

Autoreferat

dr inż. Paulina Bednarczyk

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Szczecin, 2025

Spis treści

1. Imię i Nazwisko.....	4
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w różnych jednostkach naukowych	5
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).....	8
A. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	8
B. Lista publikacji i patentów	9
C. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	12
Wprowadzenie.....	13
Cel badań	16
Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu publikacji.....	18
<i>Powłoki uretano(met)akrylanowe</i>	<i>18</i>
<i>Otrzymywanie fotoreaktywnych komponentów do powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem DA.....</i>	<i>18</i>
<i>Badanie procesu fotoutwardzania powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera</i>	<i>22</i>
<i>Właściwości utwardzonych powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera</i>	<i>24</i>
<i>Właściwości termiczne powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera</i>	<i>26</i>
<i>Badanie procesu samonaprawy fotoutwardzalnych powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera</i>	<i>28</i>
<i>Podsumowanie</i>	<i>30</i>
<i>Powłoki epoksy(met)akrylanowe</i>	<i>31</i>
<i>Otrzymywanie fotoreaktywnych komponentów do powłok epoksy(met)akrylanowych</i>	<i>31</i>
<i>Badanie procesu utwardzania powłok epoksy(met)akrylanowych</i>	<i>37</i>
<i>Właściwości utwardzonych powłok epoksy(met)akrylanowych</i>	<i>41</i>
<i>Nowe monomery (met)akrylanowe z wbudowanym adduktem DA do powłok EA</i>	<i>43</i>
<i>Nowe fotoinicjatory.....</i>	<i>45</i>
<i>Nowe fotoinicjatory rodnikowe.....</i>	<i>45</i>
<i>Nowe fotoinicjatory kationowe</i>	<i>46</i>
<i>Badanie procesu samonaprawy powłok epoksy(met)akrylanowych</i>	<i>47</i>
<i>Podsumowanie</i>	<i>49</i>
Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej	50

D. Inne pozycje związane z tematem rozprawy habilitacyjnej nieujęte w cyklu omówionych prac.....	51
E. Plany badawcze.....	51
Literatura	52
F. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (po uzyskaniu stopnia doktora)...	55
G. Zestawienie sumaryczne dorobku naukowego.....	68

1. Imię i Nazwisko

Paulina Bednarczyk

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

A. Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna

- uczelnia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;
- kierunek: Technologia chemiczna;
- tytuł pracy: „Fotoutwardzalne lakiery uretanoakrylanowe – otrzymywanie i ocena właściwości”
- miejsce realizacji pracy: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej
- promotor pracy: dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT
- data obrony pracy doktorskiej: 30.03.2021 r.
- data nadania stopnia: 26.04.2021 r.
- recenzenci pracy:
 - prof. dr hab. Halina Kaczmarek (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemii Biomedycznej i Polimerów)
 - dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz (Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów)
- Praca obroniona z wyróżnieniem

B. Uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera

- uczelnia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;
- kierunek: Technologia Chemiczna;
- specjalizacja: Środki pomocnicze i kosmetyki
- tytuł pracy dyplomowej: „Fotoutwardzalne lakiery do paznokci”
- miejsce realizacji pracy: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech
- data obrony pracy dyplomowej: 20.06.2013 r.

C. Uzyskanie tytułu zawodowego licencjata

- uczelnia: Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu;
- kierunek: Kosmetologia;

- data ukończenia: 07.07.2011 r.

D. Ukończenie studiów podyplomowych

- uczelnia: Szczecińska Szkoła Wyższa CB
- kierunek: Pedagogika nauczycielska
- studia podyplomowe, 3-semesterne
- data ukończenia: 29.05.2014 r.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w różnych jednostkach naukowych

A. Zatrudnienie na stanowisku adiunkt naukowy

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

- okres zatrudnienia: 1.05.2024 r. do teraz
- pracownik na stanowisku adiunkt naukowy (post-doc) finansowanym ze środków projektu NCN OPUS 25 nr UMO-2023/49/B/ST8/00605 pt. „Systemy przezskórnego podawania leków wspomagane polem elektromagnetycznym”, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy
- zakres obowiązków i obszar badawczy: opracowanie nowych systemów dostarczania leków przeciwbólowych, w tym m. in. kopolimerów stanowiących matrycę klejową do transdermalnej podaży leków.

B. Zatrudnienie na stanowisku adiunkt w grupie pracowników badawczych

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Organicznej

- okres zatrudnienia: 1.02.2024 - 30.04.2024 r.
- zakres obowiązków i obszar badawczy: kontynuacja prac badawczych związanych z badaniem procesu fotopolimeryzacji powłok, badanie nowych układów fotoinicjujących.

C. Kierownik projektu LIDER finansowanego przez NCBR

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Samoprzylepnych

- okres zatrudnienia: 1.01.2020 – 31.12.2023 r.
- kierownik projektu badawczo-wdrożeniowego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X edycji (LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019) pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED”; kwota dofinansowania: 1 290 500,00 zł; okres trwania projektu: 1.01.2020 – 31.12.2023 r.

- obszar badawczy: projekt dotyczył opracowania technologii otrzymywania samonaprawialnych powłok, w tym z wykorzystaniem fotoutwardzalnych prepolimerów zdolnych do wielokrotnej samonaprawy, sieciowanych z wykorzystaniem wysoce efektywnych procesów fotochemicznych oraz fotoinicjatorów i oligomerów nowej generacji. Proces samonaprawy materiałów polimerowych wytworzonych w ramach projektu uzyskano poprzez wprowadzenie do struktury polimerowego łańcucha węglowego adduktu termoodwracalnej reakcji Dielsa-Aldera. Polimery tego typu można stosować w różnych gałęziach przemysłu, w których wykorzystuje się materiały polimerowe, w szczególności tych, które wymagają specjalistycznych właściwości, które pozwalają wykorzystać zdolność do samonaprawy i szybkiego sieciowania w celu utworzenia produktu końcowego, jak ma to miejsce np. w medycynie, budownictwie, przemyśle powłokowym, przemyśle samochodowym, meblarskim, przy produkcji opakowań, czy w przemyśle elektrycznym i elektronicznym.

D. Kluczowy wykonawca w projekcie badawczo-rozwojowym

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Samoprzylepnych

- okres zatrudnienia: 2.01.2021 – 02.01.2024 r.
- kluczowy wykonawca projektu badawczo-wdrożeniowego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER XI edycji (LIDER/53/0225/L-11/19/NCBR/2020) pt. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych modyfikacji leków o zwiększonej przepuszczalności skóry – AMINOPROFEN”; kwota dofinansowania: 1 500 000,00 zł; okres trwania projektu: 2.01.2021 – 2.01.2023 r.; kierownik projektu: dr hab. inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, prof. ZUT

E. Wykonawca w projekcie badawczo-rozwojowym

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Samoprzylepnych

- okres zatrudnienia: 2.10.2017 – 27.02.2018 r.
- wykonawca w projekcie badawczo-wdrożeniowym finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER V edycji (LIDER/035/355/L-5/13/NCBR/2014) pt. „Wysokozaawansowane spoiwa klejowe do konstrukcji lotniczych”; kierownik projektu: dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT

F. Wykonawca w projekcie badawczo-rozwojowym

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Samoprzylepnych

- okres zatrudnienia: 1.02.2015 – 9.09.2015 r.
- wykonawca w projekcie badawczo-rozwojowym finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Badań Stosowanych (PBS/501-10-014-4330-03/2) pt. „Przemysłowe kleje konstrukcyjne o właściwościach samoprzylepnych”; kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech

G. Staż naukowy

Harbin Institute of Technology: Harbin, Heilongjiang, CN, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology

- Okres trwania stażu: 01.03.2022 – 31.01.2023 r.
- Temat stażu: „Badanie właściwości powłok uretanowo(met)akrylanowych posiadających zdolność do samonaprawy w wyniku termoodwracalnej reakcji Dielsa-Aldera”.
- Opiekun stażu: Professor Yongping Bai

2M Solution, Strassenhaus, Niemcy

- Okres trwania stażu: 16.10.2017 – 24.11.2017 r.
- Temat stażu: „Wykonywanie badań w kierunku otrzymania produktu z niską zawartością resztkowego monomeru w polimerze, aby zminimalizować zapach w trakcie procesu powlekania; wykonanie badań stabilności barwy otrzymanego produktu w trakcie topnienia w podwyższonych temperaturach oraz naprężeń materiału, wykonanie badań w kierunku minimalizowania tendencji do żelowania podczas przechowywania roztopionego materiału, badania mieszalności z żywicami oraz utwardzanie polimerowych powłok”.
- Opiekun stażu: Dr Roland Milker

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Laboratorium Fotochemii i Spektroskopii Optycznej

- Okres trwania stażu: 1.01.2015 – 31.01.2015 r.
- Temat stażu: „Badania kinetyki procesów fotopolimeryzacji rodnikowej kompozycji na bazie uretanoakrylanów przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej FPT (Fluorescence Probe Technology)”.
- Opiekun stażu: dr hab. inż. Joanna Ortyl, prof. PK

H. Pełnione funkcje w trakcie zatrudnienia

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

- Członek Rady dyscypliny Inżynieria Materiałowa, kadencja 2024 - 2028

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 16 powiązanych tematycznie publikacji dotyczących inteligentnych fotoreaktywnych powłok polimerowych, w tym ich otrzymywanie, charakterystyka i badania nad zastosowaniem. Cykl składa się z 10 prac oryginalnych opublikowanych w czasopismach z bazy JCR oraz 6 udzielonych patentów. Artykuły osiągnięcia naukowego przedstawione w punkcie B zostały uszeregowane chronologicznie, zgodnie z datą publikacji, natomiast opisane tematycznie. Sumaryczna wartość wskaźnika cytowania IF czasopism, w których opublikowane zostały prace przedstawione w cyklu (z roku publikacji lub najbardziej aktualny) wynosi 44,79 ($\Sigma IF_5=45,70$).

A. Tytuł osiągnięcia naukowego

Moim osiągnięciem naukowym, uzyskanym po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej jaką jest inżynieria materiałowa i określonym w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższymi nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) jest cykl powiązanych tematycznie publikacji pt.:

„Inteligentne fotoreaktywne powłoki polimerowe: otrzymywanie, charakterystyka i badania nad ich zastosowaniem”

Cykl prac obejmuje 10 publikacji ($[H-M1] \div [H-M10]$) w czasopismach z współczynnikiem *Impact Factor* oraz 6 udzielonych patentów ($[H-P1] \div [H-P6]$). Wyniki prac badawczych opisanych w moim osiągnięciu są rezultatem badań wykonanych w ramach projektu badawczo-rozwojowego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach konkursu LIDER (LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019) i realizowanych na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej, którego byłam pomysłodawcą, beneficjentem, kierownikiem i wykonawcą prac, i którego wyniki zostały ocenione i przyjęte w całości w dn. 15 lipca 2024 r. przez NCBR. Przedstawiony cykl prac wpisuje się w paradygmat inżynierii materiałowej dotyczący oczekiwanego materiału w oczekiwanym procesie technologicznym, który uzyskał oczekiwaną strukturę zapewniającą oczekiwane właściwości użytkowe gwarantujące oczekiwane funkcje użytkowe produktu. Moje osiągnięcie naukowe, przedstawione w formie cyklu publikacji, dotyczy otrzymywania i charakterystyki nowych inteligentnych materiałów polimerowych. Zostały one opracowane w ramach zaplanowanego procesu technologicznego realizowanego w moim projekcie. Efektem tych badań jest uzyskanie pożądanej struktury oraz właściwości fizykochemicznych, które umożliwiają samonaprawę polimerów, a także zapewniają wymagane parametry użytkowe i

funkcjonalność końcowego produktu – fotoutwardzalnych powłok dedykowanych różnym typom podłoży.

B. Lista publikacji i patentów

[H-M1] Paulina Bednarczyk*, Izabela Irska, Konrad Gziut, Paula Ossowicz-Rupniewska, Novel multifunctional epoxy (meth)acrylate resins and coatings preparation via cationic and free-radical photopolymerization, *Polymers*, 2021, 13(11), 1718, <https://doi.org/10.3390/polym13111718>

**autor korespondencyjny*

IF₂₀₂₁: 4,967*

IF₅: 5,0**

Punkty MEiN: 100***

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M2] Paulina Bednarczyk*, Karolina Mozelewska, Małgorzata Nowak, Zbigniew Czech, Photocurable epoxy acrylate coatings preparation by dual cationic and radical photocrosslinking, *Materials*, 2021, 14(15), 4150, <https://doi.org/10.3390/ma14154150>

**autor korespondencyjny*

IF₂₀₂₁: 3,748*

IF₅: 3,8**

Punkty MEiN: 140***

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M3] Paulina Bednarczyk*, Małgorzata Nowak, Karolina Mozelewska, Zbigniew Czech, Photocurable coatings based on bio-renewable oligomers and monomers, *Materials*, 2021, 14(24), 7731, <https://doi.org/10.3390/ma14247731>

**autor korespondencyjny*

IF₂₀₂₁: 3,748*

IF₅: 3,8**

Punkty MEiN: 140***

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M4] Paulina Bednarczyk*, Izabela Irska, Konrad Gziut, Paula Ossowicz-Rupniewska, Synthesis of epoxy methacrylate resin and coatings preparation by cationic and radical photocrosslinking, *Molecules*, 2021, 26(24), 7663, <https://doi.org/10.3390/molecules26247663>

**autor korespondencyjny*

IF₂₀₂₁: 4,927*

IF₅: 4,9**

Punkty MEiN: 140***

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M5] Paulina Bednarczyk*, Izabela Irska, Konrad Gziut, Karolina Mozelewska, Paula Ossowicz-Rupniewska, Synthesis of hybrid epoxy methacrylate resin based on diglycidyl ethers and coatings preparation via cationic and free-radical photopolymerization, International Journal of Molecular Science, 2022, 23(24), 15592, <https://doi.org/10.3390/ijms232415592>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₂ : 5,6*	IF ₅ : 6,2**	Punkty MEiN: 140***
---------------------------	-------------------------	---------------------

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M6] Paulina Bednarczyk*, Karolina Mozelewska, Joanna Kleboko, Joanna Rokicka, Paula Ossowicz-Rupniewska, Impact of the chemical structure of photoreactive urethane (meth)acrylates with various (meth)acrylate groups and built-in Diels–Alder reaction adducts on the UV-curing process and self-healing properties, Polymers, 2023, 15(4), 924, <https://doi.org/10.3390/polym15040924>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 5,0*	IF ₅ : 5,0**	Punkty MEiN: 100***
---------------------------	-------------------------	---------------------

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M7] Paulina Bednarczyk*, Karolina Mozelewska, Małgorzata Nowak, Joanna Kleboko, Joanna Rokicka, Paula Ossowicz-Rupniewska, Effect of hard segment chemistry and structure on the self-healing properties of UV-curable coatings based on the urethane acrylates with built-in Diels-Alder adduct, Journal of Applied Polymer Science, 2023, e54266, 140(32), <https://doi.org/10.1002/app.54266>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 3,057*	IF ₅ : 3,0**	Punkty MEiN: 70***
-----------------------------	-------------------------	--------------------

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M8] Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Janina Kabatc-Borc*, Zbigniew Czech, High potential of new dyeing photoinitiators for fast curing of (meth)acrylate compositions under low intensity UV-Vis light, Polymer Chemistry, 2023, 34, <https://doi.org/10.1039/D3PY00764B>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 5,346*	IF ₅ : 5,6**	Punkty MEiN: 140***
-----------------------------	-------------------------	---------------------

Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; *punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji*

[H-M9] Paulina Bednarczyk*, Konrad Walkowiak, Izabela Irska, Epoxy (meth)acrylate-based thermally and UV initiated curable coating systems, *Polymers*, 2023, 15(24), 4664, <https://doi.org/10.3390/polym15244664>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 5,0*	IF ₅ : 5,0**	Punkty MEiN: 100***
<i>*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji</i>		

[H-M10] Paulina Bednarczyk*, Paula Ossowicz-Rupniewska, Joanna Klebko, Joanna Rokicka, Yongping Bai, Zbigniew Czech, Self-healing UV-curable urethane (meth)acrylates with various soft segment chemistry, *Coatings* 2023, 13(12), 2045, <https://doi.org/10.3390/coatings13122045>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 3,4*	IF ₅ : 3,4**	Punkty MEiN: 100***
<i>*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji</i>		

[H-P1] Paulina Bednarczyk, Izabela Irska, Konrad Gziut, Sposób wytwarzania fotoreaktywnego epoksyakrylanowego spoiwa lakierowego i kompozycja lakierowa, nr zgł. P.437708, nr ewid. 8-21, data zgłoszenia: 27.04.2021, patent nr PL 243935, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 30.10.2023;

(40% PB)

[H-P2] Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Układ inicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie, nr zgł. P.438370, nr ewid. 34-21, data zgłoszenia: 07.07.2021, patent nr PL 244289 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 03.01.2024;

(55% PB)

[H-P3] Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową tworzyw sztucznych i jego zastosowanie, nr zgł. P.438371, nr ewid. 35-21, data zgłoszenia: 07.07.2021, patent nr PL 244249 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 03.01.2024;

(60% PB)

[H-P4] Paulina Bednarczyk, Izabela Irska, Konrad Gziut, Sposób wytwarzania epoksy(met)akrylanowego spoiwa lakierowego i kompozycja powłokotwórcza na bazie epoksy(met)akrylanowego spoiwa, nr zgł. P.438619, nr ewid. 33-21, data zgłoszenia: 29.07.2021, patent nr PL 244107, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 04.12.2023;

(50% PB)

[H-P5] Paulina Bednarczyk, Paula Ossowicz-Rupniewska, Joanna Klebko, Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej i kompozycja do wytwarzania powłoki, nr zgł. P.438622, nr ewid. 43-21, data zgłoszenia: 29.07.2021, patent nr PL 244108 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 04.12.2023;

(50% PB)

[H-P6] Paulina Bednarczyk, Paula Ossowicz-Rupniewska, Joanna Klebko, Sposób wytwarzania spoiwa na bazie żywicy uretano(met)akrylanowej i kompozycja do wytwarzania powłoki zawierająca spoiwo na bazie żywicy uretano(met)akrylanowej, nr zgł. P.438623, nr ewid. 44-21, data zgłoszenia: 29.07.2021, patent nr PL 244309 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 08.01.2024;

(50% PB)

Informacje o merytorycznym wkładzie autorów w poszczególnych publikacjach i patentach znajdują się w załączniku 4 i 5.

C. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

W zarysie, przedstawiony cykl prac naukowych dotyczy otrzymywania nowych inteligentnych powłok polimerowych na bazie nowatorskich fotoreaktywnych komponentów, w tym nowych oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów, które nie były dotychczas opisywane w literaturze naukowej i technicznej. Prace badawcze dotyczyły w szczególności określenia relacji między technologią, strukturą, właściwościami, a zachowaniem nowo otrzymanego materiału polimerowego. W rezultacie opracowano technologię otrzymywania fotoutwardzalnych powłok polimerowych o inteligentnych funkcjach, tj. ich zdolności do samonaprawy w odpowiedzi na bodźce termiczne. Opis osiągniętych wyników przedstawiono z podziałem na powłoki uretano(met)akrylanowe, których otrzymywanie i charakterystykę przedstawiono w publikacjach [H-M6]÷[H-M7], [H-M10] i patentach [H-P5]÷[H-P6] oraz powłoki epoksy(met)akrylanowe, które są przedmiotem publikacji [H-M1]÷[H-M5], [H-M9] i patentów [H-P1], [H-P4]. Ponadto, prace przedstawione w cyklu dotyczą badania procesu fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej nowych kompozycji powłokowych scharakteryzowanych w publikacjach [H-M1]÷[H-M10], w tym nowatorskich komponentów do procesu fotopolimeryzacji rodnikowej scharakteryzowanych w publikacjach [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M10] oraz w patentach [H-P1]÷[H-P6] i kationowej scharakteryzowanych w publikacjach [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9] oraz patentach [H-P1], [H-P4]. Wspomniane komponenty oligomerowe dotyczą nowych struktur uretano(met)akrylanowych i epoksy(met)akrylanowych, z kolei monomery stanowią nowe (met)akrylany, a nowe fotoinicjatory otrzymane były zarówno na potrzeby fotoinicjowania procesów rodnikowych jak i kationowych. Spośród przedstawionych prac publikacje [H-M6]÷[H-M7], [H-M10] i patenty [H-P5]÷[H-P6] traktują o otrzymywaniu, charakterystyce i

zastosowaniu nowych struktur uretano(met)akrylanowych, zaś publikacje [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9] i patenty [H-P1], [H-P4] dotyczą nowych struktur epoksy(met)akrylanowych, a publikacja [H-M8] i patenty [H-P2]÷[H-P3] odnoszą się do nowych fotoinicjatorów. Ponownie podkreśla się, że wszystkie powyżej przytoczone wyniki prac badawczych są rezultatem badań wykonanych w ramach projektu badawczo-rozwojowego finansowanego przez NCBR w ramach konkursu LIDER (LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019), którego byłam kierownikiem i głównym wykonawcą prac.

Wprowadzenie

Materiały inteligentne, to materiały zmieniające swoje właściwości w kontrolowany sposób w reakcji na bodziec otoczenia. Inteligentne powłoki lakierowe będące przedmiotem mojego osiągnięcia naukowego to nowe fotoutwardzalne materiały polimerowe zdolne do samonaprawy w wyniku termoodwracalnej reakcji Dielsa-Aldera (DA), której addukty wbudowano w strukturę fotoreaktywnych komponentów. Powłoki te utwardza się przy pomocy wysokoefektywnych procesów fotochemicznych oraz fotoinicjatorów i polimerów nowej generacji. Zatem, jest to połączenie zalet procesu samonaprawy (tj. funkcjonalności materiałów inteligentnych) oraz fotopolimeryzacji w jednym.

Powłoki samonaprawiające się zyskały w ostatnich latach znaczne zainteresowanie ze względu na zdolność do naprawy ich uszkodzeń i wydłużenia żywotności różnych materiałów, co podyktowane jest również zwiększeniem bezpieczeństwa i troską o środowisko. Inspiracją do prowadzenia badań nad mechanizmem samonaprawy są m. in. procesy jakie zachodzą w naturze, jak np. gojenie ran [1]. Metoda otrzymywania powłok zdolnych do samonaprawy zakłada m. in. wprowadzenie grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływań niekowalencyjnych lub tworzenia czy zrywania wiązań kowalencyjnych, jak np. reakcja Dielsa-Aldera (DA), która jest odwracalną reakcją pomiędzy dienem i dienofilem [2]. Okazuje się, że addukty DA można z powodzeniem wbudować w strukturę łańcuchów polimerowych, co stanowi interesującą strategię wprowadzania dynamicznych wiązań kowalencyjnych umożliwiając zachodzenie procesów naprawczych po poddaniu ich określonym warunkom, takim jak ciepło lub naprężenia mechaniczne [3]. Uszkodzenie powłoki, tj. np. jej zarysowanie, powoduje pękanie dynamicznych wiązań kowalencyjnych, a po zastosowaniu pewnych czynników odbudowywanie wiązań i naprawę uszkodzonej powłoki. Proces ten może się powtarzać, wydłużając tym samym żywotność powłoki i materiału pod nią. Jedną z zalet mechanizmu samonaprawy opartego na reakcji Dielsa-Aldera jest to, że można zaprojektować go tak, aby uzyskać określone właściwości, takie jak szybkość reakcji lub wrażliwość na określone bodźce. Pozwala to na projektowanie powłok, które mogą zapewnić optymalną wydajność w określonych warunkach i konkretnych zastosowaniach [3]. Powłoki samonaprawiające się oparte na reakcji Dielsa-Aldera oferują obiecujące podejście do wydłużenia okresu eksploatacji różnych materiałów poprzez naprawę uszkodzeń [2,3], a ze względu na ich specyfikę, tj. łagodne warunki reakcji bez konieczności stosowania katalizatorów, elastyczny i adaptacyjny wybór monomerów, odwracalność termiczną i efekt pamięci kształtu, zdecydowanie wyróżniają się na tle innych metod [4]. W dalszym jednak ciągu niewiele doniesień literaturowych dotyczy kompleksowych badań nad kluczowymi parametrami dotyczącymi otrzymywania takich powłok i ich praktycznego zastosowania.

Fotopolimeryzacja to znany proces polegający w ogólnym ujęciu na polimeryzacji monomerów w obecności fotoinicjatora, który pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego ulega rozpadowi z wytworzeniem centrów aktywnych inicjujących reakcję. Wykorzystanie promieniowania elektromagnetycznego do kontrolowania procesu polimeryzacji stanowi obecnie jeden z najpotężniejszych paradygmatów w nauce o polimerach, w tym w szczególności w inżynierii materiałowej i otrzymywaniu powłok o inteligentnych funkcjach. W literaturze brak jednak kompleksowych badań dotyczących charakterystyki właściwości określających miarę użyteczności fotoreaktywnych materiałów polimerowych w konkretnych warunkach ich stosowania jako powłok zdolnych do samonaprawy.

