

Prof. dr hab. Halina Kaczmarek
Katedra Chemii Biomedycznej i Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
87-100 Toruń, ul. Gagarina 7
E-mail: halina@umk.pl, tel. (56) 611 4312

Toruń, 18.01.2021.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Bednarczyk

pt.: „Fotoutwardzalne lakiery uretanoakrylanowe – otrzymywanie i ocena właściwości”

Uwagi ogólne i cel badań

Mgr inż. Paulina Bednarczyk swoją rozprawę doktorską wykonała na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. Agnieszki Kowalczyk, prof. ZUT. Celem rozprawy było otrzymanie i scharakteryzowanie fotoutwardzalnych powłok ochronnych (lakierów) o określonych właściwościach i przeznaczonych do konkretnych zastosowań. W szczególności podjęto badania wpływu struktury chemicznej i właściwości fizykochemicznych stosowanych substratów na przebieg fotopolimeryzacji i finalne cechy użytkowe uzyskanych materiałów.

Zastosowanie fotopolimeryzacji we współczesnych technologiach jest coraz bardziej pożądane ze względu na niewątpliwe zalety takie jak duża szybkość procesu, energooszczędność, możliwość otrzymywania cienkich utwardzonych warstw, ograniczenie inhibicji tlenowej, a także brak konieczności używania rozpuszczalników organicznych (często toksycznych, lotnych i palnych). Z tego powodu techniki polimeryzacji z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego (UV/Vis) są zaliczane do procesów nieobciążających środowiska w takim stopniu jak klasyczne metody. Należy też podkreślić zapotrzebowanie na powłoki ochronne w różnych dziedzinach gospodarki, poczynając od warstw antykorozyjnych pojazdów i urządzeń, fotorezystów w elektronice, czy antygrzybicznych powłok do drewna, po zastosowania medyczne (implanty, plombi światłoutwardzalne) i kosmetyczne (lakiery do paznokci). Mimo szerokiej gamy już znanych polimerów otrzymywanych w procesie polimeryzacji inicjowanej światłem, wciąż nie ma materiałów uniwersalnych o wszechstronnych zastosowaniach. Trudno też przewidywać i projektować właściwości nowych układów dopóki nie zostanie wyjaśniony wpływ wszystkich czynników decydujących o przebiegu procesu.

Zatem podjęcie przez Doktorantkę badań związanych z wykorzystaniem fotopolimeryzacji do otrzymywania powłok ochronnych o zaplanowanych właściwościach jest celowe i w pełni uzasadnione zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia.

Wyniki uzyskane w ramach prac nad rozprawą zostały opublikowane w 15 współautorskich artykułach w czasopiśmie o różnym współczynniku oddziaływania, takich jak *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *Polymer Bulletin*, *Polimery*, *Przemysł Chemiczny*, *Polish Journal of Chemical Technology* oraz wielokrotnie prezentowane na konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych. Istotnym wyróżniającym osiągnięciem jest 50 uzyskanych patentów. Świadczy to o dużej aktywności naukowej Doktorantki.

Należy też podkreślić, że za swoje osiągnięcia Kandydatka została uhonorowana różnymi nagrodami (np. Złoty Medal na międzynarodowych targach w Norymberdze, Polska

Nagroda Inteligentnego Rozwoju), Stypendiami Naukowymi Prezydenta Szczecina, uzyskała też finansowanie z NCBiR w ramach programu Lider.

Mimo możliwości przedstawiania rozprawy w postaci cyklu publikacji, pani mgr inż. Paulina Bednarczyk zdecydowała się napisać dysertację, co ułatwia ocenę Jej pracy. W przypadku publikacji współautorskich, zwykle trudno dokładnie ustalić udział doktoranta.

