naukowe...obejmują m. in. poprawę gestosci usieciowania, wzmocnienie wiązań wodorowych...”(str. 51), „Utrata całkowitej ilości wiązań nienasyconych równa się żyżyciu tiolu w trakcie całej reakcji” (str. 57), „Rys. 32. Proces usuwania tlenu przy pomocy amin” (str. 61).

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

Ocena części doświadczałnej i omówienia wyników badań

Założonym celem pracy było otrzymanie fotoutwardzalnych lakierów uretanoakrylanowych mających zastosowanie jako powłoki ochronne o walorach estetyczno-dekoracyjnych. Aby zrealizować wyznaczony cel, Doktorantka otrzymała fotoutwardzalne lakiery i powłoki, których skład i metodykę wytwarzania przedstawiła w rozdziale „Część doświadczałna”. Ponadto w tym rozdziale zostały scharakteryzowane materiały i aparatura oraz metody badań stosowane podczas realizacji prac badawczych.

W części pracy „Wyniki i ich omówienie” zostały przedstawione wyniki wykonanych badań oraz szczegółowa ich interpretacja. Pierwszym etapem prowadzonych badań była ocena wpływu budowy chemicznej i właściwości głównych komponentów na przebieg procesu fotopolimeryzacji oraz cechy użytkowe otrzymanych powłok. Uzyskane wyniki badań dowodzą, że proces





fotopolimeryzacji oligomerów uretanoakrylanowych jest bardzo wrażliwy na inhibicję tlenową w szczególności podczas utwardzania przebiegającego wg mechanizmu rodnikowego. Dlatego dalsze badania ukierunkowano na modyfikację kompozycji lakierowych w celu zwiększenia odporności na tego typu inhibicję. Inhibicja tlenowa jest bardzo poważnym problemem pojawiającym się podczas utwardzania powłok za pomocą promieniowania UV. W celu jej ograniczenia w ramach badań zastosowano modyfikację chemiczną za pomocą związków zawierających ugrupowania tiolowe, aminowe oraz eterowe. Metoda modyfikacji chemicznej jest łatwiejsza do zastosowania w praktyce w porównaniu do innych, alternatywnych sposobów polegających na utwardzaniu w atmosferze gazu obojętnego np. CO₂, chociaż takie rozwiązania też zostały opracowane i wdrożone na skalę przemysłową. Dzięki zastosowaniu modyfikatorów Autorce udało się uzyskać kompozycje o pożądanym parametrach przy odpowiednio dobranym stężeniu modyfikatorów, których powierzchnia po utwardzeniu bez udziału tych związków była lepka. Najlepsze efekty Doktorantka uzyskała w przypadku zastosowania modyfikatorów zawierających ugrupowania tiolowe. Kolejne rozdziały dotyczyły badań z zastosowaniem proekologicznych lamp UV i LED o niskim natężeniu promieniowania. Zaletą tego sposobu utwardzania jest możliwość osiągnięcia niższej maksymalnej temperatury podczas utwardzania oraz wysokiego stopnia konwersji wiązań nienasyconych. Istotnym problemem jest tutaj dłuższy czas ekspozycji na promieniowanie, podczas którego tlen atmosferyczny ma większą możliwość dyfundowania do powłoki oraz reakcji z makrorodnikami. W ramach tych badań Doktorantka z powodzeniem dobrała rodzaj i odpowiednie stężenie fotoinicjatorów oraz optymalny skład kompozycji lakierniczych do założonych warunków utwardzania.

Badania eksperymentalne zrealizowane przez Panią mgr inż. Paulinę Bednarczyk są oparte o dobrze zaplanowaną koncepcję oraz właściwie dobraną metodologię i metody badawcze. W rezultacie przeprowadzonych badań Doktorantka uzyskała interesujące wyniki, które zawierają elementy nowości naukowej, szczególnie zaproponowane proekologiczne metody utwardzania przy użyciu lamp UV i LED o niskim natężeniu promieniowania. Przedstawione wyniki zostały prawidłowo zinterpretowane i wnikliwie przedyskutowane. Na szczególne uznanie zasługuje bardzo szczegółowa analiza stopnia konwersji, który warunkuje uzyskanie powłok o dobrych właściwościach. Do tego celu Autorka umiejętnie zastosowała oprócz spektroskopii IR, nowoczesną technikę foto-DSC z przystawką UV. Dysertacja kończy się zwięzłym podsumowaniem uzyskanych wyników, które zostało zredagowane poprawnie.

Do tej części pracy mam następujące pytania i uwagi szczegółowe, które wymagają przedyskutowania:

- w strukturze chemicznej alifatycznego uretanoakrylanu z izocyjanianowymi grupami funkcyjnymi są także ugrupowania allofianianowe (str. 102), które nie były brane pod uwagę podczas dyskusji przy badaniu wpływu dodatkowych grup funkcyjnych
- czy grupy funkcyjne -NCO i -OH obecne w niektórych komponentach ulegały jakimś reakcjom podczas utwardzania powłok za pomocą UV,
- jak wyjaśnić fakt mniejszej adhezji powłok zawierających hydroksylowe grupy funkcyjne (str. 106),





- jak wyjaśnić fakt większego zażółcenia powłok zawierających UA aromatyczny oraz z ugrupowaniem allofanianowym,
- str. 114, rys. 50: dlaczego na przedstawionym schemacie reakcji tlen nie jest w postaci cząsteczkowej?

Wymienione powyżej uwagi nie umniejszają jednak wartości merytorycznej przedstawionej do oceny pracy, a niektóre z nich mają charakter dyskusyjny.

Podsumowanie

Podjęta tematyka w ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Bernaczek jest bardzo interesująca zarówno pod względem naukowym jak i praktycznym oraz wpisuje się w aktualne trendy badawcze prowadzone w obszarze inżynierii chemicznej. Rozprawa została przygotowana w sposób staranny od strony merytorycznej i edytorskiej. Zawiera pełną dokumentację przeprowadzonych badań, rzetelną dyskusję uzyskanych wyników oraz uzasadnione wnioski. Doktorantka umiejętnie zaplanowała, a następnie prawidłowo przeprowadziła badania, uzyskując wyniki o dużym potencjale komercjalizacyjnym. Prawa własności intelektualnej zostały zabezpieczone w postaci zgłoszeń patentowych.

Jako najważniejsze osiągnięcia Doktorantki można uznać otrzymanie powłok odpornych na inhibicję tlenową oraz utwardzalnych za pomocą proekologicznych lamp UV i LED o niskim natężeniu promieniowania. Osiągnięcia te stanowią cenny wkład w rozwój technologii materiałów powłokotwórczych fotouwardzalnych

Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r. poz. 882), dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Bednarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jestem także przekonana, że rozprawa autorstwa Pani mgr inż. Pauliny Bednarczyk zasługuje na wyróżnienie. Pomimo stosunkowo długiego okresu realizacji pracy, przedstawiony dorobek naukowy powstały podczas jej wykonywania w postaci 15 publikacji z IF i 15 publikacji w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 46 zgłoszeń patentowych, 3 patentów i 1 wzoru użytkowego jest imponujący nawet uwzględniając ten okres. Ponadto należy podkreślić, że potencjał aplikacyjny badań Doktorantki został dostrzeżony w skali kraju w postaci uzyskania na ich kontynuację finansowania z NCBIr w ramach programu Lider, Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju oraz nominacji do ogólnopolskiej nagrody gospodarczej Ambasador innowacyjności, natomiast jeden z wynalazków został nagrodzony złotym medalem na targach międzynarodowych.