Polimery od lat znane są ze swojej zdolności do adaptacji do otoczenia czy zdolności do przekształcania jednego rodzaju energii w inny pod wpływem bodźców zewnętrznych lub wewnętrznych. Dzięki temu polimery responsywne odgrywają znaczną rolę w rozwijaniu odkryć naukowych, które mogą prowadzić do szeregu rozbieżnych zastosowań. Wraz z rozwojem dostosowywalnych, wysokowartościowych i specjalistycznych fotoreaktywnych materiałów polimerowych, możliwość precyzyjnego dostrojenia struktury i właściwości polimeru z kontrolą czasoprzestrzenną zyskała nowe znaczenie i dużą potrzebę precyzyjnego określenia relacji między technologią, strukturą, właściwościami a zachowaniem materiału [5].

Procesy fotochemiczne mogą przebiegać w korzystnej energetycznie skali czasowej w temperaturze otoczenia i zachodzą bardzo szybko tylko przy zastosowaniu promieniowania elektromagnetycznego. Energia 1 mola fotonów przy 365 nm jest 130 razy większa niż energia cieplna niezbędna do aktywowania reakcji w 25°C [5]. Zatem, procesy te nie zachodzą łatwo w temperaturze otoczenia z powodu niewystarczającej ilości energii dostępnej do pokonania bariery aktywacji, podczas gdy absorpcja fotonu jest wystarczająca do obsadzenia poziomów energetycznych, które prowadzą do fotopolimeryzacji ze względu na wyższą energię dostępną z promieniowania elektromagnetycznego. Mieszanina fotoreaktywnych komponentów może pozostawać przez dłuższy czas w temperaturze otoczenia lub nawet nieznacznie podwyższonej, nie wchodząc w reakcję. Po wystawieniu na działanie odpowiedniego źródła światła reaguje szybko w tych samych warunkach. Dzięki temu procesy fotochemiczne są niezwykle pożądane w inżynierii materiałowej, zwłaszcza w nauce o polimerach, ze względu na możliwość precyzyjnej kontroli czasowej poprzez włączanie i wyłączanie światła. Wśród produktów fotoreaktywnych stanowiących podstawę do otrzymywania powłok wyróżnia się przede wszystkim oligomery, monomery i fotoinicjatory. Globalny rynek fotoreaktywnych produktów, w tym oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów został wyceniony na 5,57 mld USD w 2023 r. i przewiduje się, że do 2030 r. osiągnie wartość 14,31 mld USD [6]. Zainteresowanie technologią UV/LED zarówno ze strony przemysłu, jak i naukowców nie jest szczególnie zaskakujące, a do głównych czynników napędzających ten rynek jest m. in. (i) rosnące zapotrzebowanie na zrównoważone rozwiązania – w porównaniu do konwencjonalnych powłok na bazie rozpuszczalników, żywice fotoutwardzalne są uważane za bardziej przyjazne dla środowiska, ponieważ zawierają mniej lotnych związków organicznych (LZO); (ii) stały rozwój tej technologii – wzrost wydajności procesów fotochemicznych, lepszych formułacji i urządzeń do naświetlania; (iii) rosnące obawy o efektywność energetyczną – stosowanie fotopolimeryzacji zapewnia natychmiastowe utwardzanie bez konieczności długiego czasu schnięcia, stąd stosowanie żywic fotoutwardzalnych pozwala na obniżenie zużycia energii,

ponieważ opłacalność i oszczędzanie energii stają się coraz ważniejszymi kwestiami w zastosowaniach przemysłowych, ponadto dłuższa żywotność i zmniejszona emisja ciepła lamp UV/LED; (iv) rosnące wykorzystanie w sektorach końcowych, w tym w powłokach, klejach, elektronice i tuszach oraz w różnych branżach, takich jak opieka zdrowotna, opakowania i motoryzacja. Z drugiej jednak strony istotnym czynnikiem, który może ograniczać rozwój rynku fotoreaktywnych produktów jest trudność w opracowywaniu formułacji dostosowanych do konkretnych zastosowań. Ponadto, potrzeba niestandardowych formułacji w celu zaspokojenia konkretnych potrzeb różnych firm może powodować opóźnienia w procesie wdrażania. Kolejnym wyzwaniem jest brak standaryzacji w procedurach testowych, co może utrudniać ekspansję rynku, wzbudzając wątpliwości u klientów końcowych podczas porównywania produktów. Ostatnim czynnikiem ograniczającym są globalne niepewności gospodarcze oraz mniejsza gotowość przedsiębiorstw do akceptacji nowych technologii [6].

Warto podkreślić, że fotopolimeryzacja jest postrzegana jako nowoczesna metoda utwardzania, która najczęściej stosowana jest do utwardzania materiałów cienkowarstwowych, takich jak powłoki, kleje, tusze drukarskie [7,8] oraz innych, takich jak wypełnienia dentystyczne, hydrożele lub przedmioty drukowane w technologii 3D [9–11]. W zależności od rodzaju fotoutwardzalnego materiału (oligomer, monomer, fotoinicjator) i w związku z tym powstawania różnych centrów aktywnych, które inicjują reakcje, ich przebieg najczęściej zachodzi zgodnie z mechanizmem rodnikowym lub kationowym. Chociaż istnieje wiele związków winylowych polimeryzujących zgodnie z mechanizmem rodnikowym, większość fotoutwardzalnych formułacji opiera się na (meta)akrylanach [12]. Z kolei zgodnie z mechanizmem kationowym polimeryzują epoksydy, etery winylowe oraz oksetany [13]. Żywice (met)akrylanowe i epoksydowe odgrywają bardzo ważną rolę w produkcji materiałów powłokowych [14]. Poli(met)akrylany to grupa polimerów, które są często stosowane w fotopolimeryzacji ze względu na ich reaktywność i zdolność do szybkiego utwardzania po wystawieniu na działanie promieniowania UV [15–17]. Oligomery (met)akrylanowe są zazwyczaj złożonymi strukturami i łączą cechy różnych związków. Wśród tego typu oligomerów można wyróżnić uretano (met)akrylany (UA). Oligomery UA posiadają korzystny zespół cech mechanicznych, połączony z odpornością chemiczną i termiczną, charakterystyczną dla poliuretanów oraz wykazują częściowo właściwości optyczne przynależne akrylanom [18]. Ponadto, uretanoakrylany (UA) charakteryzują się doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi, umożliwiając jednocześnie uzyskanie pożądanej równowagi pomiędzy przeciwstawnymi cechami, takimi jak twardość i elastyczność. Dodatkowo, ich właściwości powłokowe można projektować poprzez odpowiedni dobór masy cząsteczkowej, funkcyjności oraz struktury cząsteczki [19]. W ostatnich latach odnotowano znaczący postęp w implementacji powłok uretanoakrylanowych (UA) w różnorodnych zastosowaniach, takich jak powierzchnie metalowe, obudowy telefonów komórkowych oraz urządzeń elektronicznych [17,20]. Kolejną klasą niezwykle ważnych w zastosowaniu powłokotwórczym oligomerów (met)akrylanowych są epoksy(met)akrylany (EA). Połączenie szkieletu epoksydowego z reaktywnymi, nienasyconymi wiązaniami (met)akrylanowymi na końcach łańcuchów nadaje materiałom unikalne właściwości. Obejmują one wysoką wytrzymałość mechaniczną i termiczną,

doskonałą odporność chemiczną, dobrą przyczepność do różnych podłoży oraz utwardzanie w krótkim czasie. Częstym jednak problemem polimeryzacji rodnikowej (met)akrylanów jest hamowanie reakcji przez tlen cząsteczkowy, który z kolei nie wpływa na przebieg polimeryzacji kationowej. Warto również wspomnieć, że dodatkową zaletą fotopolimeryzacji kationowej jest kontynuacja procesu nawet w ciemności, tj. po zatrzymaniu promieniowania UV [21], jak również jest podatna na utwardzanie dualne tj. z foto- i termoindukowane. Znacznie polimeryzacji kationowej jest istotne, zwłaszcza w celu utwardzania grubych warstw materiałów, utwardzania w obecności powietrza oraz na trójwymiarowych elementach, gdzie jest utrudniony dostęp promieniowania elektromagnetycznego. Tego typu ograniczenia stosowania fotopolimeryzacji rodnikowej wymusza projektowanie fotoreaktywnych komponentów pod kątem stosowania dualnych metod utwardzania, tj. np. rodnikowych i/lub kationowych, czy foto- i/lub inicjowanych termicznie. Coraz większą uwagę poświęca się w tym kontekście monomerom hybrydowym, które łączą różne grupy polimeryzacyjne w jednej strukturze [22]. Tego typu oligomery i monomery pozwalają na wybór mechanizmu fotopolimeryzacji przez odpowiedni dobór fotoinicjatora. W efekcie można uzyskać polimery o zróżnicowanych właściwościach bazujących na tej samej strukturze chemicznej związku.

Podsumowując, polimery responsywne odgrywają znaczącą rolę w rozwoju badań naukowych, które mogą prowadzić do szeregu różnych zastosowań. Elementem budulcowym standardowych materiałów polimerowych są długie, liniowe makromolekuły. Zakończenie tych makromolekuł grupami (met)akrylanowymi i zastosowanie energii promieniowania elektromagnetycznego stwarza możliwości szybkiego i efektywnego procesu ich sieciowania. Z kolei, wbudowanie w ich strukturę dodatkowych elementów budulcowych stwarza możliwość modyfikacji ich właściwości i nadania nowych funkcji, tj. wbudowanie adduktów reakcji Dielsa-Aldera, umożliwiając ich samonaprawę. Olbrzymi postęp technik syntezy i analizy, jaki dokonał się w ostatnich latach, umożliwia obecnie wytwarzanie polimerów posiadających skomplikowaną architekturę i pewną inteligencję, tj. reakcję w odpowiedzi na bodźce otoczenia. Zapewnia to szerokie możliwości w zakresie projektowania innowacyjnych materiałów, umożliwiając precyzyjny dobór struktury makromolekuł oraz zastosowanie wieloetapowych procesów otrzymywania powłok dedykowanych specjalistycznym zastosowaniom przemysłowym.

Cel badań

Od wielu lat prowadzę badania dotyczące procesów fotochemicznych powłok polimerowych. W ramach swojej pracy doktorskiej badałam szereg właściwości powłok uretanometakrylanowych na bazie komercyjnych produktów, w szczególności skupiając się na zastosowaniu promieniowania elektromagnetycznego o niskim natężeniu i redukcji negatywnego wpływu inhibicji tlenowej poprzez zastosowanie reakcji typu „click”. Z kolei, po obronie pracy doktorskiej postanowiłam rozpocząć badania w kierunku otrzymania fotoutwardzalnych materiałów polimerowych o zdolności do samonaprawy, które badałam w postaci powłok otrzymanych na bazie zaprojektowanych przeze mnie nowych fotoreaktywnych komponentów. Zatem, celem moich badań naukowych przedstawionych jako cykl powiązanych ze sobą tematycznie prac i jednocześnie przedmiot mojego projektu badawczo-wdrożeniowego było zaprojektowanie, synteza i badanie właściwości nowych

fotoreaktywnych komponentów, które można wykorzystać do otrzymywania fotoutwardzalnych powłok o zdolności do samonaprawy uszkodzeń ich powierzchni. Udowodniono, że fotoreaktywne powłoki o zdolności do samonaprawy można uzyskać poprzez wbudowanie adduktów Dielsa-Aldera w strukturę sieci polimerowej zarówno uretano(met)akrylanów jak i epoksy(met)akrylanów. Potwierdzono również, że otrzymane nowe fotoreaktywne komponenty charakteryzują się doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi i można je z powodzeniem stosować jako powłoki na różne podłoża. Badania dotyczyły nowych fotoreaktywnych związków oraz otrzymanych powłok z uwzględnieniem następujących zagadnień:

- ✓ otrzymywanie i charakterystyka nowych uretano(met)akrylanów do zastosowania w powłokach zdolnych do samonaprawy, które uzyskuje się na drodze fotopolimeryzacji rodnikowej;
- ✓ otrzymywanie i charakterystyka nowych epoksy(met)akrylanów do zastosowania w powłokach zdolnych do samonaprawy, które uzyskuje się na drodze fotopolimeryzacji rodnikowej i/lub kationowej;
- ✓ otrzymywanie i charakterystyka nowych monomerów (met)akrylanowych do zastosowania w powłokach zdolnych do samonaprawy
- ✓ otrzymywania i charakterystyka nowych fotoinicjatorów do inicjowania procesów rodnikowych i kationowych;
- ✓ badanie procesu utwardzania powłok uretano(met)akrylanowych i epoksy(met)akrylanowych, w tym również pozyskiwanych z surowców naturalnych, które obejmuje proces utwardzania fotochemicznego, termicznego i procesu dualnego polegającego na połączeniu tych metod, jak również utwardzania dualnego pod kątem łączenia mechanizmów polimeryzacji aktywowanej przez rodniki i kationy; celem określenia właściwości będących miarą użyteczności materiału w konkretnych warunkach ich stosowania, w szczególności pod kątem wpływu na zdolność powłok do samonaprawy;
- ✓ badanie wpływu struktury na właściwości utwardzonych powłok otrzymanych na bazie nowych fotoreaktywnych komponentów;
- ✓ badanie procesu samonaprawy utwardzonych powłok polimerowych, w tym określenie kluczowych parametrów warunkujących proces samonaprawy w korelacji ze zmianą struktury chemicznej stosowanych komponentów.

Badania przedstawione w cyklu publikacyjnym ukierunkowane są na równorzędne realizowanie celów poznawczych, technologicznych i aplikacyjnych w obszarze fotochemii stosowanej związanej z fotoutwardzalnymi materiałami powłokowymi, ich reakcji na bodźce termiczne i zdolności do samonaprawy. Cele pracy badawczej zrealizowano poprzez systematyczne studia zmierzające do rozwoju wskazanych aspektów w dziedzinie fotopolimeryzacji i materiałów inteligentnych. Zbiór prac [H-M1]÷[H-M10] oraz patentów [H-P1]÷[H-P6] stanowi podsumowanie moich kilkuletnich badań, prowadzonych przeze mnie głównie w dwóch jednostkach naukowych, tj. na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie w ramach badań finansowanych z projektu badawczo-wdrożeniowego, którego byłam kierownikiem i głównym wykonawcą (LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019) oraz w ramach zatrudnienia po projekcie na stanowisku adiunkta naukowego na Politechnice Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy.

Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu publikacji

Inteligentne powłoki lakierowe w przedstawionym osiągnięciu naukowym, to powłoki reagujące na bodźce zewnętrzne w postaci bodźca termicznego, który inicjuje samonaprawę powłok polimerowych po ich uprzednim uszkodzeniu. Prace dotyczące opracowania technologii otrzymywania tego typu powłok były przedmiotem realizowanego przez kierowany przeze mnie projektu LIDER finansowanego przez NCBR. Powłoki otrzymane zostały na bazie nowych fotoreaktywnych komponentów, tj. oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów, które zaprojektowano, otrzymano i szczegółowo scharakteryzowano w opublikowanych pracach wchodzących w skład niniejszego osiągnięcia naukowego. Poniżej przedstawiono charakterystykę powłok otrzymanych na bazie nowych oligomerów tj. uretano(met)akrylanów i epoksy(met)akrylanów oraz pozostałych komponentów tj. nowych monomerów i fotoinicjatorów. Badania prowadzono pod kątem określenia relacji między technologią, strukturą, właściwościami, a zachowaniem materiału ze szczególnym uwzględnieniem podziału badań pod kątem procesu utwardzania, określenia właściwości utwardzonych powłok oraz procesu ich samonaprawy.

Powłoki uretano(met)akrylanowe

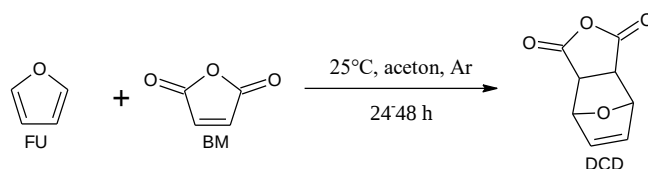
Jak powszechnie wiadomo poliuretano(met)akrylany (PUA) cechuje charakterystyczna budowa, tzn. obecność segmentów „miękkich” (pochodzących od poliestrowych bądź polieterowych łańcuchów polimerowych) i „twardych” (formowanych z grup uretanowych) jak również jednostek (met)akrylanowych odpowiedzialnych za proces fotopolimeryzacji. Tego typu segmentowany (naprzemiennie miękki i twardy) kopolimer blokowy posiada unikalne właściwości, w których łączy cechy poliestrów lub polieterów (segment miękki, elastyczny), a zatem niską temperaturę zeszklenia i wysoki stopień elastyczności oraz cechy charakterystyczne dla poliuretanów tj. np. ich stabilność wymiarową związaną m. in. z oddziaływaniami wiązań wodorowych między segmentami twardymi polarnych grup uretanowych. Prace badawcze dotyczące powłok na bazie komercyjnych uretano(met)akrylanów zostały wykonane w ramach realizacji mojej pracy doktorskiej i uwzględniały wpływ struktury oligomerów UA na proces fotoutwardzania i właściwości utwardzonych powłok, w tym badano m. in. wpływ ich funkcyjności, lepkości, budowy chemicznej, obecności dodatkowych grup funkcyjnych i reakcji typu „click” z wykorzystaniem oligomerów modyfikowanych grupami tiolowymi, aminowymi i hydroksylowymi. Przedstawione osiągnięcie naukowe i realizowane po doktoracie prace naukowe dotyczą badań nad opracowaniem technologii nowych fotoutwardzalnych powłok, w tym ich otrzymywania i charakterystyki właściwości fizykochemicznych nowych oligomerów uretano(met)akrylanowych z wbudowaniem w strukturę łańcucha węglowego dodatkowego segmentu w postaci adduktu odwracalnej termicznie reakcji Dielsa-Aldera (DA) w celu uzyskania zdolności fotoutwardzonych powłok do samonaprawy, co jest przedmiotem publikacji [H-M6]÷[H-M7], [H-M10] i opatentowanych wynalazków [H-P5]÷[H-P6].

Otrzymywanie fotoreaktywnych komponentów do powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem DA

W publikacjach [H-M6]÷[H-M7], [H-M10] i patentach [H-P5]÷[H-P6] opisano otrzymywanie i charakterystykę właściwości fizykochemicznych nowych wielofunkcyjnych (met)akrylanów do otrzymywania fotoutwardzalnych powłok zdolnych do samonaprawy w postaci fotoreaktywnych oligomerów uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem

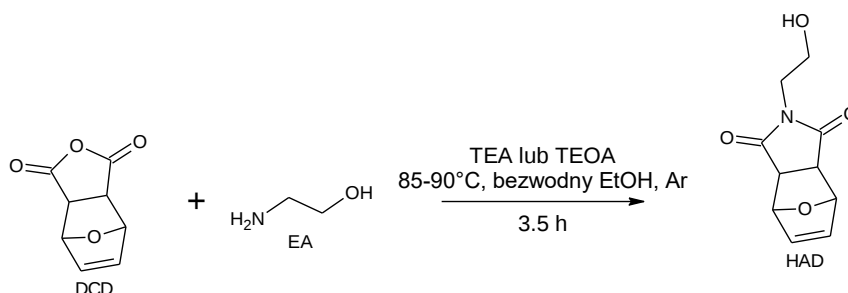
DA (UA-DA). Oligomery te zostały otrzymane w wieloetapowym procesie, który można podzielić na dwie główne części. Pierwszą stanowił czteroetapowy proces syntezy struktury DA tj. 1-(2-hydroksyetylo)-1H-pirol-2,5-dionu (HODA), odpowiadającej za samonaprawę otrzymanych w późniejszym etapie powłok UA.

Etap 1 obejmował syntezę produktu pośredniego I – 4,10-dioksa-tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-8-en-3,5-dion (DCD). DCD jest produktem reakcji Dielsa-Aldera między bezwodnikiem maleinowym (BM) i furanem (FU); (rys. 1). W ramach tego etapu określono warunki przebiegu reakcji, tj. temperaturę reakcji (25°C), środowisko reakcji (rozpuszczalnik – aceton, atmosfera gazu obojętnego – argon) i czas prowadzenia reakcji (24-28 h). Opracowano również metodę wydzielania i oczyszczania produktu poprzez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, przemycie otrzymanego proszku eterem dietylowym, a następnie suszenie w suszarce próżniowej. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 43-90%. Potwierdzono również tożsamość produktu w oparciu o analizę widm ¹H, ¹³C NMR i FT-IR oraz wyznaczono jego stabilność termiczną (w tym temperaturę początku rozkładu – T_{onset} = 119,6°C i temperaturę najszybszego rozkładu T_{MDT} = 122,0°C; szybkość rozkładu: 49,45%/min) i temperaturę topnienia (115 - 117°C) [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6].



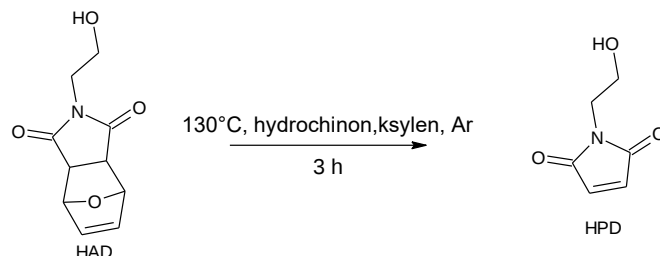
Rysunek 1. Schemat otrzymywania DCD [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]

Etap 2 dotyczył syntezy produktu pośredniego II – 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatrycyclo[5.2.1.0^{2,6}]deka-8-en-3,5-dion (HAD), który otrzymano w reakcji DCD z etanoloaminą (EA); (rys. 2). W ramach tego etapu określono warunki przebiegu reakcji, tj. temperaturę reakcji (85-90°C), środowisko reakcji (katalizator – trietyloamina (metoda 1) lub trietanoloamina (metoda 2) w środowisku bezwodnego etanolu, atmosfera argonu) i czas prowadzenia reakcji (3,5 h). Otrzymano produkt pośredni o nazwie HAD, a następnie opracowano metodę wydzielania i oczyszczania produktu poprzez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, przemycie izopropanolem i suszeniem pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 40-70% (metoda 1) lub 48-70% (metoda 2). Potwierdzono również tożsamość produktu w oparciu o analizę widm ¹H, ¹³C NMR i FT-IR oraz wyznaczono jego stabilność termiczną (T_{onset} = 138,3°C, T_{MDT} = 198,1°C; szybkość rozkładu: 19,17%/min) i temperaturę topnienia (135 – 137°C) [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6].



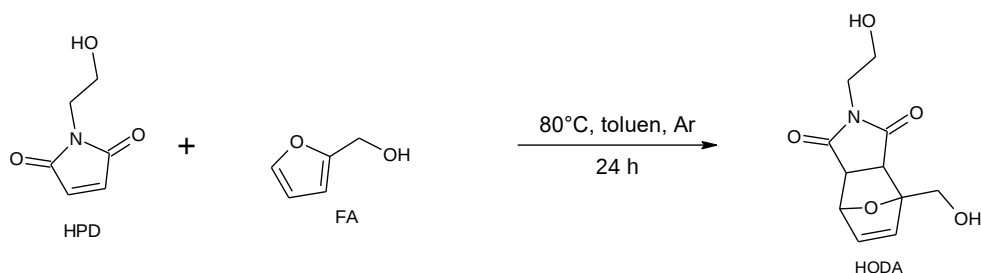
Rysunek 2. Schemat otrzymywania HAD [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]

Etap 3 to synteza produktu pośredniego III – 1-(2-hydroksyetyl)-1H-pirol-2,5-dion (HPD); (rys. 3). W ramach tego etapu określono warunki przebiegu reakcji, którą prowadzono w temperaturze wrzenia HAD (130°C) w atmosferze argonu przez 3 h. Opracowano metodę wydzielania produktu poprzez oddestylowanie furanu, przesączenie pod obniżonym ciśnieniem. Produkt otrzymano w postaci beżowego proszku z wydajnością do 36-98%, który przemyto ksylenem i suszono pod obniżonym ciśnieniem. Potwierdzono również tożsamość produktu w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR i FT-IR oraz wyznaczono jego stabilność termiczną ($T_{\text{onset}} = 170,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{MDT}} = 201,9^\circ\text{C}$; szybkość rozkładu: 17,34%/min) i temperaturę topnienia ($68 - 70^\circ\text{C}$) [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6].