Ocena formalna rozprawy

Rozprawa doktorska ma układ klasyczny: zawiera część literaturową i eksperymentalną. Na początku znajduje się spis stosowanych skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz cel i zakres pracy. Końcowa część zawiera podsumowanie i wnioski, bibliografię, spis tabel i rysunków, informacje o własnych osiągnięciach, a także załączniki zawierające widma FTIR różnych kompozycji przed i po naświetlaniu.

Z punktu widzenia formalnego moja ocena jest pozytywna – praca jest napisana starannie i klarownie, zawiera przejrzyste tabele, wykresy, schematy i wzory chemiczne. Cytowana literatura, właściwie dobrana, jest bardzo obszerna. Większość pozycji (monografie, artykuły z czasopism o zasięgu międzynarodowym, doniesienia internetowe) to prace aktualne, z ostatnich dwóch dekad.

Błędy edytorskie (zwykle literówki), które zawsze pojawiają się w tak obszernych pracach, nie mają wpływu na ostateczną ocenę pracy. Spis pewnych dostrzeżonych usterek, podaję do wiadomości Autorki w załączniku na końcu.

Chciałabym zwrócić uwagę Autorki na stosowanie w j. polskim „stan trypletowy”, ponieważ „tripletowy” jest zapożyczeniem z j. angielskiego. Natomiast na rys. 20 (str. 45) przedstawione są widma emisji źródeł promieniowania, a nie jak podano – charakterystyka widma promieniowania elektromagnetycznego. Na str. 56 wkradł się błąd - energia wiązania C=C jest większa od energii C-C, chociaż oczywiście wiązanie podwójne jest bardziej reaktywne od pojedynczego.

Ocena merytoryczna rozprawy

Podjęta problematyka naukowa stanowi jeden z ważniejszych trendów we współczesnej fotochemii polimerów, co słusznie znajduje odzwierciedlenie w części wstępnej. Ta część jest analizą stanu wiedzy na podstawie bieżącej literatury naukowej i wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy. Na początku omówiono fotopolimeryzację, uwzględniając zarówno mechanizm jak i kinetykę, najważniejsze typy stosowanych monomerów, oligomerów i fotoinicjatorów, a także czynniki wpływające na przebieg procesu.

Następny rozdział zawiera szczegółową charakterystykę uretanoakrylanów, które są przedmiotem badań Doktorantki. Jest tu przedstawiona budowa tych oligomerów i jej wpływu na właściwości produktów polimerowych, metody otrzymywania oraz ich zastosowania. Przedstawiono koncepcje modyfikacji właściwości uretanoakrylanów przez odpowiedni dobór (jakościowy i ilościowy) segmentów twardych i miękkich, rodzaj i ilość grup funkcyjnych. Bardzo istotne jest też uwzględnienie aspektu ekologicznego, związanego z poszukiwaniem metod otrzymywania poliuretanów na bazie surowców odnawialnych i bez stosowania szkodliwych dla człowieka izocyjanianów.

Kolejny rozdział poświęcono ważnemu z praktycznego punktu widzenia zagadnieniu technologii lakierów fotoutwardzalnych. Wymieniono tu najważniejszych producentów światowych, rodzaje handlowych lakierów i typy lamp stosowanych do fotosieciowania. Kolejny podrozdział dotyczy reakcji fotopolimeryzacji przedstawionych na wybranych przykładach, z podkreśleniem wpływu funkcyjności, lepkości, struktury chemicznej

monomerów/oligomerów i możliwości ich modyfikowania w celu zapewnienia żądanych właściwości użytkowych lakierów.

Studia literaturowe pozwoliły wskazać pewne nierozwiązane problemy, a mianowicie niezadawalającą stabilność termiczną, zbyt małą odporność na starzenie w trakcie użytkowania znanych poliuretanów lub niewystarczającą adhezję do innych podłoży, a także niepożądaną inhibicję tlenową w czasie fotopolimeryzacji, co doprowadziło do sformułowania celu naukowego i podjęcie badań w tym zakresie.