Rysunek 3. Schemat otrzymywania HPD [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]

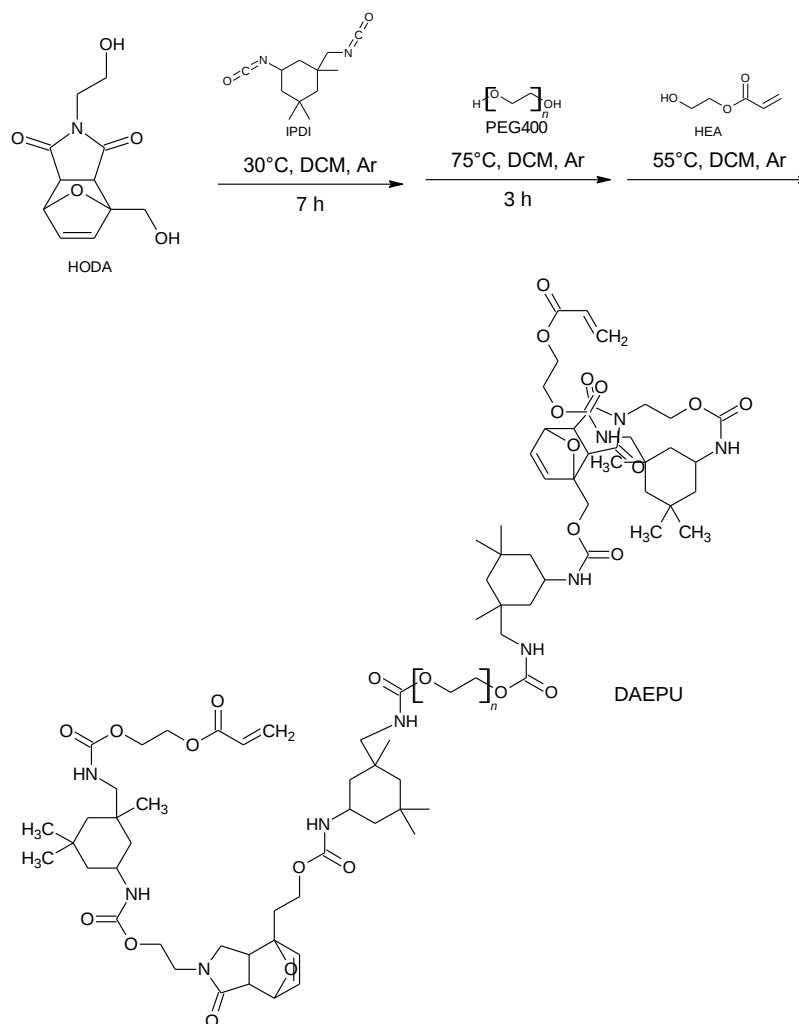
Etap 4 dotyczył syntezy produktu pośredniego IV – 1-(hydroksymetylo)-10-oksa-tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-8-en-3,5-dion-2-aminoetanol (HODA) w reakcji HPD i alkoholu furfurylowego (FA); (rys. 4). W ramach tego etapu określono warunki przebiegu reakcji, tj. temperaturę reakcji (80°C), środowisko reakcji (toluen, atmosfera argonu) i czas prowadzenia reakcji (24 h). Opracowano również metodę wydzielania i oczyszczania produktu, który otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 65-89%. Potwierdzono również jego tożsamość w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR i FT-IR oraz wyznaczono jego stabilność termiczną ($T_{\text{onset}} = 146,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{MDT}} = 190,0^\circ\text{C}$; szybkość rozkładu: 14,97%/min) i temperaturę topnienia ($114 - 117^\circ\text{C}$) [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6].



Rysunek 4. Schemat otrzymywania HODA [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]

Podsumowując, kluczowym etapem pierwszej części była cykloaddycja [4+2], której produkty po uprzedniej modyfikacji wprowadzono do struktury prepolimeru. Jako dieny reakcji Dielsa-Aldera używano związki zawierające sprzężony układ wiązań podwójnych (dien sprzężony), posiadający układ 4π -elektronowy, zawierające jednocześnie w swojej strukturze grupy wodorotlenowe, tj. pochodne furanu, czy antracenu czyli m. in. 2-furylometanol, 2-furyloetanol, 2-furylopropanol czy 2-naftol. Dienofil to przede wszystkim 1-(2-hydroksyetylo)-1H-pirol-2,5-dion oraz inne pochodne z dłuższym łańcuchem alkilowych przy grupie karboksylanowej. Pomimo podjęcia próby wprowadzenia do układu różnych par dienów i dienofili, to właśnie HODA była najkorzystniejszym układem, który wykorzystano w kolejnych etapach syntezy.

Drugą część syntez prowadzono w kierunku otrzymania serii oligomerów uretano(met)akrylanowych o różnej architekturze cząsteczkowej. Obecność grup hydroksylowych w powstałym półprodukcie HODA wykorzystano w reakcji addycji do izocyjanianów dzięki czemu możliwe było wbudowanie tej struktury w łańcuch prepolimeru z grupami (met)akrylanowymi, biorącymi docelowo udział w fotopolimeryzacji podczas procesu utwardzania powłok lakierowych. Zatem, w celu otrzymania oligomeru uretano(met)akrylanowego półprodukt HODA poddawano reakcjom z diizocyjanianami (w tym diizocyjanianem izofofonu – IPDI oraz diizocyjanianem heksametylenu – HDI) [H-M7], poliglikolami o różnym ciężarze cząsteczkowym (w tym glikolami polietylenowym: PEG400, PEG600 i PEG1000 oraz glikolami polipropylenowymi: PPG400 i PPG1000) [H-M7], [H-M10] oraz różnymi (met)akrylanami hydroksyalkilu, tj. akrylanem 2-hydroksyetylu (HEA), akrylanem 2-hydroksypopylu (HPA), metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA) i metakrylanem 2-hydroksypopylu (HPMA) [H-M6]. Dobrano warunki syntezy, w tym środowisko prowadzenia syntez oraz rodzaj i ilość użytego katalizatora. Proces otrzymywania UA przedstawiono w szczegółach w [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]. Na rysunku 5 przedstawiono schemat otrzymywania oligomeru UA-DA z wykorzystaniem HODA, IPDI, PEG400 i HEA.



Rysunek 5. Schemat otrzymywania UA-DA z wykorzystaniem HODA, IPDI, PEG400 i HEA [H-M6]÷[H-M7], [H-M10], [H-P5]÷[H-P6]

Powyżej opisaną serię oligomerów uretano(met)akrylanowych otrzymano z powodzeniem, a ich tożsamość potwierdzono w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR oraz wyznaczono ich stabilność termiczną, temperaturę topnienia w oparciu o metodę termogravimetryczną oraz temperaturę zeszklenia metodą DSC. Otrzymane spoiwa lakierowe scharakteryzowano również pod względem lepkości i przebiegu procesu fotopolimeryzacji metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV. Charakterystykę wybranych oligomerów przedstawiono w publikacjach [H-M6]÷[H-M7], [H-M10] i uzyskanych patentach [H-P5]÷[H-P6]. Wszystkie otrzymane wyżej układy badano pod kątem właściwości procesu utwardzania i właściwości utwardzonych powłok poddawanych w dalszej części również badaniom samonaprawy. Charakterystykę otrzymanej serii oligomerów uretano(met)akrylanów z wbudowanym adduktem DA (UA-DA) badano pod kątem (i) zmiany struktury fotoreaktywnych grup funkcyjnych obecnych na końcach łańcuchów węglowych niezbędnych w procesie fotoutwardzania [H-M6]; (ii) struktury segmentu uretanowego (twardego, sztywnego) [H-M7]; oraz (iii) struktury segmentu poliestrowego (miękkiego, elastycznego) [H-M10]. Analizę prowadzono pod kątem przebiegu procesu fotoutwardzania, właściwości utwardzonych powłok, odporności termicznej i zdolności do samonaprawy utwardzonych powłok.

Badanie procesu fotoutwardzania powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera

Kinetykę fotopolimeryzacji badano z wykorzystaniem fotoreaktywnych kompozycji składających się z otrzymanych oligomerów UA-DA i 3% wag. fotoinicjatora rodnikowego [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Wyniki analizowano pod kątem szybkości zmian zachodzących w czasie rzeczywistym naświetlając próbkę promieniowaniem UV uwzględniając szybkość polimeryzacji (R_{pmax}), całkowitą entalpię procesu fotoutwardzania ($\Delta H_{\text{całk.}}$), czas uzyskania maksymalnej entalpii procesu oraz konwersji wiązań nienasyconych ($\text{C}=\text{C}$). Badania prowadzono z wykorzystaniem różnicowej fotokalorymetrii skaningowej (foto-DSC) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Warto wspomnieć, że w ramach szeroko zakrojonych badań wykazano za każdym razem, że stosowane promieniowanie elektromagnetyczne nie miało wpływu na strukturę adduktu Dielsa-Aldera (DA) w łańcuchu prepolimeru, czyli kluczowego czynnika przyczyniającego się do zdolności samonaprawy powłok [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

W publikacji [H-M6] przedstawiono wpływ struktury chemicznej fotoreaktywnych uretano(met)akrylanów z wbudowanym adduktem odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera, które różniły się architekturą grup (met)akrylanowych obecnych na końcach łańcuchów węglowych. Jak wspomniano powyżej, w badaniach wykorzystano UA otrzymane z wykorzystaniem akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA), akrylanu 2-hydroksypropylu (HPA), metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) i metakrylanu 2-hydroksypropylu (HPMA). Zmiana struktury oligomerów poprzez włączanie różnych fotoreaktywnych grup funkcyjnych powoduje duże różnice w parametrach procesu fotoutwardzania. Szybkość maksymalna fotopolimeryzacji (R_{pmax}) była większa w przypadku krótkich łańcuchów węglowych, tj. odpowiednio większa dla HEA ($R_{\text{pmaxHEA}} = 78 \text{ \%}/\text{min}$) i HEMA ($R_{\text{pmaxHEMA}} = 135 \text{ \%}/\text{min}$) w porównaniu do HPA ($R_{\text{pmaxHPA}} = 61 \text{ \%}/\text{min}$) i HPMA ($R_{\text{pmaxHPMA}} = 71 \text{ \%}/\text{min}$). W ten sposób wykazano, że proces fotoutwardzania powłok UA-DA można przyspieszyć w prosty sposób poprzez zaprojektowanie struktury oligomeru o krótszych łańcuchach. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku entalpii całkowitej ($\Delta H_{\text{całk.}}$) procesu fotoutwardzania, która była

wyższa dla krótszych łańcuchów polimerowych. Powszechnie wiadomo, że konwersja wzrasta, aż do osiągnięcia plateau, co jest rozumiane jako koniec procesu utwardzania. Żyvice o krótszych łańcuchach polimerowych (HEA i HEMA) osiągają plateau szybciej niż żyvice o dłuższych łańcuchach (HPA i HPMa), których konwersja powoli wzrasta w trakcie całego czasu ekspozycji na promieniowanie elektromagnetyczne. Najwyższą konwersję wiązań nienasyconych C=C w procesie utwardzania powłok na bazie UA-DA z różnymi fotoreaktywnymi grupami funkcyjnymi uzyskano w przypadku HEA i HEMA, uzyskując odpowiednio 97 i 91%. Spoiwa na bazie oligomerów zakończonych dłuższymi łańcuchami węglowymi tj. HPA i HPMa uzyskały nieco niższą konwersję, która wyniosła odpowiednio 89 i 86% [H-M6]. Jak wspomniano w poprzednich doniesieniach literaturowych [23], uzyskanie 100% konwersji podwójnych wiązań akrylanowych C=C trudno osiągnąć w wyniku procesu fotoutwardzania, co może być związane z zeszkleniem polimeru, a w stanie szklistym łańcuchy cząsteczkowe mają ograniczoną zdolność do mobilności, dyfuzji rodników. Zatem, fotoutwardzalny układ nie jest w stanie osiągnąć teoretycznej temperatury zeszklenia (T_g) przy 100% konwersji. Warto również zauważyć, że akrylany miały wyższy stopień konwersji niż ich odpowiedniki metakrylanowe [H-M6], [H-M10]. Dodatkowa grupa metylowa metakrylanów może stanowić przeszkodę sferyczną i ograniczać ruch rodników. Sytuacja jest nieco inna w przypadku analizy szybkości fotopolimeryzacji. Na podstawie badań foto-DSC określono kąt nachylenia krzywej egzotermicznej DSC na początku procesu, tj. po okresie indukcji, który odpowiada etapowi inicjacji procesu. Wykazano, że metakrylany o krótkim łańcuchu (HEMA) polimeryzowały najszybciej, a najwolniej akrylany o dłuższym łańcuchu węglowym (HPA). Wyniki są analogiczne do tych określonych metodą FTIR, tj. szybkość inicjacji procesu jest wyższa dla akrylanów. Z kolei czas osiągnięcia maksymalnego przepływu ciepła był wydłużony dla metakrylanów, co może być spowodowane zawadą sferyczną związaną z obecnością dodatkowej grupy metylowej przy biorących udział w polimeryzacji wiązaniach podwójnych C=C. Parametry kinetyczne procesu fotopolimeryzacji mogą być pomocne w kontroli procesu uzyskiwania produktów powłokowych i lepszym zrozumieniu zależności związanych z właściwościami utwardzonych powłok i zdolności do samonaprawy.

W celu badania związku przebiegu procesu fotoutwardzania oraz zdolności do samonaprawy, badano oligomery UA z uwzględnieniem ich struktury segmentów twardych [H-M7] i miękkich [H-M10]. W publikacji [H-M7] przedstawiono wpływ struktury alicyklicznej i liniowej segmentów twardych fotoutwardzalnych uretano(met)aktylanów z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera. Jak wspomniano w opisie syntez, w tym celu wykorzystano diizocyjanian izoformonu (IPDI) oraz diizocyjanian heksametylenu (HDI), które wchodziły w skład poliuretanowych segmentów odpowiedzialnych za sztywność powłok. Wykazano, że UA-DA zawierające twarde segmenty o alicyklicznej strukturze (IPDI) polimeryzują szybciej niż odpowiednie UA-DA o liniowej strukturze łańcuchów (HDI) i uzyskują tym samym krótszy czas do maksymalnego przepływu ciepła określonego na podstawie badań DSC [H-M7]. Ponadto, stwierdzono, że struktury te uzyskują znacznie wyższą konwersję wiązań nienasyconych C=C w procesie w porównaniu do UA-DA zawierającego twarde segmenty o liniowej strukturze. UA-DA zawierający segment sztywny w postaci alicyklicznej struktury osiągał 97% przereagowanych wiązań C=C, natomiast UA-DA zawierający segment sztywny w postaci struktury liniowej osiągał konwersję na poziomie 38% i większych w przypadku skracania łańcuchów polioliu. Krótki czas polimeryzacji UA-DA zawierających struktury alicykliczne miał swoje przełożenie na uzyskanie niskiej entalpii całkowitej procesu fotoutwardzania w porównaniu do UA-DA zawierających struktury liniowe.

W publikacji [H-M10] przedstawiono wpływ długości łańcucha części poliolowej uretano(met)aktylanu z wbudowanym adduktem DA, czyli segmentu odpowiadającego m. in. za mobilność łańcuchów polimerowych i elastyczności utwardzonych powłok. Jak wspomniano powyżej przy okazji opisu syntezy UA-DA, w badaniach wykorzystano poliglikole o różnym ciężarze cząsteczkowym, w tym glikole polietylenowe: PEG400, PEG600 i PEG1000 oraz glikole polipropylenowe: PPG400 i PPG1000. Poza ogólną tendencją szybszego procesu polimeryzacji grup akrylanowych w porównaniu do grup metakrylanowych [H-M6], [H-M10], zauważa się tendencję do zwiększania szybkości procesu wraz ze wzrostem długości łańcucha poliestrowego dla UA-DA zakończonych grupami akrylanowymi i zmniejszenia szybkości wraz ze wzrostem długości łańcucha poliestrowego UA-DA zakończonych grupami metakrylanowymi [H-M10]. Widoczne są również zależności zmian konwersji wiązań nienasyconych, które wynikają przede wszystkim ze zmiany ciężaru cząsteczkowego segmentu poliolowego. Wraz ze wzrostem długości miękkiego segmentu uzyskuje się wyższy stopień przereagowania wiązań nienasyconych, co jest prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem sztywności sieci polimerowej i możliwością łatwiejszej migracji rodników [H-M10]. Podobnie jak w przypadku badania różnych fotoreaktywnych grup funkcyjnych oraz uzyskania odwrotnych zależności maksymalnej szybkości procesu i całkowitej entalpii procesu wraz ze wzrostem łańcucha węglowego [H-M6], w tym przypadku uzyskano podobne wnioski [H-M10], zatem całkowita entalpia procesu wzrastała lub malała wraz z wydłużaniem segmentu miękkiego w zależności od szybkości procesu związaną z reaktywnością grupy (met)akrylanowej obecnej na końcach łańcuchów UA-DA [H-M10]. Charakterystyka kinetyczna procesu fotoutwardzania oligomerów UA-DA z uwzględnieniem zmian architektury segmentowej będzie w dalszej części opisu wykorzystana do pogłębienia zrozumienia mechanizmów samonaprawy utwardzonych powłok.

Właściwości utwardzonych powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera

Aby zbadać wpływ zmiany architektury łańcuchów węglowych otrzymanych UA na właściwości utwardzonych powłok, określono m. in. czas suchości powierzchniowej, twardość, adhezję, połysk i zażółcenie powłok w zadanych warunkach grubości i dawki promieniowania [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Kompozycją modelową do określenia podstawowych zależności, tj. wpływu zmian strukturalnych na jakość uzyskiwanych powłok była mieszanina składająca się z otrzymanych oligomerów UA-DA i 3% wag. fotoinicjatora rodnikowego [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Próbkę powlekano na standardzie szklanym i utwardzano pod transferową półprzemysłową lampą UV o natężeniu 200 mW/cm². Utwardzone powłoki badano wg następujących norm: ISO 9117 - czas suchości powierzchniowej (jest to czas, w którym powłoka jest uznawana za utwardzoną powierzchniowo i osiągającą ostateczne parametry techniczne do zastosowania w dalszych procesach; ISO 1522 – twardość z wykorzystaniem wahadła Persoza; PN-EN ISO 2409 – adhezja oceniana metodą siatki nacięć; ASTM D523 - połysk badany metodą spektrometryczną; ASTM E313 - wskaźnik zażółcenia określony jako liczba obliczona na podstawie danych spektrofotometrycznych. Metodyka została szczegółowo opisana w opublikowanych pracach [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Niezależnie od zmiany struktury grup (met)akrylanowych, łańcucha segmentu twardego czy miękkiego, wszystkie powłoki otrzymane na bazie uretano(met)akrylanów z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera osiągnęły suchość powierzchniową w niesamowicie krótkim czasie, tj. od 3 do 6 s [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Kolejnym ważnym parametrem w przypadku powłok polimerowych, w szczególności powłok o zdolności do samonaprawy jest twardość. Wykazano, że struktura łańcucha polimeru ma istotny wpływ na ten parametr. Powłoki z oligomerów zakończonych grupami metakrylanowymi wykazują dwukrotnie wyższą twardość niż ich powłoki o tych samych UA-DA jednak zakończonych grupami akrylanowymi. Z drugiej strony, wyższą twardość uzyskuje się również w przypadku zastosowania monomerów (met)akrylanowych o krótszych łańcuchach, niezależnie od obecności grupy metylowej w cząsteczce. Jest to prawdopodobnie związane z większą sztywnością łańcuchów polimerowych zawierających grupy metakrylanowe lub krótkie łańcuchy polimerowe [H-M6], [H-M10]. Podobne obserwacje zauważono zmieniając strukturę segmentu twardego. Zgodnie z oczekiwaniami, powłoki na bazie alicyklicznych łańcuchów segmentów twardych osiągały wyższą twardość niż powłoki na bazie liniowych struktur segmentów twardych. Jest to prawdopodobnie związane z większą sztywnością łańcuchów polimerowych i mniejszą mobilnością struktur alicyklicznych w porównaniu do struktur liniowych, co ostatecznie przekłada się na zmniejszenie elastyczności filmów polimerowych [H-M7]. Podobne wnioski wynikają z badań dotyczących modyfikacji segmentu miękkiego, polegających na wydłużeniu łańcucha poliestrowego. Wykazano, że wraz ze zwiększaniem długości łańcucha węglowego segmentu miękkiego, złożonego z poliolu (np. glikolu polietylenowego lub glikolu polipropylenowego), twardość powłok ulega obniżeniu. [H-M10].

Adhezja powłok (met)akrylanowych jest z reguły odwrotnie proporcjonalna do tendencji związanych z twardością. Prawdopodobnie jest to związane ze sztywnością powłok i naprężeniem sieci polimerowej. Wykazano, że krótkołańcuchowe struktury tworzące powłoki o wysokiej twardości, mają niską adhezję do badanego podłoża, podobnie jak struktury cykliczne segmentu twardego w porównaniu do struktur liniowych, które wykazują wyższe naprężenie sieci, większą twardość i niższą adhezję [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Wszystkie otrzymane powłoki uretano(meta)akrylanowe z wbudowanym adduktem DA charakteryzowały się wysokim połyskiem, ocenionym przy pomocy połyskomierza, oraz niskim poziomem zażółcenia, co potwierdzono w w badaniach kolorymetrycznych [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Istotne różnice zauważono wyłącznie w przypadku zmiany segmentu twardego, gdzie zastosowanie IDPI w porównaniu do HDI skutkowało wyższym połyskiem i mniejszym zażółceniem. Wyniki te przyczyniły się do ograniczenia stosowania HDI w dalszych badaniach [H-M7].

Zrozumienie korelacji pomiędzy zmianami strukturalnymi oligomerów uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem DA a właściwościami powłok umożliwia precyzyjne kontrolowanie ich parametrów. Modyfikacje w obrębie fotoreaktywnej grupy funkcyjnej, segmentu twardego czy miękkiego – obejmująca wydłużanie łańcucha, wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych lub zmiany w architekturze segmentów, pozwalają na dostosowanie właściwości powłok do szerokiego zakresu specjalistycznych wymagań, takich jak twardość, czy estetyka powierzchni. Dzięki temu możliwe jest opracowywanie powłok spełniających ściśle wymagania odbiorców w odniesieniu do zamierzonego zastosowania. Przykładem jest zastosowanie powłok UA-DA w różnych dziedzinach, od elastycznych sieci dla tworzyw sztucznych po wytrzymałe i trwałe lakiery samochodowe.

Właściwości termiczne powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera

Powszechnie wiadomo, że struktura chemiczna polimeru ma wpływ na reakcje zachodzące w podwyższonych temperaturach. Dlatego też, właściwości termiczne utwardzonych powłok UA-DA oceniono pod kątem realistycznego zastosowania oraz wydajności mechanizmu odwracalności termicznej. Właściwości te oceniono z wykorzystaniem metod DSC, termograwimetrii TGA/DTG i spektroskopii FT-IR wyposażoną w przystawkę ATR z funkcją grzania w zadanych warunkach termopero-wczasowych. Metoda DSC posłużyła do analizy mechanizmu odwracalności termicznej struktury DA w utwardzonych powłokach. Pomiaru wykonano w cyklu grzanie–chłodzenie–grzanie w zakresie temperatur -90 - 300 °C. Termograwimetria TGA pozwoliła na ocenę stabilności termicznej wszystkich otrzymanych powłok w zakresie temperatur 25 - 1000 °C. Z kolei widma FT-IR rejestrowano w zakresie 70 - 120 °C, obserwując zmiany pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych, w szczególności tych przypisanych strukturze adduktu Dielsa-Aldera podczas cyklu grzania i chłodzenia. Szczególną uwagę zwrócono na zmiany pasm przy 700 cm⁻¹, które przypisuje się wiązaniami C=C maleimidu oraz 3065 cm⁻¹ przypisane obecności adduktu DA, aby dokładnie określić wpływ temperatury na właściwości termoodwracalne badanych powłok [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Reakcje retro-Dielsa-Aldera (rDA) i Dielsa-Aldera (DA) badano za pomocą DSC w cyklu grzanie–chłodzenie–grzanie z zastosowaniem utwardzonych powłok. Zgodnie z oczekiwaniami, w pierwszym cyklu ogrzewania obserwowano dwa szerokie piki endotermiczne, które odpowiadały reakcom zeszklenia i rDA. Na tej podstawie scharakteryzowano temperaturę zeszklenia (T_g) poszczególnych UA-DA. Wykazano, że UA-DA zakończone dłuższymi łańcuchami węglowymi fotoreaktywnych grup (met)akrylanowych charakteryzują się niższą T_g (T_{gUA-DA-HPA} < T_{gUA-DA-HEA}) [H-M6]. Niższą T_g uzyskiwano również w przypadku UA-DA z alifatyczną strukturą segmentu twardego (HDI) w porównaniu z obecnością alicyklicznej struktury segmentu twardego (IPDI; T_{gUA-DA-HDI} < T_{gUA-DA-IPDI}), a także w przypadku wydłużenia łańcuchów węglowych segmentów miękkich [H-M7], [H-M10]. Zatem, UA-DA z segmentami polioliowymi o większym ciężarze cząsteczkowym mają niższą temperaturę zeszklenia (T_{gUA-DA-PEG1000} < T_{gUA-DA-PEG600} < T_{gUA-DA-PEG400}), co przekładało się również na niższą twardość powłok [H-M7], [H-M10]. Teoria wyjaśniająca ogólnie obserwowane trendy zmienności T_g wynikającej ze zmiany mikrostruktury i twardości powłok polimerowych jest związana ze zmianą sztywności sieci polimerowych i ruchliwości łańcuchów węglowych [24,25]. Relaksacja segmentów polimerowych może również mieć wpływ na zdolność powłok do samonaprawy. Wyjaśnienie korelacji na poziomie cząsteczkowym między T_g a charakterystyką polimeru jest cenne dla projektowania i otrzymywania nowych materiałów polimerowych. Ponadto przyczynia się do zrozumienia dynamiki i kontroli uzyskania pożądaných właściwości, w tym zdolności do samonaprawy [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Jak wspomniano powyżej, wszystkie badane układy UA-DA posiadały również charakterystyczny drugi pik endotermiczny widoczny na termogramie DSC, który rozpoczyna się w temperaturze około 110°C z maksimum w temperaturze około 140°C i dotyczy reakcji retro-Dielsa-Aldera (rDA) [23] [H-M6]÷[H-M7], [H-M10]. Szczegółowa analiza tego piku wykazała korelacje struktury UA-DA w kontekście intensywności endotermicznego piku odpowiadającemu reakcji rDA. Stwierdzono, że intensywność tego piku jest wyższa w przypadku krótszych łańcuchów węglowych fotoreaktywnych grup (met)akrylanowych [H-

M6] oraz wyraźnie wyższa w przypadku UA-DA z alicykliczną strukturą segmentu twardego (IPDI) w porównaniu z obecnością alifatycznej struktury segmentu twardego (HDI) **[H-M7]**, jak również wyższa w przypadku krótszych łańcuchów węglowych segmentów miękkich oraz w przypadku akrylanów w porównaniu do podobnych strukturalnie metakrylanów **[H-M10]**. Oprócz charakterystyki związanej z określeniem (i) temperatury zeszklenia (T_g), (ii) temperatury początku reakcji rDA ($T_{rDAonset}$), (iii) temperatury reakcji rDA przy maksymalnej entalpii procesu, jak również (iv) całkowitą entalpię reakcji rDA (ΔH). Zaobserwowano, że temperatura początku reakcji rDA ($T_{rDAonset}$) jest niższa dla UA-DA charakteryzujących się wyższą temperaturą zeszklenia i zaczyna się od 91°C dla akrylanów i od 102°C dla metakrylanów **[H-M10]**. We wszystkich badanych przypadkach pik temperatury reakcji rDA wynosi odpowiednio $141 \pm 3^\circ\text{C}$, w zakresie 138–144°C dla akrylanów i 140–141°C dla metakrylanów **[H-M10]**. W przypadku analizy dotyczącej całkowitej entalpii reakcji rDA (ΔH), obserwuje się znaczne różnice wartości dla akrylanów o różnej długości miękkiego segmentu (3,46–24,58 J/g), podczas gdy metakrylany wykazują niewielkie różnice w całkowitej entalpii reakcji rDA (14,55–17,97 J/g). Wykazano również, że wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego segmentu polioliowego maleje entalpia reakcji rDA. Niska entalpia może wskazywać na powolne lub trudne występowanie reakcji r-DA, co ostatecznie odpowiada za ograniczenie zdolności do samonaprawy powłok. W związku z powyższym stwierdzono istotne zależności między mikrostrukturą otrzymanych uretano(met)akrylanów a ich właściwościami termicznymi i zdolnością do zachodzenia termoodwracalnej reakcji rDA **[H-M6]÷[H-M7]**, **[H-M10]**. Zatem, aby zachować kompromis polegający na stosowaniu możliwie najniższej temperatury i uzyskaniu satysfakcjonujących właściwości samonaprawy powłok, w kolejnych badaniach zastosowano zakres temperatur od 70 do 120°C. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, temperatura 60°C jest niezbędna do rekonstrukcji adduktu DA osadzonych w strukturze łańcucha polimerowych [23], podczas gdy w badanych układach wykazano jednak, że reakcja rDA zachodzi w nieco wyższej temperaturze, tj. w około 90–110°C **[H-M6]÷[H-M7]**, **[H-M10]**. Dlatego też, dolna granica temperatury stosowana do określania zdolności samonaprawy utwardzonych powłok została wybrana przy nieco wyższej temperaturze jak ma to miejsce w danych literaturowych, tj. 70°C. Z drugiej strony, zgodnie z obecnością szerokiego pik endotermicznego z maksimum przy około 140°C, to właśnie ta temperatura stanowiła górną granicę badań mikroskopowych związanych z obserwacją uszkodzeń powłoki w czasie rzeczywistym **[H-M6]÷[H-M7]**, **[H-M10]**.

Stabilność termiczną powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera badano na podstawie krzywych TG i DTG wyznaczając m. in. temperaturę początku rozkładu i maksymalną temperaturę rozkładu. Dla wszystkich analizowanych UA-DA obserwowano rozkład wieloetapowy. Stwierdzono jednak, że stabilność termiczna wszystkich testowanych oligomerów UA-DA wynosi co najmniej 250°C. Nie zaobserwowano istotnych korelacji między strukturą a stabilnością termiczną. Pomimo obecności termowrażliwych struktur odpowiadających za reakcję rDA, w badaniach termograwimetrycznych potwierdzono dobre właściwości termiczne otrzymanych UA-DA, a tym samym stabilność termiczną struktury w badanym zakresie temperaturowym stosowanym w dalszych badaniach dotyczących zdolności powłok do samonaprawy (70–120°C) **[H-M6]÷[H-M7]**, **[H-M10]**.

Ostatnią metodą określenia właściwości termicznych powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera była spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), którą wcześniej wykorzystywano w badaniach na etapie monitorowania reakcji syntezy UA

i potwierdzenia tożsamości otrzymanych struktur z zastosowaniem adduktu DA. W przypadku określania właściwości termicznych powłok, próbki badano z wykorzystaniem przystawki ATR z funkcją grzania w zadanych warunkach temperaturowych, czasowych i częstotliwości rejestracji widma. W tym przypadku widma rejestrowano w czasie rzeczywistym w celu badania mechanizmu termoodwracalnej reakcji DA powłok UA-DA na podstawie obserwacji pików charakterystycznych grup funkcyjnych biorących udział w tej reakcji. Widma rejestrowano podczas zaprogramowanego cyklu grzanie – termostatowanie – chłodzenie. Jak wspomniano powyżej, próbki badano w różnych warunkach temperaturowych (zakresie od 70 do 120°C), głównie w celu zbadania wpływu temperatury na zmiany strukturalne UA-DA w kontekście zdolności powłok do samonaprawy. W pierwszym etapie obserwowano zmianę pików odpowiadających reakcji rDA. Po ogrzaniu próbki zaobserwowano nowy pik w pobliżu 700 cm⁻¹, który jest przypisywany C=C maleimidu [26,27]. Ten pik znika, gdy próbka jest chłodzona do temperatury otoczenia. W tym samym czasie pik przy 3065 cm⁻¹ przypisywany adduktowi DA wykazuje komplementarny trend, który jest dokładnie odwrotny. W przedstawionych badaniach podczas ogrzewania próbki zaobserwowano ogólną tendencję dotyczącą spadku intensywności pików przy 3065 cm⁻¹, który przypisuje się obecności adduktu DA i jednoczesnego wzrostu pików przy 700 cm⁻¹, który odpowiada wiązaniom nienasyconym C=C maleimidu. W następnym etapie, w którym to utrzymywano temperaturę na stałym poziomie oba piki pozostawały bez zmian intensywności lub ich intensywność nieco zmniejszała się w czasie termostatowania, a w etapie chłodzenia do temperatury otoczenia następował powrót ich wysokości do podobnego poziomu jak w punkcie wyjściowym. Obserwowane zmiany potwierdzają zachodzenie reakcji rDA w trakcie grzania i DA w trakcie chłodzenia w utwardzonych powłokach UA-DA. Zmiany zaobserwowano we wszystkich badanych układach. Okazuje się, że wysokość pików w każdym przypadku jest charakterystyczna dla badanej próbki. Stwierdzono również, że wysokość pików jest zależna od temperatury. Dyskusję tę kontynuuje się poniżej w kontekście prowadzenia badań mikroskopowych [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

Badanie procesu samonaprawy fotoutwardzalnych powłok uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera

Zdolność utwardzonych powłok do samonaprawy oceniano poprzez obserwację zmiany wyglądu zarysowań na ich powierzchni. Zatem, w pierwszej kolejności otrzymane powłoki UA-DA zarysowywano, a zmiany obserwowano w kontrolowanych warunkach metodą mikroskopową. Eksperyment dotyczył pomiaru szerokości rys, które zmniejszały się w podwyższonej temperaturze. Obserwację zmian szerokości rys obecnych na powierzchni powłok prowadzono przy pomocy mikroskopu optycznego wyposażonego w stolik grzewczy i odpowiednie oprogramowanie, które umożliwiało kontrolę procesu w zadanej temperaturze i czasie. Powłoki testowano w zakresie temperaturowym od 70 do 120°C. Wyniki przedstawiono jako procentowe zmniejszenie szerokości badanych pęknięć w porównaniu z wartością początkową. Przeprowadzono szereg eksperymentów w różnych warunkach temperaturowych, aby docelowo zbadać wpływ zależności strukturalnych powłok UA-DA w kontekście ich zdolności do samonaprawy [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

W pracy [H-M6] badano wpływ zmiany struktury stosowanych fotoreaktywnych grup funkcyjnych obecnych na końcach łańcuchów węglowych UA-DA na zdolność powłok do samonaprawy. Z kolei w publikacjach [H-M7] i [H-M10] zbadano serię oligomerów uretano(met)akrylanowych z wbudowanym adduktem DA pod kątem zmiany struktury

segmentu uretanowego (twardego lub sztywnego) oraz struktury segmentu poliestrowego (miękkiego lub elastycznego) i ich wpływu na proces samonaprawy powłok. Analizę zdolności powłok do samonaprawy prowadzono również pod kątem przebiegu procesu fotoutwardzania, właściwości utwardzonych powłok i właściwości termicznych. Niezależnie od struktury badanego układu zauważa się istotny wpływ temperatury i czasu procesu na stopień ich samonaprawy [H-M6]÷[H-M7], [H-M10].

W przypadku badania wpływu struktury fotoreaktywnych grup funkcyjnych obecnych na końcach łańcuchów UA-DA na proces samonaprawy, nie stwierdzono istotnych zależności mogących prowadzić do jednoznacznych wniosków [H-M6]. Zauważalne jest jednak to, że powłoka UA-DA zakończona krótkołańcuchowym akrylanem (HEA) uzyskała najniższy stopień samonaprawy na poziomie około 40%. Spośród wszystkich badanych próbek w tej serii, powłoka ta miała najwyższy stopień konwersji wiązań nienasyconych (97%), uzyskany w bardzo krótkim czasie, i najwyższą całkowitą entalpię procesu fotoutwardzania. Powłoka ta charakteryzowała się też wyższą twardością w porównaniu do swojego odpowiednika strukturalnego o dłuższym łańcuchu węglowym (HPA), co przełożyło się na niską zdolność tych powłok do samonaprawy. Ponadto, na termogramach DSC próbka z HEA ma wyraźnie mniejszy pik endotermiczny odpowiadający reakcji rDA w porównaniu do piku reakcji rDA oligomeru z HPA. Zatem, zarówno wyniki procesu fotoutwardzania, tj. wysoki stopień konwersji wiązań nienasyconych, twardość powłok, jak i wyniki testów przeprowadzonych w podwyższonych temperaturach (DSC, FTIR) wskazują na istnienie ograniczeń związanych z możliwością zachodzenia reakcji rDA. Najbardziej prawdopodobną przyczyną jest niezwykle sztywne mikrośrodowisko badanego układu, zwarta struktura sieci polimerowej i utrudniona ruchliwość łańcuchów węglowych w celu poddania się reakcjom odwracalnym termicznie, co przekłada się na niską zdolność do samonaprawy. Stopień samonaprawy pozostałych badanych powłok nieznacznie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury procesu zaczynając od temperatury 70°C i samonaprawy na poziomie około 40-50% do 120°C i samonaprawy na poziomie około 40-70%. Co ciekawe, zarówno w przypadku akrylanów, jak i metakrylanów z krótszymi łańcuchami polimerowymi (HPA i HPMA) uzyskiwano najwyższy stopień samonaprawy w temperaturze 110°C, a po zwiększeniu temperatury stopień samonaprawy zmniejszał się. Próbkę badaną w temperaturze 120°C charakteryzują się również niestandardowym przebiegiem względnej wysokości piku 700 cm⁻¹, który wyraźnie maleje podczas termostatowania, co zaobserwowano na podstawie trójwymiarowej analizie widma FT-IR. Zmiany te mogą wskazywać na zmniejszenie liczby wiązań C=C grup maleimidowych. Jednak biorąc pod uwagę wyniki badania mikroskopowego, nie przemawiałoby to za reakcją retro-Dielsa-Aldera. Pomimo potwierdzenia stabilności termicznej badanych próbek w testach termograwimetrycznych, tj. do około 300 °C, zanik tego wiązania jest wyraźnie związany ze wzrostem temperatury. Niemniej jednak, na chwilę obecną, mechanizm ten nie jest znany. Warto w tym miejscu również wspomnieć, że wyniki samonaprawy mogą być związane nie tylko z chemią reakcji w podwyższonej temperaturze, ale także z parametrami fizycznymi rysy, tj. wielkością i głębokością rysy lub jakością pęknięcia czy innego uszkodzenia strukturalnego. Na podstawie powyższych badań przeprowadzonych pod kątem charakterystyki mikro- i makroskopowej, wskazano, że struktura chemiczna grup biorących udział w utwardzaniu powłok UA-DA ma nieznaczny wpływ na proces ich samonaprawy, ale jest ściśle zależna od sztywności sieci polimerowej i twardości powłok powodujących znaczne ograniczenia związane utrudnioną mobilnością łańcuchów węglowych i możliwością zachodzenia reakcji rDA [H-M6].

W publikacji [H-M7] opisano wpływ struktury segmentu sztywnego UA-DA na proces samonaprawy, odpowiadającego za niską elastyczność i stabilność wymiarową. Jest to spowodowane m. in. możliwością oddziaływań ze sobą tych segmentów poprzez wiązania wodorowe polarnych grup uretanowych, tworzące sztywną strukturę sieci polimerowej. Powłoki UA-DA zawierające alicykliczną strukturę segmentów twardych, tj. na bazie IPDI charakteryzują się większą zdolnością samonaprawy niż powłoki zawierające alifatyczną strukturę segmentów twardych, tj. na bazie HDI [H-M7]. W tej samej publikacji wykazano, że powłoki zawierające segment miękki w postaci krótszego łańcucha polioliu i mniejszym ciężarze cząsteczkowym (np. PEG400) wykazują lepszą zdolność samonaprawy, w porównaniu do powłok zawierających dłuższe segmenty łańcucha polioliu o większym ciężarze cząsteczkowym (np. PEG1000) [H-M7]. Takie same wyniki otrzymano w badaniach dedykowanych określeniu wpływu struktury segmentu polioliowego UA-DA na proces samonaprawy, który jak już wiadomo odpowiada za elastyczność powłok [H-M10]. W tym przypadku również wykazano, że najwyższym stopniem samonaprawy charakteryzuje się próbka zawierająca segmenty miękkie o najniższym ciężarze cząsteczkowym. W większości badanych próbek w tej serii wzrost stopnia samonaprawy utrzymywał się do 110 °C, a tylko w niektórych przypadkach do 120 °C (PEG1000-HPA, PEG400-HPMA). Temperatura ta jest zbliżona do temperatury początku reakcji rDA określonej metodą DSC ($T_{rDA\text{onset}}$; zakres dla akrylanów: 91–126 °C; zakres dla metakrylanów: 102–108 °C). W przypadku powłok na bazie UA-DA z grupami akrylanowymi zaobserwowano ogólną tendencję do zmniejszania stopnia samonaprawy wraz ze wzrostem długości miękkiego segmentu, szczególnie w temperaturze około 100 °C. Krótsze oligomery łańcuchowe o wyższym stopniu samonaprawy miały również niższą temperaturę początku reakcji rDA, niższy szczyt temperatury reakcji rDA i wyższą całkowitą entalpię reakcji rDA, co określono metodą DSC. Podobną analogię zaobserwowano dla powłok na bazie UA-DA z grupami metakrylanowymi. Jednak w tym przypadku PEG600-HPMA osiągnął maksymalny stopień samonaprawy w najniższej temperaturze, tj. 100 °C. W badaniu DSC próbka ta charakteryzowała się najwyższą (wśród metakrylanów) entalpią reakcji, tj. 17,91 J/g. Przedstawione wyniki przeczą przewidywaniom opartym na literaturze, która sugeruje, że dłuższe lub mniej złożone polimery łańcuchów węglowych zazwyczaj tworzą bardziej elastyczne powłoki [28]. W tym przypadku teoretycznie oczekiwano większej ruchliwości i ułatwienia procesów samonaprawy [29–32]. Jednak uzyskane wyniki z podejścia mikroskopowego mogą być powiązane z wcześniej opisanym badaniem mechanizmu Dielsa-Aldera w powłokach utwardzanych promieniowaniem UV przeprowadzonymi w różnych warunkach temperaturowych. Wyniki uzyskane przy użyciu podejścia mikroskopowego można powiązać z opisanymi powyżej badaniami mechanizmu DA w powłokach fotoutwardzanych i przeprowadzonymi w różnych warunkach temperaturowych. W badaniach z wykorzystaniem metody DSC obserwuje się wyższą intensywność pików endotermicznych w próbkach UA-DA na bazie IPDI, co wskazuje na możliwość bardziej intensywnego przebiegu reakcji r-DA. Podobne efekty obserwowano w badaniach analizowanych na podstawie trójwymiarowego widma FTIR rejestrowanego podczas cyklu grzania-termostatowania-chłodzenia powłok UA-DA. W związku z tym porównywalne korelacje obserwowane są również za pomocą badań mikroskopowych.

Podsumowanie

Fotoutwardzalne powłoki uretano(met)akrylanowe o zdolności do samonaprawy zostały otrzymane z powodzeniem w procesie wieloetapowej syntezy i wbudowania struktury adduktu Dielsa-Aldera zdolnego do termoodwracalnej reakcji. Badanie zależności zmiany architektury

cząsteczkowej fotoreaktywnych grup funkcyjnych, segmentów miękkich oraz segmentów twardych dostarczyło cennych informacji na temat kinetyki fotopolimeryzacji, właściwości utwardzonych powłok, charakterystyki termicznej i zdolności powłok do samonaprawy, tj. wydajności i temperatury procesu. Badanie procesu samonaprawy wykonano w ujęciu makro- i mikroskopowym, tj. badania nad mechanizmem odwracalnym termicznie wykonano przy użyciu różnych technik. Wynik kompleksowych badań nad samonaprawą fotoutwardzalnych powłok w kontekście ich struktury chemicznej umożliwia kontrolę procesu samonaprawy poprzez obniżenie efektywnej temperatury samonaprawy. Prezentowane badania dotyczące strategii włączenia struktur Dielsa-Aldera i dostosowana modulacja segmentów twardych i miękkich podkreślają potencjał tych materiałów w różnych zastosowaniach, szczególnie w branżach, w których samonaprawiające się powłoki polimerowe odgrywają kluczową rolę. W szczególności mogą być przydatne do uzyskiwania powłok w bardzo krótkim czasie i materiałów, których naprawa lub konserwacja jest nieekonomiczna lub niemożliwa, jak w przypadku elastycznych ekranów elektronicznych, czy powłok stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym.

Powłoki epoksy(met)akrylanowe

Żywice epoksy(met)akrylanowe stanowią ważną klasę związków nienasyconych, powszechnie znanych jako żywice winyloestrowe (VER). Te ostatnie zostały wprowadzone niemal równocześnie przez Shell Chemical Company (żywice Epocryl[®]) i Dow Chemical Company (żywice Derakane[®]) w połowie lat 60. Zatem, epoksy(met)akrylany zawierające na końcach łańcuchów węglowych wyłącznie grupy (met)akrylanowe są już znane i handlowo dostępne. Celem niniejszego osiągnięcia naukowego, było jednak otrzymanie nowych epoksy(met)akrylanów (EA), które zawierają w cząsteczce jednocześnie dwie różne i terminalnie usytuowane grupy funkcyjne, tj. co najmniej jedną grupę epoksydową i co najmniej jedną grupę (met)akrylanową. Należy podkreślić, że EA zostały zaprojektowane przede wszystkim po to, aby umożliwić utwardzanie dualne (tj. fotoindukowane i indukowane termicznie lub reakcję wg mechanizmu rodnikowego i/lub kationowego). Zarówno grupa epoksydowa, jak i (met)akrylanowa jest zdolna do tworzenia sieci polimerowych w procesach fotoinicjowanych i inicjowanych termicznie. Z tym, że grupa epoksydowa reaguje według mechanizmu kationowego, a grupa (met)akrylanowa w wyniku mechanizmu rodnikowego. Tego typu nowe oligomery epoksy(met)akrylanowe są przedmiotem publikacji [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9] oraz zastrzeżone w postaci patentów [H-P1], [H-P4], w których przedstawiono metodę ich otrzymywania oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych. Otrzymane EA stanowiły spoiwo do otrzymywania powłok, które utwardzano w procesach fotoindukowanych [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-P1], [H-P4] i indukowanych termicznie [H-M9], według mechanizmu rodnikowego i kationowego. Oprócz badania przebiegu procesu utwardzania, próbki scharakteryzowano również pod kątem właściwości utwardzonych powłok, a wybrane EA również pod kątem samonaprawy w układach z difunkcyjnymi monomerami z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera. Ta część również była przedmiotem kierowanego przeze mnie projektu LIDER.

Otrzymywanie fotoreaktywnych komponentów do powłok epoksy(met)akrylanowych

W ramach niniejszego osiągnięcia otrzymano serię oligomerów epoksy(met)akrylanowych stanowiących spoiwo wykorzystywane w dalszych etapach badań nad inteligentnymi funkcjami powłok. Podczas gdy wspomniane żywice winyloestrowe są produktem reakcji addycji α,β -nienasyconych kwasów karboksylowych do żywic epoksydowych, to EA zawierające jednocześnie dwie różne i terminalnie usytuowane

fotoreaktywne grupy funkcyjne w postaci grup (met)akrylanowej i epoksydowej otrzymuje się w nieco zmodyfikowanym procesie syntezy, w szczególności pod kątem stosunku molowego kwasu do żywicy diepoksydowych bisfenolu A, czy eteru di- lub triglicydyłowego oraz czasu prowadzenia procesu [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9], [H-P1], [H-P4]. Większość dostępnych w handlu VER trzymywane są na bazie żywicy diepoksydowych bisfenolu A o różnej masie cząsteczkowej lub eteru diglicydyłowego bisfenolu A (DGEBA). Zatem, powszechnie znaną metodą jest otrzymywanie żywicy EA w procesie jednoetapowym na drodze estyfikacji kwasów monokarboksylowych oraz wybranych żywicy epoksydowych w obecności katalizatora i stosunku molowym 1:1 kwasu do diepoksydu, a reakcje prowadzi się do przereagowania grup kwasowych. W konsekwencji, w przemyśle istotnych układach, kwas akrylowy (AA) lub kwas metakrylowy (MAA) służą jako źródło terminalnie usytuowanej grupy (met)akrylanowej z wiązaniem nienasyconym umożliwiając utwardzanie żywicy w procesie rodnikowym. W przypadku omawianego osiągnięcia reakcje prowadzono w stosunku 1:1 kwasu do diepoksydu [H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9], [H-P4] oraz 1:2 lub 2:1 kwasu do triepoksydu [H-M1], [H-P1] w celu otrzymania związków EA z terminalnymi grupami epoksydowymi i (met)akrylanowymi. Tego typu struktura pozwala na dualne sieciowanie oligomerów, co w tym przypadku dotyczy i) dualnie inicjowanego procesu utwardzania z zastosowaniem promieniowania elektromagnetycznego i podwyższonej temperatury dla układów zawierających fotoinicjatory (rodnikowy do inicjowania fotopolimeryzacji (met)akrylanów lub kationowy do inicjowania fotopolimeryzacji grup epoksydowych) oraz inicjatory termiczne (jak nadtlarki w przypadku inicjowania reakcji (met)akrylanów lub typowych inicjatorów termicznych do epoksydów) [H-M9] oraz ii) dualnie inicjowanego procesu polimeryzacji według mechanizmu rodnikowego (z zastosowaniem w układzie fotoinicjatorów rodnikowych lub inicjatorów nadtlarkowych dla (met)akrylanów) i kationowego (z zastosowaniem w układzie fotoinicjatorów kationowych lub inicjatorów termicznych dla epoksydów) [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9], [H-P1], [H-P4]. Procesy dualne dają szereg możliwości modyfikacji wysokolepkich układów, w szczególności pod kątem włączania pewnych pożądanych struktur w kontrolowanych warunkach. W ramach niniejszego osiągnięcia dotyczy to przede wszystkim możliwości wprowadzenia (met)akrylanowych struktur monomerowych z wbudowanym adduktem DA do wysokolepkiej formułki na bazie epoksy(met)akrylanów i nadania im nowych funkcji takich jak samonaprawa. Dualny proces utwardzania tego typu formułki powłokowej powoduje włączenie (met)akrylanu z DA do sieci polimerowej w wyniku fotoindukowanego lub indukowanego termicznie procesu według mechanizmu rodnikowego oraz wzmocnienia sieci i utwardzenia powłoki w wyniku fotoindukowanego lub indukowanego termicznie procesu wg mechanizmu kationowego. Tego typu dualne utwardzanie ma również niezwykle praktyczne znaczenie, w szczególności w przypadku możliwości „dotwardzania” termicznego powłok na elementach trójwymiarowych w tzw. „miejscach cienia” czyli miejsca gdzie jest utrudniony dostęp do promieniowania elektromagnetycznego, co często jest głównym powodem dyskwalifikacji tak szybkiego i efektywnego procesu jakim jest proces fotoinicjowany w praktyce przemysłowej [H-M1]÷[H-M2], [H-M4]÷[H-M5], [H-M9], [H-P1], [H-P4].