Do wykonania zaplanowanej pracy, Doktorantka zgromadziła 14 handlowych oligomerów uretanowoakrylanowych, 6 fotoinicjatorów, 1 reaktywny rozcieńczalnik oraz 4 modyfikujące żywice akrylanowe. Wykorzystała 4 źródła promieniowania o różnej intensywności i charakterystyce spektralnej.

W celu zbadania wpływu wybranych czynników (funkcyjności i lepkości oligomerów, budowy łańcucha głównego, grup funkcyjnych, rodzaju i ilości inicjatora, typu lampy oraz modyfikatora) na przebieg procesu fotoutwardzania i właściwości powłok przygotowano łącznie, jak policzyłam, 135 kompozycji. Jest to bardzo obszerny i zróżnicowany materiał, który wymagał dużego nakładu pracy eksperymentalnej. Interpretacja wyników uzyskanych dla tych wielokładnikowych układów nie była sprawą trywialną.

Jako podstawową technikę badawczą wybrano różnicową fotokalorymetrię skaningową (fotoDSC), pozwalającą na szybkie wyznaczanie kinetyki polimeryzacji. Stopień konwersji wiązań podwójnych obliczono za pomocą spektroskopii FTIR. W celu oznaczenia właściwości otrzymanych lakierów zbadano twardość, połysk, barwę, adhezję do szkła i elastyczność. Poza tym zmierzono temperaturę maksymalną podczas fotoutwardzania i wyznaczono suchość spolimeryzowanej powierzchni wg odpowiedniej normy, co pozwoliło na określenie inhibicji tlenowej. Metodykę pomiarową dobrano prawidłowo.

Doktorantka uzyskała oryginalne, nie zawsze oczekiwane wyniki, które przedyskutowała w oparciu o literaturę i zaproponowała własną interpretację. Przykładowo, stwierdziła, że szybkość fotopolimeryzacji i stopień konwersji maleje ze wzrostem funkcyjności monomeru (uretanoakrylanu), co jest sprzeczne z innymi doniesieniami literaturowymi. Autorka wyjaśniła jednak, że oprócz liczby grup funkcyjnych wpływ na szybkość ma też budowa chemiczna (obecność dodatkowych grup funkcyjnych), masa molowa i lepkość. Pewne trudności w interpretacji i poszukiwaniu korelacji struktura-właściwości są spowodowane brakiem pełnej charakterystyki materiałów komercyjnych. Interesującą część badań stanowi modyfikacja fotoutwardzanej kompozycji w celu zastosowania źródeł promieniowania o małej intensywności oraz ograniczenia inhibicji tlenowej. Ta część pracy jest wielowątkowa, bardzo szczegółowo opisana ale wyniki są czasem niejednoznaczne i trudne do uogólnienia. Podobnie w badaniach różnych fotoinicjatorów uwzględniono wiele aspektów: nie tylko ich różną budowę chemiczną i stężenie ale też wpływ na monomery o różnej funkcyjności. Tu również cenne jest odwoływanie się do literatury, tam gdzie jest to możliwe i poszukiwanie logicznego wyjaśnienia obserwowanych efektów. W ostatnim podrozdziale dotyczącym opisu wyników przeanalizowano wpływ rodzaju lampy (były to 4 lampy: UV i LED). Przedstawiono tu temperaturę maksymalną utwardzania, stopień konwersji i właściwości powłok dla różnych źródeł promieniowania, natomiast nie znalazłam informacji o wpływie typu lampy na szybkość fotopolimeryzacji.

Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

1. Wykazanie, że szybkość polimeryzacji alifatycznych uretanoakrylanów dwufunkcyjnych jest większa w układach o mniejszej lepkości, w których jednocześnie możliwa jest 100% konwersja wiązań podwójnych. Natomiast wzrost funkcyjności jest przyczyną wzrostu twardości, połysku i elastyczności powłok, chociaż maleje adhezja.