Jak wspomniano powyżej, oligomery EA otrzymywane są w jednoetapowym procesie w wyniku addycji kwasu (met)akrylowego (tj. A – akrylowego lub MA – metakrylowego) do grup epoksydowych. Jako żywice epoksydowe stosowano: (i) handlowo dostępne małowcząsteczkowe żywice dianowe (typu Epidian) [H-M2], [H-M4], [H-M9], (ii) małowcząsteczkowe żywice na bazie bisfenolu A – DGEBA (2,2'-[propan-2,2-dylobis(4,1-fenylenooksymetylen)]bis(oksiran)) [H-M5], [H-M9], (iii) CHDMDE (2,2'-[cykloheksan-1,4-dylobis(metylenooksymetylen)]bis(oksiran)) [H-M5], [H-M9], [H-P4], (iv) NPDE (2,2'-[(2,2-dimetylopropan-1,3-dylo)bis(ooksymetylen)]bis(oksiran)) [H-M5], [H-M9], (v) HDE (α -[(oksiran-2-yl)metoksy]- ω -[(oksiran-2-yl)metylo]poli[(1-metyloetan-1,2-dylo)oksy]) [H-

M5], (vi) PDODE (2,2'-[metylenobis(oksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, (vii) PTMODE (2,2'-[butan-1,4-diolobis(oksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, oraz (viii) eter triglicydylowy trimetyloloetanu (TMETGE) **[H-M1]**, **[H-P1]**.

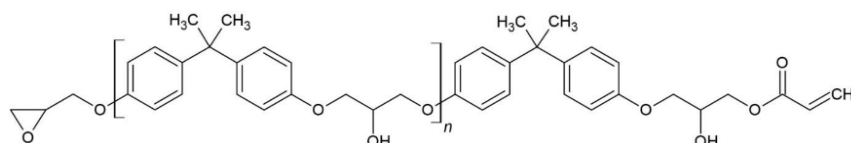
Oligomery EA otrzymano z uwzględnieniem różnych warunków prowadzenia reakcji **[H-M1]**, **[H-M4]÷[H-M5]**, **[H-M9]**. Modelową syntezę epoksy(met)akrylanu zawierającego dwie różne i terminalnie usytuowane grupy funkcyjne tj. (met)akrylanową i epoksydową prowadzono na podstawie żywicy Epidian 5 (Ciech-Sarzyna, Polska), reakcję monitorowano poprzez wyznaczenie stopnia przereagowania substratów w funkcji czasu **[H-M2]**, **[H-M4]**, **[H-M9]**. Badania rozszerzono pod kątem zmiany stosunku molowego substratów, tylko w przypadku stosowania eteru triglicydylowego, które są przedmiotem prac **[H-M1]**, **[H-P1]**. Kolejne badania nad procesem otrzymywania epoksy(met)akrylanów prowadzono dwutorowo, badając efektywność wybranych katalizatorów (w tej roli testowano trifenylofosfinę, bromek tetrabutylamonowy i zasadę typu Mannicha) oraz wpływ temperatury prowadzenia procesu na szybkość reakcji w układzie żywica epoksydowa – kwas akrylowy lub żywica epoksydowa – kwas metakrylowy. Po przeprowadzeniu szeregu badań związanych z optymalizacją procesu otrzymywania pożądaných produktów epoksy(met)akrylanowych, metodę otrzymywania żywicy optymalizowano pod kątem warunków prowadzenia reakcji, tj. temperatury reakcji, środowiska reakcji (prowadzona w masie, atmosfera gazu obojętnego – azot), wybrano typ i stężenie katalizatora reakcji (trifenylofosfina) oraz inhibitora polimeryzacji (hydrochinon) oraz określono czas prowadzenia reakcji **[H-M1]**, **[H-M4]÷[H-M5]**, **[H-M9]**, **[H-P1]**, **[H-P4]**.

Proces otrzymywania EA monitorowano poprzez wykonanie szeregu podstawowych badań fizykochemicznych w celu określenia zmian zachodzących w czasie trwania reakcji tj.: analiza metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), w tym czasowe pomiary FT-IR w temperaturze prowadzenia reakcji, zawartość substancji nielotnych (NV), oznaczenia częściowej liczby kwasowej (PAVs) i równoważnika epoksydowego (EE). Dokonano również analizy zawartości substancji nielotnych. Takim samym oznaczeniom poddano produkty końcowe. Ponadto, tożsamość otrzymanych wg powyżej opisanego sposobu produktów EA w postaci dwu- lub trifunkcyjnych żywicy epoksy(met)akrylanowych jako nowych spoiw powłokowych, potwierdzono w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR oraz wyznaczono ich stabilność termiczną i temperaturę zeszklenia metodą DSC **[H-M1]**, **[H-M4]÷[H-M5]**, **[H-M9]**, **[H-P1]**, **[H-P4]**. W następnej kolejności podjęto próbę oceny stabilności produktu (modelowa żywica epoksy(met)akrylanowa na podstawie niskocząsteczkowej żywicy epoksydowej) kondycjonowanego w różnych warunkach. W celu określenia stabilności produktu monitorowano zmiany w czasie parametrów kluczowych dla tego procesu, w szczególności EE, PAVs i NV, jak również wykazano stabilność otrzymanej żywicy w czasie sześciu miesięcy. Otrzymane spoiwa lakierowe scharakteryzowano również pod względem lepkości i przebiegu procesu fotopolimeryzacji metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV **[H-M1]÷[H-M2]**, **[H-M4]÷[H-M5]**, **[H-M9]**. Podobnie jak powyżej, wszystkie otrzymane epoksy(met)akrylany zostały przekazane do dalszych badań, gdzie zastosowano je w kompozycjach powłokowych i badano pod kątem właściwości procesu utwardzania, właściwości utwardzonych powłok, a wybrane poddano badaniom samonaprawy.

W opublikowanych pracach **[H-M2]÷[H-M3]** przedstawiono syntezę EA na bazie handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian) i kwasu (met)akrylanowego w stosunku molowym grup epoksydowych do kwasowych równym 2:1. W konsekwencji otrzymano produkt (EA-AA lub EA-MAA) w postaci bezbarwnej, przezroczystej cieczy. Produkt reakcji scharakteryzowano pod kątem zawartości substancji nielotnych (NV), częściowej liczby kwasowej (PAVs) i równoważnika epoksydowego (EE). Każdy z nich można uznać za miarę postępu reakcji, który określano jako % przereagowanych grup epoksydowych, a także % przereagowanego kwasu i wyrażano jako konwersję grup epoksydowych (EGC)

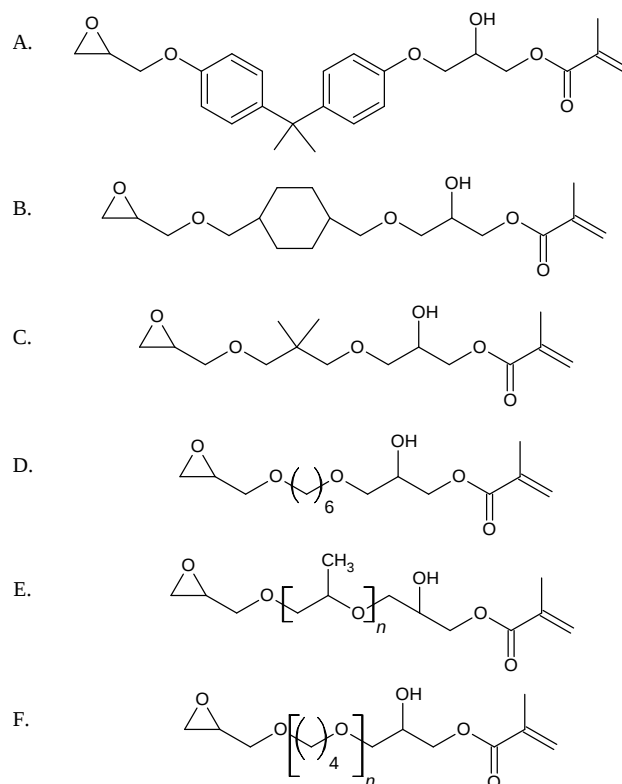
i konwersję kwasu (met)akrylowego (MAAC). Jak opisano w [H-M3], na postęp reakcji addycji kwasu do żywicy epoksydowej miało wpływ kilka czynników, takich jak stosunek molowy grup kwasowych do epoksydowych, ilość katalizatora, temperatura procesu i czas reakcji. Parametry syntezy wybrano na podstawie przeglądu literatury [27,34–37] i kilku wstępnych badań przeprowadzonych w różnych temperaturach reakcji i dawkach katalizatora. Najlepszą temperaturą tej reakcji okazało się temperatura 90 °C, a dawka katalizatora w postaci trifenylofosfiny (PPh₃) i w ilości 0,8% wag. została przyjęta jako optymalna dla tego procesu. Pomimo tego, że stosowanie wyższych temperatur lub zwiększonej ilości katalizatora wydaje się znacznie przyspieszać reakcje estryfikacji, to znacznie utrudnia kontrolowanie procesu. Oznacza to, że uzyskuje się częściowo żelowane, bursztynowe produkty. Możliwe wyjaśnienie tego zjawiska można znaleźć w strukturze chemicznej żywicy, która jest dość złożona, obejmując grupy hydroksylowe pochodzące od żywicy epoksydowej i tych utworzonych podczas akrylowania. Z kolei te ostatnie mogą reagować losowo z pozostałymi grupami epoksydowymi żywicy epoksydowej, co prowadzi do usieciowania łańcuchów polimerowych [38]. Jeśli chodzi o czas reakcji, przeprowadzono i szczegółowo scharakteryzowano modelową syntezę EA, aby ustalić wpływ stopnia reakcji na strukturę chemiczną, konwersję substratu i wreszcie właściwości fizykochemiczne prepolimerów epoksy(met)akrylanowych. Próbkę pobierano co godzinę przez łącznie 5 godzin, a postęp reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii FT-IR oraz poprzez zawartość substancji nielotnych (NV), częściową liczbę kwasową (PAV) i równoważnik epoksydowy (EE). Każdy z nich można uznać za miarę postępu reakcji. W badaniach ustalono związek między czasem procesu a ilością przereagowanych grup epoksydowych, a także ilością przereagowanego MAA i wyrażono odpowiednio jako konwersję grupy epoksydowej (EGC) i konwersję kwasu metakrylowego (MAAC). Ogólnie rzecz biorąc, w miarę upływu czasu reakcji można zaobserwować wzrost zarówno MAAC, jak i EGC, co potwierdza wysoką wydajność reakcji zachodzących w tym układzie. Dokładna obserwacja PAV, MAAC i NV (pochodzących głównie z niereaktywnych części MAA) ujawnia, że reakcje estryfikacji przebiegają szybciej na początku, wykazując ponad 40% konwersję w ciągu początkowych 60 minut. Wraz z dalszym wzrostem czasu reakcji, szybkość reakcji nadal spada, dając tylko 5% konwersji MAA w fazie końcowej. Obserwowaną tendencję można wyjaśnić, biorąc pod uwagę to, że na początkowym etapie reakcji stężenie miejsc reaktywnych jest stosunkowo wysokie, w związku z tym prawdopodobieństwo reakcji między grupami kwasowymi i epoksydowymi jest wysokie, a dalsza redukcja miejsc reaktywnych utrudnia proces. Ponadto warto zauważyć, że lepkość żywicy znacznie wzrasta wraz z czasem reakcji, co również może mieć wpływ na szybkość reakcji w danym czasie. Oznacza to, że układy oparte na żywicy epoksydowej o wyższej lepkości (Epidian 5[®] (Ep5); o liczbie epoksydowej 0,48–0,51 mol/100 g i lepkości od 20 000 do 30 000 mPa·s w temp. 25 °C; Ciech-Sarżyna, Polska) i kwasie (met)akrylanowych z 50% konwersją grup epoksydowych charakteryzują się wyższą lepkością w porównaniu do analogicznych układów opartych na żywicy epoksydowej o niższej lepkości (Epidian 6[®] (Ep6); o liczbie epoksydowej 0,51–0,54 mol/100 g i lepkości od 10 000 do 15 000 mPa·s w temp. 25°C; Ciech-Sarżyna, Polska) i kwasie (met)akrylowym [H-M2]÷[H-M3]. Powyższe wyniki są niezwykle ważne, ponieważ mogą wskazać, jak dostosować reakcje, aby uzyskać EA o pożądanych cechach. W konsekwencji po 4 h prowadzenia reakcji otrzymano produkt żywiczny na bazie Ep5 i kwasu metakrylowego, który charakteryzował się lepkością na poziomie 120 Pa·s i posiadał około 90% substancji stałych (NV). Liczba kwasowa produktu (PAVs) wynosiła około 10 mgKOH/g, co wskazuje na konwersję kwasu akrylowego w ilości około 90 %. Z kolei EE wynosiło około 400 g/mol, więc stopień konwersji grup epoksydowych wynosił około 50%. Masa cząsteczkowa otrzymanych prepolimerów wynosiła 977 g/mol. [H-M3]. Z kolei produkt na bazie Ep6 i kwasu metakrylowego otrzymano po 4 h, który charakteryzował się lepkością na poziomie 70 Pa·s i ilością substancji stałych (NV) na

poziomie około 98%. Liczba kwasowa tego produktu (PAVs) wynosiła około 2,9 mgKOH/g, co wskazuje na konwersję kwasu akrylowego w ilości około 98%. Z kolei EE wynosiło 408 g/mol, więc stopień konwersji grup epoksydowych wynosiła około 50%. Masa cząsteczkowa otrzymanych prepolimerów wynosiła 977 g/mol. **[H-M2]**. Tożsamość otrzymanych produktów potwierdzono w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR oraz FT-IR **[H-M2]÷[H-M3]**. Ogólny wzór produktu reakcji addycji kwasu do żywicy epoksydowej (typu Epidian) przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Epoksy(met)akrylan będący produktem reakcji addycji kwasu do dianowej żywicy epoksydowej (typu Epidian) **[H-M3]**

Publikacje **[H-M5]** i **[H-M9]** oraz patent **[H-P4]** dotyczą syntezy EA na bazie cząsteczek o różnym szkielecie łańcucha węglowego, zawierających dwie terminalnie usytuowane grupy epoksydowe, w tym: (i) łańcuch z pierścieniami aromatycznymi, tj. małowcząsteczkowe żywice na bazie bisfenolu A - DGEBA (2,2'-[propan-2,2-diylobis(4,1-fenilenooksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, **[H-M9]**, (ii) łańcuch z grupą alicykliczną - CHDMDE (2,2'-[cykloheksan-1,4-diylobis(metylenooksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, **[H-M9]**, **[H-P4]**, (iii) alifatyczny, ale rozgałęziony łańcuch węglowy - NPDE (2,2'-[(2,2-dimetylopropan-1,3-diylo)bis(oksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, **[H-M9]**, oraz łańcuchy alifatyczne tj. (v) HDE (α -[(oksiran-2-yl)metoksy]- ω -[(oksiran-2-yl)metylo]poli[(1-metyloetan-1,2-diylo)oksy]) **[H-M5]**, (vi) PDODE (2,2'-[metylenobis(oksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**, oraz (vii) PTMODE (2,2'-[butan-1,4-diylobis(oksymetylen)]bis(oksiran)) **[H-M5]**. Struktury otrzymanych produktów przedstawiono na rysunku 7. Podstawowe właściwości produktów otrzymanych w wyniku addycji kwasu metakrylowego przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników można wywnioskować, że szybkość reakcji addycji różni się znacząco dla badanych układów. Otrzymane produkty różniły się konwersją kwasu, która mieści się w przedziale od 77% dla modyfikowanego PDODE do prawie 98% dla produktu na bazie HDE. Wynik ten można przypisać różnicom w architekturze łańcucha, reaktywności, lepkości, masie cząsteczkowej i ruchliwości cząsteczkowej zastosowanych eterów diglicydydowych. Wszystkie te czynniki mogą wpływać na proces i końcowy stopień konwersji MAA lub EG. Oczywiście na tym etapie nie można określić jednego czynnika, który determinuje szybkość reakcji. Przykładowo można zauważyć, że w tym samym czasie reakcji stopień konwersji MAA jest prawie tak samo wysoki dla obu układów DGEBA-MAA i HDE-MAA, które charakteryzują się najwyższą i najniższą lepkością wśród testowanych układów. Ponadto, szybkości reakcji nie można jednoznacznie powiązać z masą cząsteczkową, ponieważ wydaje się, że PTMODE o masie cząsteczkowej 780 g/mol reaguje szybciej z kwasem MAA w porównaniu do PDODE o masie cząsteczkowej 380 g/mol. Otrzymane produkty (oprócz modyfikowanego DGEBA) charakteryzują się stosunkowo niską lepkością 100–500 Pa·s, co pozwala na ich skuteczne stosowanie jako głównego składnika kompozycji lakierów utwardzanych promieniowaniem UV **[H-M5]**. Tożsamość otrzymanych produktów potwierdzono w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR oraz FT-IR **[H-M5]**, **[H-M9]**.



Rysunek 7. EA otrzymane w wyniku addycji kwasu metakrylowego do A. DGEBA [H-M5], [H-M9], B. CHDMDE [H-M5], [H-M9], [H-P4], C. NPDE [H-M5], [H-M9], D. HDE [H-M5], E. PODE [H-M5] oraz F. PTMODE [H-M5].

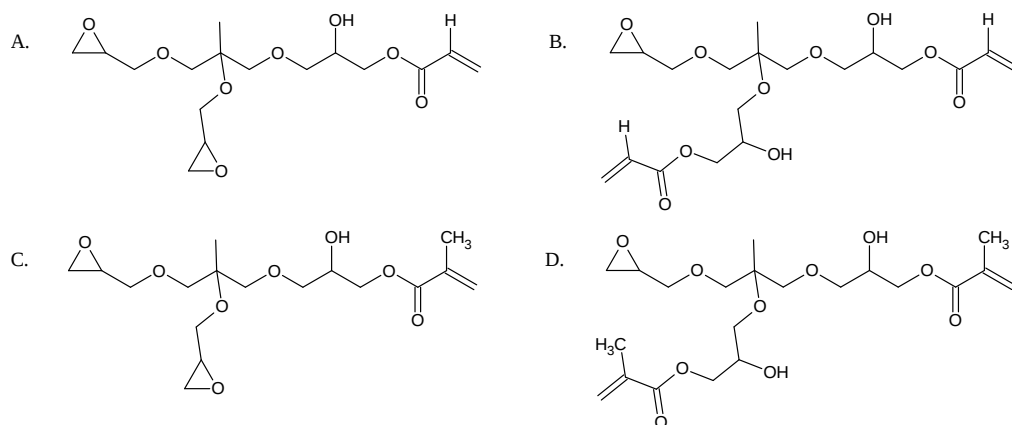
Tabela 1. Charakterystyka otrzymanych epoksy(met)akrylanów [H-M5]

Nazwa	NV (%)	PAV (mg KOH/g)	MAAC (%)	EE (g/mol)	EGC (%)	η (mPa·s)
DGEBA-MAA	98,53	10,2	93,5	313	59	21320
CHDMDE-MAA	95,11	26,1	88,1	251	37	487
NPDE-MAA	88,10	50,2	85,1	299	51	317
HDE-MAA	96,63	4,2	97,8	258	46	104
PODE-MAA	94,13	32,9	77,0	288	35	203
PTMODE-MAA	98,43	9,3	86,8	677	41	397

NV – zawartość części nielotnych (ang. non-volatile-matter content); *PAVs* – częściowa liczba kwasowa (ang. partial acid numbers); *MAAC* – konwersja kwasu (met)akrylowego (ang. methacrylic acid conversion); *EE* – równoważnik epoksydowy (ang. epoxy equivalent); *EGC* – konwersja grup epoksydowych (ang. epoxy group conversion); η - lepkość.

Z kolei w opublikowanej pracy [H-M1] i patencie [H-P1] przedstawiono serię nowych wielofunkcyjnych żywic epoksy(met)akrylowych na bazie alifatycznego eteru triglicydylowego trimetyloloetanu (TMETGE) o niskiej lepkości i kwasu akrylowego (AA) lub kwasu metakrylowego (MMA). Dzięki przeprowadzonej modyfikacji otrzymane prepolimery

mają zarówno wiązania nienasycone grup (met)akrylanowych, jak i pierścienie oksiranowe grup epoksydowych w stosunku 1:2 lub 2:1 (rys. 8). Otrzymane wyniki wskazują, że w badanym przypadku addycja kwasu do epoksydu zachodzi w obecności katalizatora (trifenylfosfiny) w temperaturze 90°C, podczas gdy wymagany stopień konwersji można osiągnąć po prostu zmieniając zarówno stosunek reagentów, jak i czas reakcji. Strukturę syntetyzowanych kopolimerów potwierdzono poprzez analizę spektroskopową (FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) i zbadano pod kątem zawartości substancji nielotnych (NV), liczby kwasowej (PAV), a także wartości równoważnika epoksydowego (EE), a charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.



Rysunek 8. EA otrzymane w wyniku reakcji addycji kwasu (met)akrylowego do TMETGE (A. TMETGE+1AA, B. TMETGE+2AA, C. TMETGE+1MAA, D. TMETGE+2MAA)

Tabela 2. Charakterystyka właściwości EA otrzymanych w wyniku addycji kwasu (met)akrylanowego do TMETGE

Nazwa	NV (%)	PAV (mg KOH/g)	MAAC (%)	EE (g/mol)	EGC (%)	η (mPa·s)
TMETGE+1AA	98,65	2,2	97,9	233	29,3	1189
TMETGE+2AA	98,22	15,6	88,1	404	59,2	4081
TMETGE+1MAA	98,56	5,3	95,3	277	29,6	1344
TMETGE+2MAA	97,51	19,9	90,2	521	57,0	4291

NV – zawartość części nielotnych (ang. non-volatile-matter content); PAVs – częściowa liczba kwasowa (ang. partial acid numbers); MAAC – konwersja kwasu (met)akrylowego (ang. methacrylic acid conversion); EE – równoważnik epoksydowy (ang. epoxy equivalent); EGC – konwersja grup epoksydowych (ang. epoxy group conversion); η – lepkość.

Badanie procesu utwardzania powłok epoksy(met)akrylanowych

Ze względu na obecność dwóch różnych polimeryzujących grup funkcyjnych terminalnie położonych w strukturze otrzymanych EA, badania procesu utwardzania powłok prowadzono dualnie tj. według: i) polimeryzacji kationowej i rodnikowej oraz ii) polimeryzacji fotoinicjowanej i inicjowanej termicznie. Kinetyka przebiegu polimeryzacji jest przydatna w zrozumieniu szybkości i czasu trwania procesu utwardzania celem uzyskania powłok o pożądanych właściwościach. Wiadomo, że (met)akrylany nie polimeryzują za pomocą mechanizmu polimeryzacji kationowej, podczas gdy epoksydy nie polimeryzują wg procesu wolnorodnikowego. EA z fotoinicjatorem kationowym poddane ekspozycji na promieniowanie UV tworzą łańcuchy polimerowe typu polieterowego z wolnymi grupami (meta)akrylowymi, a z rodnikowymi tworzą sieć o szkieletie polimetakrylanowym z wolnymi grupami

epoksydowymi [22]. Badania fotopolimeryzacji kationowej i rodnikowej żywic EA prowadzono z zastosowaniem: i) handlowo dostępnych żywic epoksydowych (typu Epidian) [H-M2], [H-M4], [H-M9], ii) małowartościowych dianowych żywic epoksydowych o różnej architekturze szkieletu węglowego [H-M5], [H-M9], oraz iii) zmiany stosunku grup epoksydowych do (met)akrylanowych w obrębie jednej cząsteczki EA otrzymanego w wyniku addycji kwasu akrylowego lub metakrylowego do eteru triglicydyłowego trimetylolektanu [H-M1], [H-P1]. Z kolei porównanie przebiegu polimeryzacji fotoinicjowanej i inicjowanej termicznie przedstawiono na podstawie i) handlowo dostępnych żywic epoksydowych (typu Epidian), ii) DGEBA, iii) CHDMDE, oraz iv) NPDE [H-M9].

W opublikowanych pracach [H-M2] i [H-M4] przedstawiono badania dotyczące EA na bazie handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian) i kwasu (met)akrylanowego w stosunku molowym grup epoksydowych do kwasowych równym 2:1. Badanie procesu kationowego i rodnikowego prowadzono z użyciem otrzymanego EA w połączeniu z jednoczesnym zastosowaniem fotoinicjatora kationowego (opartego na kationie diarylojodowionym, 4% wag.) i rodnikowego (w postaci tlenku acylofosfiny, 4% wag.). Wiadomo, że na proces fotopolimeryzacji wpływa ruchliwość łańcuchów polimerowych i zdolność dyfuzyjna centrów aktywnych, co w konsekwencji powoduje różnice szybkości procesu i konwersji fotopolimeryzujących grup. Polimeryzacja z otwarciem grup epoksydowych przebiegała zdecydowanie wolniej w porównaniu do polimeryzacji z udziałem grup (met)akrylanowych ($R_{\text{pkat}} = 0,7 \text{ s}^{-1}$, a $R_{\text{prod}} = 40 \text{ s}^{-1}$), osiągając jedynie około 30% konwersji grup epoksydowych i około 50% w procesie rodnikowym w tym samym czasie naświetlania UV.

W kolejnej części prowadzono badania pod kątem określenia wpływu struktury łańcucha węglowego oligomeru EA na proces utwardzania powłok z wykorzystaniem promieniowania UV prowadzony wg polimeryzacji kationowej i rodnikowej [H-M5], [H-M9] i [H-P4]. Zróżnicowanie szkieletu węglowego dotyczyło w szczególności obecności: (i) grup aromatycznych, pochodzących z włączenia struktury małowartościowych żywic na bazie bisfenolu A (DGEBA) [H-M5], [H-M9], (ii) grupy alicyklicznej obecnej w strukturze CHDMDE [H-M5], [H-M9], [H-P4], (iii) rozgałęzionego łańcucha alifatycznego w NPDE [H-M5], [H-M9], oraz liniowe łańcuchy alifatyczne obecne w (v) HDE [H-M5], (vi) PDODE [H-M5], oraz (vii) PTMODE [H-M5]. Kinetykę procesu badano z użyciem foto-DSC, uwzględniając m. in. entalpię procesu, stopień konwersji (p) grup epoksydowych lub metakrylanowych oraz szybkość polimeryzacji (R_p) według mechanizmu kationowego lub rodnikowego układów EA zawierających różne fotoinicjatory (kationowy lub rodnikowy; typ i stężenie j.w.). Przebieg procesu fotopolimeryzacji kationowej wymienionych układów EA jest dość zróżnicowany. Cząsteczki o krótszych łańcuchach i tych zawierających bloki aromatyczne, cykloalifatyczne lub alifatyczne, ale rozgałęzione strukturalnie, tj. DGEBA, CHDMDE i NPDE, polimeryzują w tym przypadku znacznie szybciej i o ostrym przebiegu reakcji. Natomiast proces fotopolimeryzacji EA o strukturze liniowej, tj. na bazie HDE, PDODE i PTMODE, jest łagodny. W konsekwencji najszybciej polimeryzują EA na bazie DGEBA, CHDMDE i NPDE z szybkością polimeryzacji odpowiednio 33, 32 i 19 s^{-1} . W pełni alifatyczne i liniowe EA, tj. HDE, PDODE i PTMODE mają dłuższe łańcuchy węglowe, które prawdopodobnie powodują obecność zawady przestrzennej i prowadzą do dalekiego sąsiedztwa grup biorących udział w reakcji. Najwyższą konwersję grup epoksydowych uzyskano w następującej kolejności CHDMDE-MAA (49%) > DGEBA-MAA (25%) > NPDE-MAA (18%) > HDE-MAA (6%) > PDODE-MAA (4%) > PTMODE-MAA (3%) [H-M5]. Podobnie jak w przypadku pierwszej części badań, tak również w tej części wykazano, że polimeryzacja wg mechanizmu rodnikowego będzie zdecydowanie szybciej w porównaniu do polimeryzacji wg mechanizmu kationowego i z uzyskaniem wyższej konwersji grup fotopolimeryzujących. Ponadto,

szybkość polimeryzacji rodnikowej i zdolność do tworzenia szkieletu polimetakrylanowego jest procesem znacznie bardziej egzotermicznym. W tym przypadku najszybciej polimeryzowały EA z rozgałęzionym łańcuchem węglowym (tj. na bazie NPDE), EA z pierścieniem cyklicznym w strukturze (tj. na bazie CHDMDE), a także EA zawierający pierścienie aromatyczne (tj. na bazie DGEBA) i osiągały przy tym najwyższą konwersję wiązań fotopolimeryzujących niż w procesie kationowym w tym samym czasie ekspozycji na promieniowanie UV. NPDE-MAA uzyskał najwyższą konwersję wiązań nienasyconych, sięgającą prawie 80%, natomiast ten sam EA w wyniku polimeryzacji kationowej, uzyskał konwersję grup epoksydowych na poziomie około 20%. Ten sam EA polimeryzował z szybkością 118 s^{-1} w procesie rodnikowym i tylko 19 s^{-1} w procesie kationowym [H-M5].

Następna część badań procesu fotoutwardzania dualnego tj. z zastosowaniem polimeryzacji kationowej i rodnikowej przeprowadzono z użyciem żywic EA otrzymanych w wyniku addycji kwasu do alifatycznego eteru triglicydydowego trimetyloloetanu (TMETGE). Otrzymana seria EA zawierała w strukturze cząsteczek 3 fotoreaktywne grupy na końcach łańcuchów węglowych, w tym co najmniej jedną epoksydową i co najmniej jedną (met)akrylanową (w stosunku 1:2 lub 2:1) [H-M1], [H-P1]. Jako układ referencyjny do badania przebiegu procesu polimeryzacji kationowej przyjęto żywicę TMETGE, zawierającą trzy grupy epoksydowe w cząsteczce. Zgodnie z oczekiwaniami, polimeryzacja kompozycji składającej się z TMETGE i fotoinicjatora kationowego przebiegała najszybciej wśród badanych układów w tej serii i do uzyskania 35% konwersji grup epoksydowych, a następnie przeszła w powolną propagację z odpowiednio niską szybkością polimeryzacji. Jak przewidywano, wraz ze zmniejszeniem ilości grup epoksydowych kosztem przyłączenia grup (met)akrylanowych przebieg polimeryzacji (kompozycji na bazie odpowiedniej żywicy i fotoinicjatora kationowego) był znacznie łagodniejszy. Tego typu układy miały wyższą lepkość jak układ wyjściowy TMETGE, co również mogło wpłynąć na zmniejszenie reaktywności procesu utwardzania. Jak w poprzednich etapach badań, porównanie polimeryzacji kationowej i rodnikowej poszczególnych układów jednoznacznie wskazuje przewagę tej drugiej pod kątem szybkości polimeryzacji i stopnia konwersji fotoreaktywnych grup. Można zauważyć, że szybkość fotopolimeryzacji wg mechanizmu kationowego wszystkich EA w tej serii wzrasta do 5 min trwania procesu, podczas gdy szybkość fotopolimeryzacji rodnikowej gwałtownie wzrasta w ciągu pierwszych 2 min, a następnie zwalnia. Co ciekawe, wykazano również, że akrylany polimeryzują szybciej niż metakrylany. Obecność dodatkowej grupy metylowej przy wiązaniu nienasyconym może powodować pewną przeszkodę przestrzenną i spowalniać reakcję. W konsekwencji akrylany mają wyższą szybkość fotopolimeryzacji w porównaniu do metakrylanów, a konwersja nienasyconych wiązań podwójnych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości aktywnych nienasyconych wiązań podwójnych [H-M1].

Ostatnia część badań w serii to porównania sposobu utwardzania powłok z uwzględnieniem różnych mechanizmów dotyczy określenia wpływu typu fotoinicjatora na proces [H-M2]. Badania prowadzono z wykorzystaniem EA na bazie handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian) i kwasu (met)akrylowego w stosunku molowym grup epoksydowych do kwasowych równym 2:1. W procesie kationowym stosowano fotoinicjatory oparte na kationach di- i triarylojodonionych oraz triarylosulfoniowych o różnej architekturze cząsteczkowej (3% wag.). Z kolei w procesie rodnikowym stosowano hydroksyketony, tlenki acylofosfiny i ich mieszaniny (3% wag.). Skuteczność fotoinicjatora uzależniona jest od dopasowania widma absorpcyjnego z widmem emisyjnym źródła promieniowania elektromagnetycznego oraz od stężenia fotoinicjatora w układzie. Wykazano, że w badanym układzie najszybciej polimeryzującym układem wg mechanizmu kationowego są układy z fotoinicjatorem opartym na kationach arylojodonionych, uzyskując przy tym również

najwyższą konwersję grup epoksydowych. Z kolei największą skuteczność inicjacji procesu rodnikowego wykazywały tlenki acylofosfiny **[H-M2]**. Badaniom poddano również epoksyakrylany dostępne handlowo, w szczególności otrzymane na bazie biokomponentów, tj. akrylowanego epoksydowanego oleju sojowego (AESO). Formulacje na bazie tego typu oligomeru badano wyłącznie w procesie rodnikowym, ponieważ w strukturze obecne są jedynie grupy akrylanowe, które polimeryzują z uzyskaniem wysokiej konwersji wiązań nienasyconych, jednak wolniej jak w przypadku syntezowanych EA ($R_{pAESO} = 0,8 \text{ s}^{-1}$; $p_{AESO} = 52 \%$) **[H-M3]**.

W powyżej przedstawionych badaniach porównano proces dualnego utwardzania w wyniku fotopolimeryzacji wg mechanizmu kationowego i rodnikowego, natomiast w tej części skupiono się na przedstawieniu wyników dotyczących wpływu sposobu inicjacji procesu utwardzania powłok EA, tj. polimeryzacji fotoinicjowanej i inicjowanej termicznie. W tej serii badano osiem EA, które otrzymano w wyniku addycji kwasu akrylowego lub metakrylowego do następujących dianowych żywic epoksydowych: i) handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian; E); ii) DGEBA, iii) CHDMDE, oraz iv) NPDE **[H-M9]**. Połączenie dwóch sposobów inicjowania procesu polimeryzacji ma duże znaczenie praktyczne. Jest to szczególnie istotne podczas utwardzania powłok na powierzchniach trójwymiarowych, gdzie występują tzw. „miejsca cienia” i utrudniony dostęp promieniowania UV, co w konsekwencji powoduje problem z niedostatecznym utwardzaniem powłok. Przedstawione badania rzucają światło na uzyskanie optymalnych kombinacji i formulacji, które mogą prowadzić do otrzymywania powłok o lepszych właściwościach użytkowych i do różnych zastosowań, jak np. powłoki na elementy samochodów, mebli itp., gdzie występuje duża ilość tzw. „miejsc cienia”. Badania prowadzono w procesie jedno i dwuetapowym, w którym łączono różne metody utwardzania. Proces jednoetapowy polegał na fotoinicjowanym procesie polimeryzacji układu EA z fotoinicjatorem kationowym (opartego na kationie diarylojodowionym, 4% wag.; UV(C)) lub rodnikowym (w postaci tlenku acylofosfiny, 4% wag.; UV(R)) oraz inicjacji termicznej formulacji EA z inicjatorem termicznym (T(C)) (trietylenotetraaminą lub nadtlentki). Z kolei proces dwuetapowy polegał w pierwszym etapie na fotopolimeryzacji kationowej lub rodnikowej, a następnie polimeryzacji inicjowanej termicznie (UV(C)-T(C) lub UV(R)-T(C)). Jak wykazano w poprzednich badaniach, fotopolimeryzacja według dwóch różnych mechanizmów pozwala rozróżnić EA pod względem tworzenia sieci polieterowych lub poliestrowych, co znajduje odzwierciedlenie w szybkości utwardzania, konwersji grup funkcyjnych oraz właściwości utwardzonych powłok. Utworzenie sieci polimerowych na bazie otrzymanych EA w procesach dualnych są w dużym stopniu uzależnione od struktury i sztywności łańcucha polimerowego oraz interakcji i czynników strukturalnych grup funkcyjnych. Zaobserwowano, że sposób utwardzania wpływa również na temperaturę zeszklenia (T_g). Wyraźnie widać, że w wyniku jednoetapowego procesu fotopolimeryzacji z wykorzystaniem fotoinicjatora rodnikowego temperatura zeszklenia była zdecydowanie niższa, niż ma to miejsce w przypadku metod łączonych lub jednoetapowego procesu kationowego. Było to prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się różnych sieci polimerowych, tj. sieci poliestrowej lub polieterowej, stopniem ich usieciowania lub uporządkowania łańcuchów polimerowych. Temperatura zeszklenia powłok EA na bazie handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (w procesie kationowym: $T_g = 58^\circ\text{C}$ w procesie rodnikowym: $T_g = 37^\circ\text{C}$) i małowiskotowej żywicy na bazie bisfenolu A (w procesie kationowym: $T_g = 53^\circ\text{C}$ w procesie rodnikowym: $T_g = 39^\circ\text{C}$) charakteryzujących się mniejszą ruchliwością segmentową była odpowiednio wyższa w porównaniu do struktur liniowych (zakres T_g w procesie kationowym wynosi $11\text{--}42^\circ\text{C}$, a rodnikowym wynosi $2\text{--}30^\circ\text{C}$) oraz dla metakrylanów w porównaniu a akrylanami w procesie rodnikowym, ze względu na zmniejszenie ruchliwości łańcuchów spowodowanych obecnością dodatkowej grupy

metylowej przy wiązaniu podwójnym. Procesy łączone pozwalające na utwardzanie powłok w pierwszym etapie poprzez inicjację poprzez wykorzystanie promieniowania UV zarówno grup epoksydowych jak i (met)akrylanowych oraz w drugim etapie wykorzystania inicjacji termicznej prowadzą do uzyskania najwyższej temperatury zeszklenia, przy czym nie zauważa się istotnych różnic między procesem kationowym i rodnikowym w zakresie poszczególnych EA [H-M9].

Właściwości utwardzonych powłok epoksy(met)akrylanowych

W tej części wyników prac badawczych przedstawiono charakterystykę właściwości utwardzonych powłok epoksy(met)akrylanowych zawierających terminalnie usytuowane grupy funkcyjne podatne na proces dualnego utwardzania.

W opublikowanych pracach [H-M2], [H-M4] i [H-P9] przedstawiono badanie nowych EA na bazie komercyjnie dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian) i kwasu (met)akrylanowego w stosunku molowym grup epoksydowych do kwasowych równym 2:1. Uzyskane powłoki scharakteryzowano pod kątem wpływu metody utwardzania (tj. wg polimeryzacji kationowej lub rodnikowej) oraz stosowania różnych fotoinicjatorów. Twardość powłok zmieniała się w zależności od czasu procesu. Fotopolimeryzacja z otwarciem pierścienia epoksydowego prowadziła do uzyskania podobnej twardości powłok jak w wyniku fotopolimeryzacji z wykorzystaniem grup (met)akrylanowych, ale w dłuższym czasie. Otrzymanie powłok o wysokiej twardości w procesie kationowym następuje w czasie 90 s, podczas gdy w przypadku procesu rodnikowego podobną twardość uzyskano po 15 s ekspozycji na promieniowanie UV, czyli w sześciokrotnie krótszym czasie. Niemniej jednak obie metody pozwalają na uzyskanie utwardzonych powłok o zadowalających właściwościach i mogą być praktyczne w zastosowaniu przemysłowym [H-M3]. Ponadto, podobnie jak w przypadku procesu utwardzania, tak również w przypadku właściwości utwardzonych powłok można je kontrolować np. poprzez zmianę fotoinicjatora [H-M3]. Z kolei, suchość powierzchniową powłok utwardzanych w procesie kationowym uzyskuje się w czasie 90 sekund, natomiast w procesie rodnikowym w czasie 10-krotnie krótszym [H-M3]. Inaczej jest w przypadku badanego epoksy(met)akrylanu pozyskanego komercyjnie, który zawiera jedynie grupy akrylanowe. W tym przypadku nie uzyskano suchości powierzchniowej, co spowodowane jest występowaniem inhibicji tlenowej, a utwardzone powłoki charakteryzowały niższą twardością, połyskiem i wyższym indeksem zażółcenia (tab. 3) [H-M2], [H-M4] i [H-P9].

Tabela 3. Charakterystyka właściwości utwardzonych powłok na bazie otrzymanych epoksy(met)akrylanów (EA) oraz epoksy(met)akrylanu pozyskanego komercyjnie (EAk) [H-M2], [H-M4] i [H-P9]

Nazwa	Proces ¹⁾	Czas suchości powierzchniowej ²⁾ (s)	Czas utwardzania ³⁾ (s)	Twardość ⁴⁾	Połysk ⁵⁾ (GU)	Zażółcenie ⁶⁾
EA	C	60	30	139±1	3±2	3,19±0,2
			60	268±2	100±2	3,48±0,2
			90	296±2	157±2	3,71±0,3
	R	9	3	140±1	71±2	3,18±0,2
			9	175±2	110±2	3,99±0,2
			15	299±2	134±2	4,21±0,3
EAk	R	-	120	49±1	122±2	5,00±0,2

1) utwardzanie formulacji zawierających EA i 4 % wag. fotoinicjatora kationowego (C) lub rodnikowego (R); 2) ISO 9117; 3) czas utwardzania pod lampą rtęciową UV, 280-400 nm, 200 mW/cm², po którym wykonano twardość, połysk i zażółcenie; 4) ISO 1522; 5) ASTM D523; 6) ASTM E313.

Publikacje [H-M5] i [H-M9] oraz patent [H-P4] dotyczą syntezy EA na bazie cząsteczek o różnym szkielecie łańcucha węglowego. Wyniki badania wpływu zmiany architektury cząsteczkowej otrzymanych EA i kinetyki fotopolimeryzacji na właściwości utwardzonych powłok przedstawiono w tabeli 4, uwzględniając przy tym mechanizm fotopolimeryzacji (C – kationowy, R – rodnikowy). Pomimo dużych różnic w parametrach kinetycznych utwardzania tej serii EA, w tym szybkości i konwersji, to uzyskanie suchości powierzchniowej następuje w większości przypadków w czasie 90 s. Można jednak wyróżnić powłokę DGEBA-MAA, której czas suchości powierzchniowej wynosi 15 i 9 s, odpowiednio dla procesu kationowego i rodnikowego, jak również powłokę CHDMDE-MAA, która osiąga czas suchości powierzchniowej po 21 s dla procesu rodnikowego. Przebieg procesu rodnikowego był znacznie szybszy jak proces kationowy. Niezależnie od mechanizmu utwardzania, powłoki EA otrzymane na bazie DGEBA i CHDMDE charakteryzowały się również największą twardością, co może wynikać z charakterystycznej budowy sztywnej sieci polimerowej zawierającej pierścienie aromatyczne lub alicykliczne. Wszystkie otrzymane powłoki charakteryzowały się dobrą adhezją, wysokim połyskiem i podobnym indeksem zażółcenia, który odpowiednio jest wyższy w przypadku procesu kationowego.

Tabela 4. Charakterystyka właściwości powłok EA o różnej architekturze cząsteczkowej utwardzonych w procesie fotopolimeryzacji kationowej (C) i rodnikowej (R) [H-M5], [H-M9], [H-P4]

Nazwa	Proces ¹⁾	Czas suchości powierzchniowej ²⁾ (s)	Twardość ³⁾	Adhezja ⁴⁾ (s)	Połysk ⁵⁾ (GU)	Zażółcenie ⁶⁾
DGEBA-MAA	C	15	143±2	2,5	165±3	4,2±0,2
	R	9	161±3	2	160±3	4,2±0,2
CHDMDE-MAA	C	90	108±2	1	148±2	7,3±0,3
	R	21	120±2	1	154±2	6,9±0,3
NPDE-MAA	C	90	66±2	2	180±3	3,9±0,2
	R	90	67±2	2,5	64±2	3,0±0,2
HDE-MAA	C	90	54±1	1	134±2	8,3±0,3
	R	90	63±1	2,5	130±3	7,3±0,2
PDODE-MAA	C	90	32±1	1	150±2	5,1±0,3
	R	90	52±1	2,5	52±2	3,4±0,2
PTMODE-MAA	C	90	30±1	3,5	150±3	7,3±0,3
	R	-	-	-	-	-

1) utwardzanie formulacji zawierających EA i 4 % wag. fotoinicjatora kationowego (C) lub rodnikowego (R); 2) ISO 9117, utwardzanie pod lampą rtęciową UV, 280-400 nm, 200 mW/cm²; 3) ISO 1522; 4) ISO 2409; 5) ASTM D523; 6) ASTM E313.

W publikacji [H-M1] i patencie [H-P1] przedstawiono serię nowych wielofunkcyjnych żywic epoksy(meta)akrylowych na bazie alifatycznego eteru triglicydyłowego trimetyloloetanu (TMETGE) o niskiej lepkości i kwasu akrylowego (AA) lub kwasu metakrylowego (MMA). Dzięki przeprowadzonej modyfikacji otrzymane prepolimery mają zarówno grupy (met)akrylanowe, jak i grupy epoksydowe w stosunku 1:2 lub 2:1 (tab. 5). Zgodnie z oczekiwaniami, czas uzyskania suchości powierzchniowej jest najkrótszy dla procesu kationowego wyjściowego EA, tj. z największą ilością grup epoksydowych (TMETGE), a dla procesu rodnikowego żywic zawierających największą zawartość grup (met)akrylanowych, co oczywiście jest również związane z kinetyką fotopolimeryzacji tych układów opisaną wcześniej. Twardość powłok zmniejszała się wraz ze spadkiem zawartości grup epoksydowych w przypadku procesu kationowego. Z kolei w przypadku procesu rodnikowego nie zauważono istotnych zależności między ilością grup (met)akrylanowych

w cząsteczce a twardością powłok EA. Adhezja powłok utwardzanych w procesie kationowym była wyższa w porównaniu z procesem rodnikowym i nieznacznie wyższa dla epoksyakrylanów w porównaniu z epoksymetakrylanami. Wszystkie uzyskane powłoki EA miały wysoki połysk, a powłoki akrylanowe miały wyższy indeks załócenia w porównaniu z powłokami metakrylanowymi.

Tabela 5. Charakterystyka właściwości powłok EA na bazie TMETGE i kwasu (met)akrylowego utwardzonych w procesie fotopolimeryzacji kationowej (C) i rodnikowej (R) [H-M1], [H-P1]

Nazwa	Proces ¹⁾	Czas suchości powierzchniowej ²⁾ (s)	Twardość ³⁾	Adhezja ⁴⁾ (s)	Połysk ⁵⁾ (GU)	Założenie ⁶⁾
TMETGE	C	11	74±2	0	154±3	4,3±0,2
	R	-	-	-	-	-
TMETGE +1AA	C	12	50±2	0	169±3	11,5±0,3
	R	15	41±1	1,5	140±2	10,1±0,3
TMETGE +2AA	C	16	35±1	0,5	153±3	10,6±0,3
	R	13	23±1	1	120±2	7,1±0,2
TMETGE +1MAA	C	12	132±3	0	159±2	3,6±0,2
	R	10	27±2	1,5	123±2	3,5±0,2
TMETGE +2MAA	C	22	115±2	0,5	145±2	3,9±0,2
	R	10	14±1	3	119±2	2,8±0,2

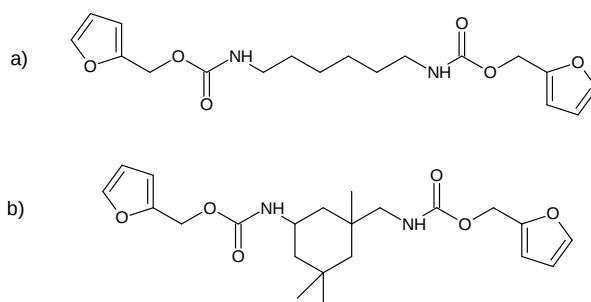
1) utwardzanie formuł zawierających EA i 4 % wag. fotoinicjatora kationowego (C) lub rodnikowego (R); 2) ISO 9117, utwardzanie pod lampą rtęciową UV, 280-400 nm, 200 mW/cm²; 3) ISO 1522; 4) ISO 2409; 5) ASTM D523; 6) ASTM E313.

Ostatnia część badań właściwości utwardzonych powłok dotyczy porównania procesu dualnego, tj. fotoinicjowanego i inicjowanego termicznie [H-M9]. W związku z tym, że proces kationowy biegnie nawet po wyłączeniu promieniowania, to w przypadku powłok EA otrzymanych w tym procesie nie zaobserwowano istotnych różnic twardości poszczególnych powłok. Z kolei proces rodnikowy wspomagany procesem termicznym prowadzi do zwiększenia twardości powłok EA. W tej części wykazano istotny wpływ metody utwardzania oraz struktury EA na jakość utwardzonych powłok i możliwości otrzymania szerokiego spektrum właściwości, które warunkują dalsze zastosowanie powłok EA.

Nowe monomery (met)akrylanowe z wbudowanym adduktem DA do powłok EA

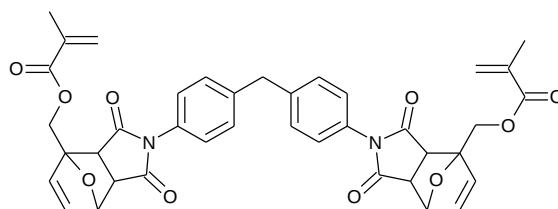
Nowe monomery (met)akrylanowe zostały opracowane na potrzeby wbudowania adduktu Dielsa-Aldera w sieć polimerową w szybki sposób na drodze polimeryzacji rodnikowej. Wbudowanie adduktu DA w strukturę oligomerów uretano(met)akrylanowych jest procesem wieloetapowym i kosztownym, w związku z czym związki monomerowe włączane w strukturę sieci polimerowej na etapie utwardzania powłok przy pomocy promieniowania UV stanowią interesującą alternatywę. Tego typu monomery mogą stanowić składnik fotoutwardzalnych formuł powłokowych, tj. z udziałem przede wszystkim komercyjnych oraz nowych i opisanych powyżej epoksy(met)akrylanów, jak również uretano(met)akrylanów i innych oligomerowych struktur (met)akrylanowych celem otrzymania powłok zdolnych do samonaprawy. Synteza i badania nowych monomerów zawierających w strukturze addukty Dielsa-Aldera również stanowiły podstawę prac badawczych realizowanych w ramach mojego projektu LIDER [D-2]÷[D-3].