2. Wykazanie, że poliestroureiany polimeryzują szybciej niż polieteroureiany, przy czym potwierdzono, że grupa metylowa (z metakrylanu) przyczynia się do zmniejszenia szybkości reakcji.
3. Wyjaśnienie hamującego szybkość fotoutwardzania wpływu dodatkowych grup funkcyjnych (cykloalifatycznych, aromatycznych, izocyjanianowych, hydroksylowych) wprowadzonych do struktury monomeru (m.in. skutek zawaad przestrzennych, czy wiązań wodorowych).
4. Modyfikacja chemiczna kompozycji składnikami zawierającymi grupy tiolowe, aminowe i eterowe - wyznaczenie zakresu stężeń modyfikatora tiolowego koniecznego do wyeliminowania inhibicji tlenowej; wykazanie poprawy adhezji ze wzrostem zawartości grup SH i korzystnych właściwości powierzchniowych (duży połysk, minimalne zażółcenie); wzrostu szybkości fotopolimeryzacji w powietrzu w obecności modyfikatora aminowego.
5. Udokumentowanie korzystnego wpływu tiolu na właściwości lakierów uretanoakrylanowych.
6. Wykazanie, że inhibicja tlenowa jest najslabsza podczas polimeryzacji monomerów o dużej funkcyjności (≥ 6).

Po przestudiowaniu rozprawy nasunęły mi się pewne pytania, na które chciałabym usłyszeć odpowiedź na obronie, a mianowicie:

1. W części teoretycznej nie został poruszony wątek nanokompozytów na bazie poliuretanów, czy poliakrylanów. Jest to oczywiście odrębna tematyka ale chciałabym dowiedzieć się jakie jest zdanie Autorki na temat tych polimerów z dodatkiem nanocząstek – czy można uzyskać zaplanowane właściwości, podobne do tych, które otrzymano w tej pracy? Jaki może być wpływ nanocząstek na kinetykę fotoutwardzania?
2. Czy były wykonane jakieś badania morfologii otrzymanych układów (np. z wykorzystaniem mikroskopii optycznej czy elektronowej mikroskopii skaningowej)? W przypadku badania adhezji, istotna jest chropowatość powierzchni, którą można wyznaczyć za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM).
3. W jaki sposób Autorka zmierzyła natężenie promieniowania UV i zakres długości fali (wartości oznaczone * w tabeli 8, s. 71).
4. Trudno się zgodzić ze stwierdzeniem, że fotopolimeryzacja wolnorodnikowa nie zachodzi po wyłączeniu źródła promieniowania (s. 22). Znany jest przecież tzw. „post effect”, czyli polimeryzacja kontynuowana w ciemności. Jeżeli w układzie są rodniki, to nie ulegają one natychmiastowej rekombinacji.
5. W wynikach podano zażółcenie powłoki wyznaczane wg normy ale nie wiadomo, czy wyjściowy monomer/oligomer charakteryzował się całkowitym brakiem barwy, czy był żółtawy. Określenie zmiany barwy przed i po utwardzaniu może dostarczać dodatkowych informacji o procesie.
6. Fotoinicjator O2100 jest mieszaniną dwóch różnych pochodnych fenylofosfiny ale nie wiadomo o jakich proporcjach. Z kolei dwa kolejne inicjatory O2022 i O4265 to mieszanina tych samych związków ale o innych udziałach. Różnice zostały wykazane w omówieniu wyników ale czy można wskazać jakieś podobieństwa?
7. Jako przyczynę większego zażółcenia w przypadku uretanoakrylanów o większej funkcyjności podano możliwość fotodegradacji ale może to być też związane z większą ilością nieprzereagowanych wiązań podwójnych.
8. Na rys. 65 przedstawiono widma absorpcyjne dwóch fotoinicjatorów, z których jeden jest ciekły, a drugi stały. Nie podano jakiego użyto rozpuszczalnika. Na osi pionowej jest współczynnik molowy absorbancji.