Korzystanie z możliwości samonaprawy powłok w wyniku termoodwracalnej reakcji Dielsa-Aldera jest możliwe po włączeniu adduktu do sieci polimerowej. Powstanie adduktu DA polega na skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkenu do sprzężonego dienu. W ramach prac badawczych w moim projekcie otrzymano i) sprzężone dieny, które wykorzystywano w formulacjach zawierających dienofile w postaci oligomerów i monomerów metakrylanowych, w tym m. in. z epoksy(met)akrylanami oraz ii) monomery (met)akrylanowe zawierające w swojej strukturze addukty DA i w takiej postaci dodawane do fotoreaktywnych formulacji (met)akrylanowych. Difunkcyjne sprzężone dieny stosowane w formulacjach otrzymywano w reakcji diizocyjanianu izoforonu lub diizocyjanianu heksametylenu z alkoholem furfurylowym w obecności katalizatora (dilaurynianu dibutylocyny). Strukturę otrzymanych produktów reakcji otrzymanych w postaci białego ciała stałego (produkt reakcji diizocyjanianu heksametylenu i alkoholu furfurylowego) oraz żółtawej lepkiej cieczy (produkt reakcji diizocyjanianu izoforonu i alkoholu furfurylowego) przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Difunkcyjne dieny; a) produkt na bazie diizocyjanianu heksametylenu oraz b) produkt na bazie diizocyjanianu izoforonu

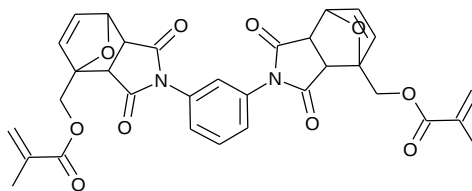
Nowe monomery (met)akrylanowe do formulacji samonaprawialnych powłok zawierają podwójną strukturę adduktów Dielsa-Aldera i takiej postaci dodawane były do fotoreaktywnych formulacji. Monomery te otrzymywano w postaci ((metylenobis(4,1-fenylenu))bis(1,3-dioekso-1,2,3,3a,7,7a-heksahydro-4H-4,7-epoksyizindolo-2,4-diylo))bis(metyleno)bis(2-metakrylanu) (rys. 10), przy czym addukt DA wytwarzany jest w reakcji pomiędzy dienofilem 1,1'-(metylenobis(2-etylo-4,1-fenylenu))bis-1H-piolo-2,5-dionu i dienem w postaci metakrylanu furfurylu [**D-2**].



Rysunek 10. ((metylenobis(4,1-fenylenu))bis(1,3-dioekso-1,2,3,3a,7,7a-heksahydro-4H-4,7-epoksyizindolo-2,4-diylo))bis(metyleno)bis(2-metakrylanu) [**D-2**]

Kolejnym składnikiem monomerowym zawierającym w strukturze addukt DA jest difunkcyjny monomer akrylanowy z wbudowaną w cząsteczkę podwójną strukturą adduktu Dielsa-Aldera w postaci (1,3-fenylenobis(1,3-dioekso-1,2,3,3a,7,7a-heksahydro-4H-4,7-epoksyizindolo-2,4-diylo))bis(metyleno)bis(2-metakrylanu) (rys. 11), przy czym addukt ten

otrzymywany jest w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy dienofilem w postaci N,N'-(1,3-fenyleno)dimalimidu, a dienem w postaci metakrylanu furfurylu **[D-3]**.



Rysunek 11. (1,3-fenylenobis(1,3-diokso-1,2,3,3a,7,7a-heksahydro-4H-4,7-epoksyizindolo-2,4-diylo))bis(metyleno)bis(2-metakrylan) **[D-3]**

Nowe fotoinicjatory

Nowe fotoinicjatory do polimeryzacji rodnikowej akrylanów i kationowej grup epoksydowych również były jednym z celów badań realizowanych w ramach mojego projektu. Prace rozpoczęto od syntezy fotoinicjatora rodnikowego, potwierdzenia jego struktury i badania właściwości, a następnie fotoinicjatora kationowego. Wyniki były przedmiotem opublikowanej pracy **[H-M8]** oraz patentów **[H-P2]**÷**[H-P3]**.

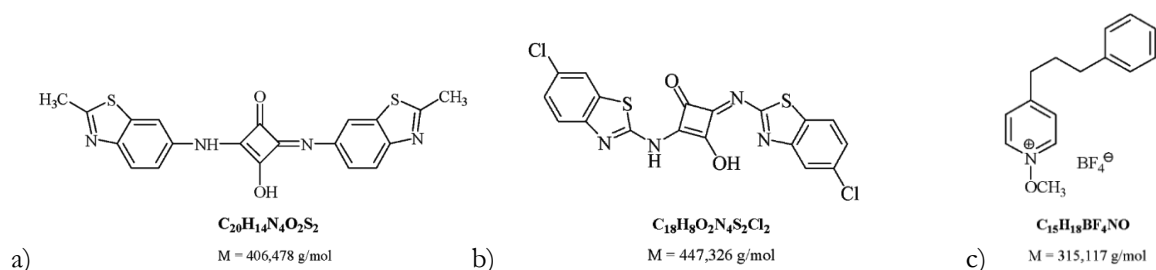
Nowe fotoinicjatory rodnikowe

Synteza obejmowała otrzymanie dwuskładnikowego układu fotoinicjującego zawierający sensybilizator jako absorber promieniowania oraz koinicjator jako źródło rodników (rys. 12).

Synteza sensybilizatora polegała na reakcji kondensacji kwasu kwadratowego z pochodnymi 2-metylobenzotiazolu zawierającymi różne podstawniki w pozycji 5- lub 6-pierścienia fenyłowego. W wyniku przeprowadzonych prac badawczych zaprojektowano metodę otrzymywania 4 sensybilizatorów, z czego do dalszych badań wybrano dwa charakteryzujące się najlepszą rozpuszczalnością w monomerach (met)akrylanowych lub rozpuszczalnikach organicznych jak również wysoką efektywnością inicjacji fotopolimeryzacji rodnikowej. Wybrane sensybilizatory są pochodnymi kwasu kwadratowego i otrzymywane na drodze reakcji 3,4-dihydroksycyklobut-3-en-1,2-dionu (kwasu kwadratowego) z: (i) 6-amino-2-metylobenzotiazolu (SQN2-2); oraz (ii) 2-amino-6-chlorobenzotiazolu (SQN3). W ramach etapu opracowano metodę syntezy oraz wydzielania i oczyszczania produktu w postaci sensybilizatorów SQN2-2 oraz SQN3. Nowe sensybilizatory scharakteryzowano pod względem temperatury topnienia (T_{top} SQN2-2 = 342-366°C; T_{top} SQN3 = 235-265°C) oraz potwierdzono ich strukturę chemiczną w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR i FT-IR. Dokonano również analizy jakościowej przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej TLC i wykonano badanie rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach. Wykonano również badania właściwości spektroskopowych, m. in. widm absorpcyjnych i emisyjnych w różnych rozpuszczalnikach, badania stabilności fotochemicznej i parametrów termodynamicznych. Badania spektroskopowe wykazały, że sensybilizator SQN2-2 absorbuje promieniowanie z zakresu 300-500 nm, a maksimum absorpcji tego związku przypada na ok. 420 nm, natomiast sensybilizator SQN3 absorbuje promieniowanie z zakresu 300-450 nm, a maksimum absorpcji tego związku przypada na ok. 350 nm. Widma fluorescencji obu barwników są dość szerokie, z maksimum zlokalizowanym przy ok. 499 nm dla barwnika SQN2-2 i ok. 520 nm dla SQN3. Wydajność kwantowa sensybilizatora SQN2-2 mieści się w zakresie od 0,17 do ok. 0,83, natomiast SQN3 w zakresie od 0,0015 do ok. 0,0114.

Kolejnym etapem było otrzymanie koinicjatora. Koinicjator stanowi pochodną alkoksylowych zasad heterocyklicznych. W ramach przeprowadzonych badań zaprojektowano procedurę otrzymania 2 nowych koinicjatorów, z czego do dalszych badań wyselekcjonowano jeden z nich. Wybrany koinicjator otrzymano w postaci tetrafluoroboranu *N*-metoksy-4-(3-fenylpropylo)pirydyniowego (NO1a). Nowy koinicjator (NO1a) jest beżową, oleistą cieczą. Na podstawie analizy widm ^1H , ^{13}C NMR i FT-IR potwierdzono strukturę otrzymanego produktu. Dokonano również analizy jakościowej przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej TLC i wykonano badanie rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach. Badania spektroskopowe wykazały, że nowy koinicjator absorbuje promieniowanie w granicach 300 nm, a maksimum absorpcji tego związku mieści się w zakresie od 269 nm do 295 nm.

Dokonano oceny zdolności sensybilizatora SQN2-2 oraz SQN3 do reakcji z koinicjatorem NO1a obecnym w mieszaninie polimeryzującej do inicjowania reakcji polimeryzacji rodnikowej akrylanów m. in. na modelowym związku w postaci triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA), przy czym stężenie układu sensybilizator/koinicjator wynosiło 0,3% wag./2% wag. Kinetykę polimeryzacji zbadano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego wyposażonego w przystawkę fotometryczną z wysokociśnieniową lampą rtęciową (foto-DSC). Porównano również efektywność działania zsyntezowanego koinicjatora z komercyjnie dostępnym koinicjatorem – tetrafluoroboranem *N*-metoksy-4-fenylpirydyniowym (NO). Na podstawie wyników można stwierdzić, że układy zawierające zsyntezowany sensybilizator SQN2-2 lub SQN3 w połączeniu z solą *N*-alkoksylową (zsyntezowaną lub komercyjnie dostępną) inicjuje polimeryzację rodnikową. W wyniku działania promieniowania UV na badane układy, następuje natychmiastowa reakcja. Zaprojektowane układy wykazują dużą szybkość inicjacji polimeryzacji rodnikowej. Proces utwardzania przebiega w przeciągu 1 min zarówno w obecności zsyntezowanego koinicjatora NO1a jak również komercyjnie dostępnego [H-M8], [H-P2]÷[H-P3].



Rysunek 12. Układ fotoinicjujący składający się z sensybilizatora SQN2-2 (a) lub SQN3 (b) i koinicjatora NO1a (c)

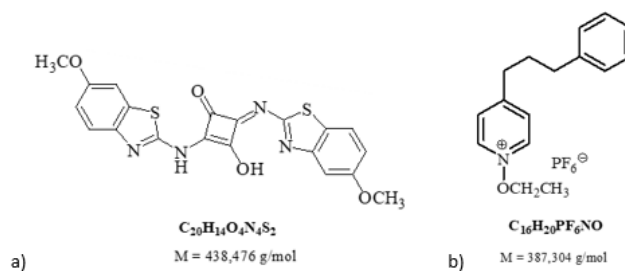
Nowe fotoinicjatory kationowe

W ramach prac badawczych opracowano również fotoinicjator do inicjacji polimeryzacji kationowej epoksy(met)akrylanów w postaci dwuskładnikowego układu, składającego się z sensybilizatora (barwnik skwarynowy) oraz koinicjatora w postaci soli *N*-alkoksoniowej (rys. 13).

W pierwszej kolejności opracowano syntezę sensybilizatora, który otrzymano w reakcji 2-amino-6-metoksibenzotiazolu z 3,4-dihydroksycyklobut-3-en-1,2-dionem (kwas kwadratowy). Sensybilizator SQN3a otrzymano w postaci brunatno-brązowego ciała stałego. Temperatura topnienia sensybilizatora SQN3a mieści się w zakresie 275-290°C, przy czym powyżej temperatury 290°C następuje całkowite stopienie i rozkład tego związku. Strukturę chemiczną otrzymanego sensybilizatora potwierdzono w oparciu o analizę widm ^1H , ^{13}C NMR

i FT-IR. Dokonano również analizy jakościowej przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej TLC i wykonano badanie rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach. Wykonano również badania właściwości spektroskopowych, m. in. widm absorpcyjnych i emisyjnych w różnych rozpuszczalnikach, badania stabilności fotochemicznej i parametrów termodynamicznych. Badania spektroskopowe wykazały, że sensybilizator SQN3a absorbuje promieniowanie z zakresu 320-430 nm, a maksimum absorpcji tego związku przypada na ok. 340 nm. Wartości molowych współczynników absorpcji mieszczą się w zakresie od ok. 7 000 $M^{-1}cm^{-1}$ do ok. 12 000 $M^{-1}cm^{-1}$. Widma fluorescencji barwnika SQN3a są szerokie. Maksimum fluorescencji sensybilizatora zlokalizowane jest przy ok. 430 nm. Wydajność kwantowa sensybilizatora wynosi ok. 0,1.

Kolejnym etapem było otrzymanie koinicjatora. Zaprojektowany koinicjator należy do grupy soli *N*-alkoksoniowych i jest pochodną heterocyklicznej zasady – pirydyny. Według danych literaturowych, tego typu związki otrzymuje się w reakcji *N*-tlenku heterocyklicznej zasady z czynnikiem alkilującym (reakcja O-alkilowania). Na podstawie analizy przeglądu danych literaturowych na temat metod syntezy soli *N*-alkoksoniowych, opracowano metodę syntezy heksafluorofosforanu *N*-etoksy-4-(3-fenylopropylo)pirydyniowego (koinicjator NO3a). W ten sposób otrzymano związek w postaci jasnobrażowej, oleistej cieczy. W celu potwierdzenia struktury zsyntezowanego związku, zarejestrowano widma: IR oraz 1H NMR, ^{13}C NMR. Zsyntezowany koinicjator NO3a absorbuje promieniowanie w wąskim zakresie ok. 250 nm – 300 nm. Maksimum absorpcji przypada na ok. 256 nm. Ocenę zdolności dwuskładnikowego układu SQN3a/NO3a do inicjowania reakcji polimeryzacji kationowej badano m. in. z udziałem komercyjnych epoksyakrylanów. Kinetykę polimeryzacji zbadano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego z przystawką UV (foto-DSC).



Rysunek 13. Układ fotoinicjujący składający się z sensybilizatora SQN3a (a) i koinicjatora NO3a (b)

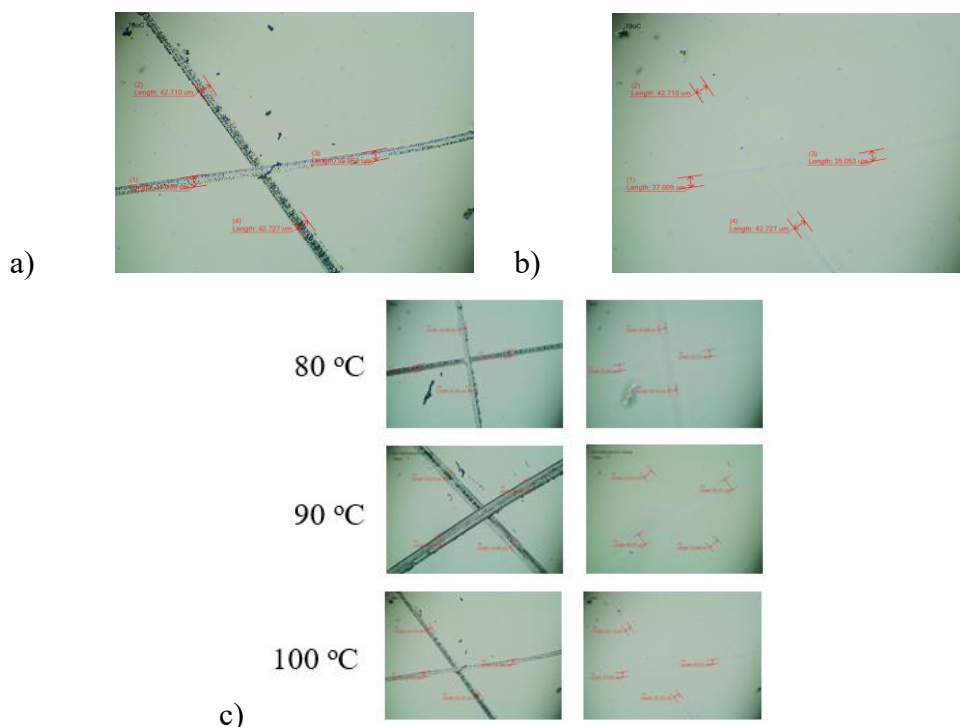
Badanie procesu samonaprawy powłok epoksy(met)akrylanowych

Opracowanie technologii otrzymywania fotoutwardzalnych powłok zdolnych do samonaprawy z zastosowaniem epoksy(met)akrylanów również było przedmiotem mojego projektu. Tego typu powłoki otrzymywano z użyciem formułacji składającej się z otrzymanego EA, nowego monomeru (met)akrylanowego z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera oraz fotoinicjatora. Metoda samonaprawy powłok, tak jak w poprzedniej części dot. powłok UA, polegała na kontrolowanym zarysowaniu ich powierzchni, zwymiarowaniu uszkodzeń i rejestracji zmian przy pomocy mikroskopu optycznego w czasie rzeczywistym procesu zmiany temperatury. Wyniki przedstawiano jako procentowe zmniejszenie szerokości

badanych pęknięć w porównaniu z wartością początkową. Przeprowadzono szereg eksperymentów w różnych warunkach temperaturowych oraz z wykorzystaniem i) nowootrzymanyh difunkcyjnych dienów oraz ii) nowootrzymanyh difunkcyjnych monomerów, aby zbadać wpływ zależności strukturalnych powłok UA-DA w kontekście ich zdolności do samonaprawy.

Nowe difunkcyjne dieny stosowano w formulacjach z otrzymanym EA. Układy te zawierały również katalizator reakcji Dielsa-Aldera między nowym dieniem i dienofilem w postaci grupy metakrylowej oligomeru EA oraz fotoinicjator kationowy celem utwardzania powłok poprzez fotopolimeryzację z otwarciem pierścienia epoksydu. Z kolei nowootzymane difunkcyjne monomery również były stosowane w formulacjach z otrzymanym EA, jednak w tym przypadku stosowano dwa różne fotoinicjatory, rodnikowy do włączenia monomeru z adduktem DA w wyniku polimeryzacji rodnikowej oraz kationowego w celu utwardzenia powłok.

Jak się okazało najlepszy efekt samonaprawy uzyskano w przypadku powłok na bazie epoksy(met)akrylanu otrzymanego w wyniku addycji kwasu metakrylowego do handlowo dostępnej żywicy epoksydowej (typu Epidian) z modyfikacją w postaci reakcji z difunkcyjnym dieniem otrzymanym z diizocyjanianu izoforonu i alkoholu furfurylowego w obecności katalizatora (dilaurynianu dibutylocyny). W celu ułatwienia reakcji DA między wprowadzonym dieniem i grupą metakrylanową EA w składzie formulacji stosowano katalizator (ZnCl_2). Badania samonaprawy powłok prowadzono z uwzględnieniem przebiegu reakcji Dielsa-Aldera, właściwości utwardzonych powłok, stopnia usieciowania, różnych warunków termicznych i czasu ekspozycji powłok na podwyższoną temperaturę. Analizowano również korelację wyników samonaprawy z wykonanymi badaniami fizykochemicznymi nieusieciowanych kompozycji lakierowych, badań organoleptycznych, badań kinetyki (w tym konwersji grup akrylanowych i epoksydowych, jak również szybkości polimeryzacji), właściwości termicznych otrzymanych polimerów (w tym temperatury zeszklenia czy przemian fazowych). Przeprowadzano również badania organoleptyczne i aplikacyjne na różnych podłożach oraz charakterystykę utwardzonych powłok lakierowych. Zdjęcia mikroskopowe z przebiegu procesu samonaprawy tego układu przedstawiono na rysunku 14. W tym przypadku do całkowitej samonaprawy wystarczyło nagrzewanie próbki do 70°C (rys. 14. a – przed badaniem, 14. b – po badaniu procesu samonaprawy). Brak katalizatora w układzie powodował konieczność zwiększenia temperatury procesu całkowitej samonaprawy do 90°C (rys. 14 c).



Rysunek 14. Badanie samonaprawy powłok EA z nowym dienem i katalizatorem reakcji DA w temperaturze 70°C (a – przed badaniem, b – po badaniu procesu samonaprawy) oraz c) bez katalizatora stosując podwyższoną temperaturę

Podsumowanie

Powłoki epoksy(met)akrylanowe o zdolności do samonaprawy, które utwardzane są przy pomocy procesów fotochemicznych lub termicznych otrzymywane zostały z powodzeniem na drodze kilkietapowej syntezy i wbudowania struktury adduktu Dielsa-Aldera zdolnego do termoodwracalnej reakcji. W ramach badań otrzymano szereg nowych oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów, a ostatecznie opracowano metodę otrzymywania powłok o zdolności do całkowitej samonaprawy. Prezentowane badania dotyczą strategii włączenia struktur Dielsa-Aldera celem otrzymania dualnie utwardzalnych powłok epoksy(met)akrylanowych, co zwiększa potencjał fotoutwardzalnych materiałów w różnych zastosowaniach, szczególnie w branżach, w których samonaprawiające się powłoki polimerowe odgrywają kluczową rolę, a utwardzanie odbywa się w miejscach, gdzie jest utrudniony dostęp promieniowania UV niezbędnego do ich utwardzenia.

Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Główną wartością zrealizowanych przeze mnie prac naukowych w zakresie materiałów inteligentnych jest otrzymanie inteligentnych fotoreaktywnych powłok polimerowych tj. powłok zdolnych do samonaprawy w wyniku działania bodźców termicznych. Tego typu powłoki otrzymałam poprzez zaprojektowanie, otrzymanie i charakterystykę właściwości nowych fotoreaktywnych komponentów tj. oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów. Dużą uwagę skupiałam również na określeniu relacji między technologią otrzymywania oczekiwanego materiału polimerowego, mikrostrukturą oraz właściwościami opracowanych komponentów i powłok, a ich zdolnością do samonaprawy. Wartością dodatkową prowadzonych przeze mnie prac naukowych jest możliwość zastosowania wyników w praktyce przemysłowej. Najważniejsze osiągnięcia naukowe, będące wynikiem prowadzonych przeze mnie prac obejmują:

1. Opracowanie dwóch typów nowych fotoreaktywnych materiałów polimerowych o zdolności do samonaprawy tj. na bazie nowych uretano(met)akrylanów i nowych epoksy(met)akrylanów oraz potwierdzenie możliwości ich stosowania jako fotoutwardzalnych powłok. Ponadto, określono zespół cech warunkujących pożądane zachowanie nowych materiałów takich jak czynniki strukturalne, sposób utwardzania i warunki samonaprawy oraz ich wpływ na skuteczność tego procesu i cechy właściwości użytkowych powłok.
2. Otrzymanie i scharakteryzowanie szeregu nowych fotoreaktywnych komponentów do otrzymywania powłok, w tym:
 - serii nowych uretano(met)akrylanów z wbudowanym adduktem Dielsa-Aldera;
 - serii nowych epoksy(met)akrylanów z terminalnie usytuowaną grupą epoksydową i (met)akrylanową;
 - nowych difunkcyjnych dienów;
 - nowych difunkcyjnych monomerów (met)akrylanowych z adduktem Dielsa-Aldera w strukturze;
 - nowych układów fotoinicjujących polimeryzację rodnikową;
 - nowych układów fotoinicjujących polimeryzację kationową.
3. Opracowanie dualnej metody utwardzania powłok na bazie nowych komponentów, a tym samym opracowanie technologii otrzymywania, aplikacji i utwardzania ciekłych, bezbarwnych i bezrozpuszczalnikowych powłok lakierowych nowej generacji przeznaczonych głównie do ochronno-dekoracyjnego porywania podłoży tj. stalowych oraz z tworzywa sztucznego (np. w przemyśle motoryzacyjnym) oraz drewna (np. dla przemysłu meblarskiego), które można utwardzać przy pomocy procesów fotochemicznych lub dualnych (w szczególności na elementach trójwymiarowych, tj. w miejscach z utrudnionym dostępem promieniowania UV) oraz które posiadają zdolność do samonaprawy w odpowiedzi na bodźce termiczne.

D. Inne pozycje związane z tematem rozprawy habilitacyjnej nieuwjęte w cyklu omówionych prac

W swoim dorobku posiadam ponadto 1 publikację i 2 zgłoszenia patentowe, które są związane z tematem rozprawy habilitacyjnej, a nie zostały ujęte w cyklu omówionych prac. Prace dotyczą w szczególności badania procesu fotopolimeryzacji formulacji na bazie komercyjnych produktów, w tym również biopochodnych oraz nowych struktur monomerowych.