9. Czy spośród wielu przebadanych kompozycji można w sposób jednoznaczny wskazać najlepszy układ do konkretnych zastosowań? Który z czynników można uznać za najważniejszy przy planowaniu właściwości fotoutwardzanych powłok?

Podsumowanie

Na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że postawiony cel naukowy został osiągnięty, a przedstawione wyniki stanowią cenny wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat fotopolimeryzacji powłok ochronnych. Większość uzyskanych wyników została już opublikowana i opatentowana.

Doktorantka umiejętnie łączy wiedzę teoretyczną i praktyczną, dba o aspekty aplikacyjne prowadzonych badań, o czym świadczą liczne współautorskie patenty. Kandydatka zdobyła zaawansowaną wiedzę z dziedziny chemii i technologii polimerów i dobrze opanowała nowoczesne techniki eksperymentalne. Uważam, że jest właściwie przygotowana do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej, formułowania i rozwiązywania oryginalnych problemów badawczych.

Jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora, a zatem składam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Bednarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie pragnę podkreślić, że zarówno obszerny zakres pracy, jak i efekty w postaci 15 współautorskich publikacji w czasopismach indeksowanych oraz imponująca liczba patentów (50!), związanych z tematyką rozprawy zasługuje na duże uznanie i w związku z tym wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

H. Kaczmarek

Załącznik – drobne błędy w tekście

- s. 12, 2d – „konwencjonalne”,
- s.13, 6d – otoczenia, fluorescencji,
- s.15 – kilka razy jest „stała” zamiast „stałą”,
- s.16, 3d – powinno być „we wzorze” zamiast „na wzorze”,
- s. 19, 1d – stopniu,
- s. 21 – „o dużej lepkości” zamiast „wysokolepkich”,
- s. 22 – „mniejsza ruchliwość” zamiast „niższa ruchliwość”,
- s. 24, 6d – „jego widma” jakie? absorpcji; 1d – wydajność kwantowa ~~de~~ tworzenia... (niepotrzebne „do”),
- s. 28 – „stan gumowy” – czy chodzi o stan wysokoelastyczny?
- s. 29 (pod rys.) – otrzymywanych,
- s. 35 , 6d – „miedzyłańcuche”?
- s. 46, 9g – „LED-utwardzalne materiały” → materiały utwardzalne za pomocą LED,
- s. 52, 12g – „konskwencji”,
- s. 53, 6g – zamiast „gazu ochronnego” powinno być „gazu obojętnego”,
- s. 54 – raz użyto „reakcja typu click”, a dalej „reakcja typu klik” – brak konsekwencji,
- s. 54 i 55 pojawia się termin „reakcja typu niealdonowego”, a powinno być „niealdolowego”
- s. 56, 16d – „nie trwałość wodorów tiolowych” – wyrażenie żargonowe; poprawniej - atomy wodoru (dotyczy to też dalszych opisów mechanizmów); tu chodzi o nietrwale wiązanie między atomami S i H,
- s. 56, 7d – niezręczność stylistyczna, z której wynika jakoby ciepło i światło otrzymano z dysocjacji cząsteczek...,
- s. 87, w tab. 27 – „atomatyczna” → aromatyczna,
- s. 90, 6g – „funkcyjnych”, 7g – „Flore’go” → Flory’ego,
- s. 92, 5g – „obcnościa”,
- s.100 – „temel”, „zesatwiono”,
- s. 101, 9d – „Zaobreswowano”,
- s. 108, podpis rys. 49 – „abstrakcji wodoru” → oderwania atomu wodoru,
- s. 130, 8d – „synergia metod” – chyba chodzi o synergię działania związków?
- s. 162, poz. 132 – brak nr stron,
- s. 158, poz. 36 – nieprawidłowy skrót czasopisma

W kilku miejscach użyto słowa „wyższy”, chociaż powinno być większy lub „niski, niższy” zamiast mały, mniejszy

litera d oznacza wiersz liczony od dołu, g – od góry.

H. Kaczmarek