Publikacje

[D-1] Małgorzata Nowak, Paulina Bednarczyk*, Karolina Mozelewska, Zbigniew Czech, Synthesis and characterization of urethane acrylate resin based on 1,3-propanediol for coating applications, Coatings 2022, 12, 1860, <https://doi.org/10.3390/coatings12121860>

**autor korespondencyjny*

IF ₂₀₂₃ : 3,4*	IF ₅ : 3,4**	Punkty MEiN: 100***
<i>*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji</i>		

Zgłoszenia patentowe

[D-2] Paulina Bednarczyk, Paula Ossowicz-Rupniewska, Kaja Biliska, Fotoutwardzalny związek i samonaprawiająca się kompozycja polimerowa z fotoutwardzalnym związkiem, nr zgł. P.445502, nr ewid. 22-23, data zgłoszenia: 06.07.2023, Urząd Patentowy RP;
(55% PB)

[D-3] Paulina Bednarczyk, Fotoutwardzalny związek i samonaprawiająca się kompozycja polimerowa z fotoutwardzalnym związkiem, nr zgł. P.445503, nr ewid. 23-23, data zgłoszenia: 06.07.2023, Urząd Patentowy RP;
(100% PB)

E. Plany badawcze

Zamierzam kontynuować badania związane z technologią polimerów, w szczególności technologią otrzymywania zaawansowanych materiałów polimerowych, tj. powłok, klejów i kompozytów.

Prace dot. powłok polimerowych obejmować będą głównie próby wdrożenia opracowanej technologii w praktyce przemysłowej w Polsce lub za granicą. Jestem na etapie rozmów z partnerami z otoczenia gospodarczego, z którymi podpisałam umowę o poufności związaną z przekazaniem danych dotyczących technologii i opracowania planu współpracy w zakresie komercjalizacji wyników prac. Tematyka materiałów inteligentnych zostanie również rozszerzona w ramach składanego przeze mnie projektu do NCN w ramach konkursu Sonata w następnym naborze pt. „Druk czterowymiarowy (4D) jako rozwinięcie technologii wytwarzania przyrostowego (3D) fotoutwardzalnych materiałów polimerowych i badanie ich

inteligencji jako reakcji na temperaturę i pole elektromagnetyczne na potrzeby nowoczesnej medycyny”.

Badania dotyczące opracowania innowacji w zakresie klejów, w tym głównie nowych kopolimerów do zastosowania w sektorze medycznym związanym z transdermalną podażą leków realizowane są w ramach projektu OPUS do 2027 roku. Kierownikiem tych prac jest prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy. W tym zakresie planuje się opracowanie nowej matrycy klejowej reagującej na bodźce zewnętrzne w postaci pola elektromagnetycznego z uwzględnieniem opracowania modelu kontrolowanego uwalniania leku z opracowanej matrycy i zwiększenia przenikalności leku przeciwbólowego przez skórę. Ponadto, w tematyce nowych kopolimerów do transdermalnej podaży leków, na które już uzyskano ochronę patentową i w ramach współpracy z dr hab. inż. Paulą Ossowicz-Rupniewską, prof. ZUT złożony zostanie w następnym naborze projekt na realizację prac *venture buildingowych* w ramach międzynarodowego konkursu EIT Health finansowanych z funduszy UE.

W przypadku tematyki dotyczącej nowych kompozytów polimerowych, nawiązano współpracę z producentem obudowy turbin wiatrowych (Jupiter Bach Polska, Trzemeszno) oraz łodzi (Hanse Yachts, Łazienica), które są zainteresowane opracowaniem nowych materiałów, które przyczynią się do wydłużenia cyklu życia produktów zgodnie z gospodarką o obiegu zamkniętym. Współpraca z takimi partnerami stwarza duże możliwości wdrożenia nowych materiałów w praktyce przemysłowej. Ponadto, udało się uzyskać finansowanie projektu związanego z nowymi biokompozytami, którego realizacja rozpocznie się w marcu 2025 r. we współpracy z firmą TC3 sp. z o.o., który będzie realizowała przez 18 miesięcy na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (projekt pt. BioFireGuard – innowacyjna bio-kompozytowa bariera ochronna przy zapłonie ogniw elektrycznych w bateriach jonowo-litowych o wysokiej palności” finansowany w ramach Programu Fundusze Europejskie dla Pomorza Zachodniego 2021-2027, nr umowy o dofinansowanie: FEPZ.01.01-IŻ.00-0012/23-00, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy).

Literatura

1. Chen, K.; Zhou, S.; Yang, S.; Wu, L. Fabrication of All-Water-Based Self-Repairing Superhydrophobic Coatings Based on UV-Responsive Microcapsules. *Adv Funct Materials* **2015**, 25, 1035–1041, doi:10.1002/adfm.201403496.
2. Nawrat, C.C.; Moody, C.J. Quinones as Dienophiles in the Diels–Alder Reaction: History and Applications in Total Synthesis. *Angew Chem Int Ed* **2014**, 53, 2056–2077, doi:10.1002/anie.201305908.
3. Zou, W.; Dong, J.; Luo, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic Covalent Polymer Networks: From Old Chemistry to Modern Day Innovations. *Advanced Materials* **2017**, 29, 1606100, doi:10.1002/adma.201606100.
4. Wang, S.; Liu, Q.; Li, L.; Urban, M.W. Recent Advances in Stimuli-Responsive Commodity Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 42, 2100054, doi:10.1002/marc.202100054.
5. Chatani, S.; Kloxin, C.J.; Bowman, C.N. The Power of Light in Polymer Science: Photochemical Processes to Manipulate Polymer Formation, Structure, and Properties. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2187–2201, doi:10.1039/C3PY01334K.
6. <https://www.Verifiedmarketresearch.com/Product/Uv-Curable-Resins-Formulated-Products-Market/>.

7. Wang, Z.; Liang, H.; Yang, H.; Xiong, L.; Zhou, J.; Huang, S.; Zhao, C.; Zhong, J.; Fan, X. UV-Curable Self-Healing Polyurethane Coating Based on Thiol-Ene and Diels-Alder Double Click Reactions. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *137*, 105282, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105282.
8. Wagner, A.; Mühlberger, M.; Paulik, C. Photoinitiator-free Photopolymerization of Acrylate-bismaleimide Mixtures and Their Application for Inkjet Printing. *J of Applied Polymer Sci* **2019**, *136*, 47789, doi:10.1002/app.47789.
9. Lorusso, E.; Ali, W.; Hildebrandt, M.; Mayer-Gall, T.; Gutmann, J.S. Hydrogel Functionalized Polyester Fabrics by UV-Induced Photopolymerization. *Polymers* **2019**, *11*, 1329, doi:10.3390/polym11081329.
10. Zhang, Y.; Xu, Y.; Simon-Masseron, A.; Lalevée, J. Radical Photoinitiation with LEDs and Applications in the 3D Printing of Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3824–3841, doi:10.1039/D0CS01411G.
11. Cadenaro, M.; Maravic, T.; Comba, A.; Mazzoni, A.; Fanfoni, L.; Hilton, T.; Ferracane, J.; Breschi, L. The Role of Polymerization in Adhesive Dentistry. *Dental Materials* **2019**, *35*, e1–e22, doi:10.1016/j.dental.2018.11.012.
12. Khudyakov, I.V. Fast Photopolymerization of Acrylate Coatings: Achievements and Problems. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *121*, 151–159, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.04.030.
13. Sangermano, M.; Roppolo, I.; Chiappone, A. New Horizons in Cationic Photopolymerization. *Polymers* **2018**, *10*, 136, doi:10.3390/polym10020136.
14. Ong, G.; Kasi, R.; Subramaniam, R. A Review on Plant Extracts as Natural Additives in Coating Applications. *Progress in Organic Coatings* **2021**, *151*, 106091, doi:10.1016/j.porgcoat.2020.106091.
15. Song, W.; Li, X.; Zhao, Y.; Liu, C.; Xu, J.; Wang, H.; Zhang, T. Functional, UV-Curable Coating for the Capture of Circulating Tumor Cells. *Biomater. Sci.* **2019**, *7*, 2383–2393, doi:10.1039/C9BM00264B.
16. Javadi, A.; Mehr, H.S.; Soucek, M.D. (Meth)Acrylated Poly(Ethylene Glycol)s as Precursors for Rheology Modifiers, Superplasticizers and Electrolyte Membranes: A Review: (Meth)Acrylated Poly(Ethylene Glycol) Precursors: A Review. *Polym. Int.* **2017**, *66*, 1765–1786, doi:10.1002/pi.5432.
17. Fu, J.; Wang, L.; Yu, H.; Haroon, M.; Haq, F.; Shi, W.; Wu, B.; Wang, L. Research Progress of UV-Curable Polyurethane Acrylate-Based Hardening Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *131*, 82–99, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.061.
18. Foster, H.A.; Ditta, I.B.; Varghese, S.; Steele, A. Photocatalytic Disinfection Using Titanium Dioxide: Spectrum and Mechanism of Antimicrobial Activity. *Appl Microbiol Biotechnol* **2011**, *90*, 1847–1868, doi:10.1007/s00253-011-3213-7.
19. Tasic, S.; Bozic, B.; Dunjic, B. Synthesis of New Hyperbranched Urethane-Acrylates and Their Evaluation in UV-Curable Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2004**, *51*, 320–327, doi:10.1016/j.porgcoat.2004.07.021.
20. Zhang, Q.; Huang, C.; Wang, H.; Hu, M.; Li, H.; Liu, X. UV-Curable Coating Crosslinked by a Novel Hyperbranched Polyurethane Acrylate with Excellent Mechanical Properties and Hardness. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 107942–107950, doi:10.1039/C6RA21081C.
21. Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260, doi:10.1021/ma1007545.
22. Nowak, D.; Ortyl, J.; Kamińska-Borek, I.; Kukuła, K.; Topa, M.; Popielarz, R. Photopolymerization of Hybrid Monomers. *Polymer Testing* **2017**, *64*, 313–320, doi:10.1016/j.polymertesting.2017.10.020.
23. Ke, X.; Liang, H.; Xiong, L.; Huang, S.; Zhu, M. Synthesis, Curing Process and Thermal Reversible Mechanism of UV Curable Polyurethane Based on Diels-Alder Structure. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *100*, 63–69, doi:10.1016/j.porgcoat.2016.03.008.
24. Jean, Y.C. Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis: A Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers. *Microchemical Journal* **1990**, *42*, 72–102, doi:10.1016/0026-265X(90)90027-3.
25. Dudowicz, J.; Freed, K.F.; Douglas, J.F. The Glass Transition Temperature of Polymer Melts. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21285–21292, doi:10.1021/jp0523266.

26. Lu, X.; Fei, G.; Xia, H.; Zhao, Y. Ultrasound Healable Shape Memory Dynamic Polymers. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16051–16060, doi:10.1039/C4TA02726D.
27. Boutelle, R.C.; Northrop, B.H. Substituent Effects on the Reversibility of Furan–Maleimide Cycloadditions. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7994–8002, doi:10.1021/jo201606z.
28. Zhang, E.; Shi, J.; Xiao, L.; Zhang, Q.; Lu, M.; Nan, B.; Wu, K.; Lu, M. A Highly Efficient Bionic Self-Healing Flexible Waterborne Polyurethane Elastic Film Based on a Cyclodextrin–Ferrocene Host–Guest Interaction. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 831–842, doi:10.1039/D0PY01480J.
29. Zafar, F.; Ghosal, A.; Sharmin, E.; Chaturvedi, R.; Nishat, N. A Review on Cleaner Production of Polymeric and Nanocomposite Coatings Based on Waterborne Polyurethane Dispersions from Seed Oils. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *131*, 259–275, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.02.014.
30. An, R.; Zhang, X.; Han, L.; Wang, X.; Zhang, Y.; Shi, L.; Ran, R. Healing, Flexible, High Thermal Sensitive Dual-Network Ionic Conductive Hydrogels for 3D Linear Temperature Sensor. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *107*, 110310, doi:10.1016/j.msec.2019.110310.
31. Wu, X.; Wang, J.; Huang, J.; Yang, S. Room Temperature Readily Self-Healing Polymer via Rationally Designing Molecular Chain and Crosslinking Bond for Flexible Electrical Sensor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *559*, 152–161, doi:10.1016/j.jcis.2019.10.019.
32. Tong, X.; Tian, Z.; Sun, J.; Tung, V.; Kaner, R.B.; Shao, Y. Self-Healing Flexible/Stretchable Energy Storage Devices. *Materials Today* **2021**, *44*, 78–104, doi:10.1016/j.mattod.2020.10.026.
33. Su, Y.-C.; Cheng, L.-P.; Cheng, K.-C.; Don, T.-M. Synthesis and Characterization of UV- and Thermo-Curable Difunctional Epoxyacrylates. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 540–549, doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.067.
34. Park, Y.-J.; Lim, D.-H.; Kim, H.-J.; Park, D.-S.; Sung, I.-K. UV- and Thermal-Curing Behaviors of Dual-Curable Adhesives Based on Epoxy Acrylate Oligomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, *29*, 710–717, doi:10.1016/j.ijadhadh.2009.02.001.
35. Bajpai, M.; Shukla, V.; Kumar, A. Film Performance and UV Curing of Epoxy Acrylate Resins. *Progress in Organic Coatings* **2002**, *44*, 271–278, doi:10.1016/S0300-9440(02)00059-0.
36. Cho, C.H.; Son, I.; Yoo, J.Y.; Kim, J.H.; Lee, B.; Moon, G.; Lee, E.; Lee, J.H. New UV/Heat Dual-Curable Sealant Containing Acrylate-Epoxy Hybrid Resin for Highly Adhesive Liquid Crystal Device. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2019**, *678*, 84–90, doi:10.1080/15421406.2019.1597533.
37. Bayramoğlu, G.; Kahraman, M.V.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A. Synthesis and Characterization of UV-Curable Dual Hybrid Oligomers Based on Epoxy Acrylate Containing Pendant Alkoxysilane Groups. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *57*, 50–55, doi:10.1016/j.porgcoat.2006.06.002.
38. Yan, R.; Yang, D.; Zhang, N.; Zhao, Q.; Liu, B.; Xiang, W.; Sun, Z.; Xu, R.; Zhang, M.; Hu, W. Performance of UV Curable Lignin Based Epoxy Acrylate Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *116*, 83–89, doi:10.1016/j.porgcoat.2017.11.011.
39. Yin, B.; Zhang, J. A Novel Photocurable Modified Epoxy Resin for High Heat Resistance Coatings. *Colloid Polym Sci* **2020**, *298*, 1303–1312, doi:10.1007/s00396-020-04708-2.

F. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (po uzyskaniu stopnia doktora)

Kierowanie projektami badawczymi:

1. Projekt badawczo-rozwojowy finansowany przez NCBR w ramach programu LIDER X edycji, nr projektu: LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019.

Stanowisko: Kierownik projektu

- ✓ Tytuł projektu: „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED – INTELLAC”
- ✓ Kwota dofinansowania: 1 290 500,00 PLN
- ✓ Czas trwania projektu: 1.01.2020-31.12.2023 r.
- ✓ Miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych.
- ✓ Obowiązki:

Pomysłodawca projektu, pozyskanie finansowania, kompletowanie zespołu naukowego, kierowanie 10-osobowym zespołem, zarządzanie innowacją, autor wszystkich innowacji opracowanych w projekcie, wykonanie i analiza badań naukowych, przygotowanie technologii do wdrożenia.

- ✓ Naukowy cel projektu:

Projekt dotyczył opracowania technologii otrzymywania inteligentnych powłok, które przygotowywane są z wykorzystaniem innowacyjnych fotoutwardzalnych prepolimerów zdolnych do samonaprawy, sieciowanych z wykorzystaniem wysokoefektywnych procesów fotochemicznych oraz fotoinicjatorów i oligomerów nowej generacji. Celem projektu obejmuje nie tylko opracowanie innowacyjnej technologii, ale także poszerzenie wiedzy z zakresu polimerów i materiałów inteligentnych, która ma ogromne zastosowanie w praktyce. Proces samonaprawy materiałów polimerowych wytworzonych w ramach projektu jest możliwy poprzez wprowadzenie do struktury polimerowego łańcucha węglowego adduktu odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera. Kluczowym elementem mechanizmu samonaprawy jest zastosowanie odpowiedniej pary adduktów, umożliwiającej zajście skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkeny do sprzężonego dienu i włączenie tej struktury do fotoreaktywnych oligomerów akrylanowych, takich jak uretano(met)akrylany, czy też zastosowanie fotoreaktywnych oligomerów epoksy(met)akrylanowych z użyciem odpowiedniego dienu. Polimery tego typu można stosować we wszystkich dziedzinach, w których wykorzystuje się materiały polimerowe, w szczególności tych, które wymagają specjalistycznych właściwości, które pozwalają wykorzystać zdolność do samonaprawy i szybkiego sieciowania w celu utworzenia produktu końcowego, jak ma to miejsce np. w medycynie, budownictwie, przemyśle powłokowym, przemyśle samochodowym, meblarskim, przy produkcji opakowań, w sporcie, czy w przemyśle elektrycznym i elektronicznym.

- ✓ Nagrody i wyróżnienia:

2020 Laureat Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec Przyszłości, za realizację projektu pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED – INTELLAC”; NCBR; Program Lider, Tychy, 27 lipca 2020 r

- 2020 Nominacja do ogólnopolskiej nagrody Ambasador Innowacyjności przyznawanej przez Europejski Ośrodek Rozwoju Gospodarki, za wkład w rozwój innowacji w Polsce, nieszablonowe myślenie, pionierskie projekty, nowe idee i niezwykle rozwiązania. Nagrody przyznawane były na Międzynarodowym Forum Gospodarczym organizowanym przez Europejski Ośrodek Rozwoju Gospodarki we współpracy z Polską Agencją Rozwoju Biznesu.
- 2024 Projekt wybrany przez ORLEN S.A. do zaprezentowania w ramach Innovation Day jako dokonanie jednostki (ZUT w Szczecinie) w obszarach badawczych najbardziej atrakcyjnych pod kątem współpracy w obszarze B+R celem określenia pola do wdrożenia w przemyśle (25-26.11.2024 r)

Udział w projektach badawczych po uzyskaniu stopnia doktora:

1. Projekt naukowy finansowany przez NCN w ramach programu OPUS 25 edycji, nr projektu: UMO-2023/49/B/ST8/00605.

Stanowisko: Adiunkt naukowy

- ✓ Tytuł projektu: „Systemy przezskórnego podawania leków wspomagane polem elektromagnetycznym”
- ✓ Kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy
- ✓ Kwota dofinansowania: 2 237 541,00 PLN
- ✓ Czas trwania projektu: 1.02.2024-31.01.2027 r.
- ✓ Miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej.
- ✓ Zakres obowiązków:

Odpowiedzialna za opracowanie plastrów medycznych, w tym nowych kopolimerów do transdermalnej podaży leków przeciwbólowych, plastrów zawierających lek w matrycy klejowej i badania pod kątem uwalniania leku i przenikania przez skórę w polu magnetycznym.

2. Projekt badawczo-rozwojowy finansowany przez NCBR w ramach programu LIDER XI edycji, nr projektu: LIDER/53/0225/L-11/19/NCBR/2020.

Stanowisko: Kluczowy wykonawca

- ✓ Tytuł projektu: „Opracowanie technologii otrzymywania nowych modyfikacji leków o zwiększonej przepuszczalności skóry - AMINOPROFEN”
- ✓ Kierownik projektu: dr hab. inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, prof. ZUT
- ✓ Kwota dofinansowania: 1 500 000,00 PLN
- ✓ Czas trwania projektu: 2.01.2021-02.01.2024 r.
- ✓ Miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych.
- ✓ Zakres obowiązków:

Odpowiedzialna za opracowanie technologii otrzymywania i ocena właściwości produktu w postaci stałej do przezskórnego podawania leku, w szczególności nowej generacji leków przeciwbólowych z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych – pochodnych ibuprofenu. Do tego zastosowania opracowano innowacyjne kopolimery adhezyjne, które wdrożono w postaci plastrów transdermalnych, charakteryzujących się zwiększoną przepuszczalnością leku. Ponadto, do tego zastosowania opracowano także nowe fotoreaktywne kopolimery klejowe wykorzystujące biokomponenty, które charakteryzowały się doskonałymi właściwościami samoprzylepnymi.

Wykaz pozostałych publikacji opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora:

1. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Joanna Rokicka, Adam Klimowicz, Zbigniew Czech, Sustainable UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for medical application, International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22, 11840. <https://doi.org/10.3390/ijms222111840>

IF₂₀₂₁: 5,6*

IF₅: 6,2**

Punkty MEiN: 140***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

2. Paulina Bednarczyk*, Agnieszka Wróblewska, Agata Markowska-Szczupak, Paula Ossowicz-Rupniewska, Małgorzata Nowak, Mateusz Kujbida, Aleksandra Kamińska, Zbigniew Czech, UV curable coatings based on urethane acrylates containing eugenol and evaluation of their antimicrobial activity, Coatings 2021, 11, 1556. <https://doi.org/10.3390/coatings11121556>

*autor korespondencyjny

IF₂₀₂₁: 3,4*

IF₅: 3,4**

Punkty MEiN: 100***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

3. Karolina Mozelewska, Zbigniew Czech, Marcin Bartkowiak, Małgorzata Nowak, Paulina Bednarczyk, Piotr Niezgoda, Janina Kabatc, Agnieszka Skotnicka, Preparation and characterization of acrylic pressure-sensitive adhesives crosslinked with UV radiation - influence of monomer composition on adhesive properties, Materials 2022, 15(1), 246; <https://doi.org/10.3390/ma15010246>

IF₂₀₂₁: 3,748*

IF₅: 3,8**

Punkty MEiN: 140***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

4. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Joanna Kleboko, Ewelina Świątek, Kaja Bilska, Joanna Rokicka, Ewa Janus, Adam Klimowicz, Zbigniew Czech, Evaluation of the structural modification of

ibuprofen on the penetration release of ibuprofen from a drug-in-adhesive matrix type transdermal patch. Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 7752. <https://doi.org/10.3390/ijms23147752>

IF₂₀₂₁: 5,6*

IF₅: 6,2**

Punkty MEiN: 140***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

5. Małgorzata Nowak, Paulina Bednarczyk, Karolina Mozelewska, Zbigniew Czech, Synthesis and characterization of urethane acrylate resin based on 1,3-propanediol for coating applications, Coatings 2022, 12, 1860. <https://doi.org/10.3390/coatings12121860>

IF₂₀₂₁: 3,4*

IF₅: 3,4**

Punkty MEiN: 100***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

6. Paula Ossowicz-Rupniewska, Kaja Szczepkowska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Łukasz Struk, Adam Klimowicz, New amino acid propyl ester ibuprofenates from synthesis to use in drug delivery systems, RSC Adv., 2022,12, 35779-35792, <https://doi.org/10.1039/D2RA05804A>

IF₂₀₂₁: 3,9*

IF₅: 3,9**

Punkty MEiN: 100***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

7. Paulina Bednarczyk*, Małgorzata Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Paula Ossowicz-Rupniewska, Enhancing transdermal delivery: investigating the impact of permeation promoters on ibuprofen release and penetration from medical patches - in vitro research, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 15632. <https://doi.org/10.3390/ijms242115632>

*autor korespondencyjny

IF₂₀₂₁: 3,748*

IF₅: 3,8**

Punkty MEiN: 140***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

8. Karolina Zyburtowicz, Paulina Bednarczyk, Anna Nowak, Anna Muzykiewicz-Szymańska, Łukasz Kucharski, Aneta Wesołowska, Paula Ossowicz-Rupniewska, Medicinal anti-inflammatory patch loaded with lavender essential oil, International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25, 6171, <https://doi.org/10.3390/ijms25116171>

IF₂₀₂₁: 5,6*

IF₅: 6,2**

Punkty MEiN: 140***

*Impact Factor zgodnie z rokiem publikacji; **5-letni IF; ***punktacja MEiN zgodnie z rokiem publikacji

Wykaz pozostałych patentów po uzyskaniu stopnia doktora:

1. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Sposób wytwarzania kopolimeru poliakrylanowego stanowiącego warstwę klejową plastra samoprzylepnego i sposób wytwarzania plastra samoprzylepnego, nr zgł. P.438266, data zgłoszenia: 25.06.2021, patent nr PL 245434, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 16.05.2024 (*udział PB: 40%*)

punkty MEiN = 75 pkt

2. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Joanna Kleboko, Ewelina Świątek, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Plaster transdermalny i sposób wytwarzania plastra transdermalnego, nr zgł. P.441307, data zgłoszenia: 30.05.2022, patent nr PL 441307 A1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 04.12.2023 (*udział PB: 38%*)

punkty MEiN = 75 pkt

Wykaz pozostałych zgłoszeń patentowych po uzyskaniu stopnia doktora:

1. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448508, PR.540.06.2024, 7.05.2024 (*udział PB: 40%*)
2. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448629, PR.540.8.2024, 20.05.2024 (*udział PB: 50%*)
3. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448754, PR.540.12.2024, 4.06.2024 (*udział PB: 20%*)
4. Janina Kabatc-Borc, Alicja Balcerak-Woźniak, Paulina Bednarczyk, Monika Dzwonkowska-Zarzycka, System fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie, P.448753, PR.540.13.2024, 4.06.2024 (*udział PB: 10%*)

b) Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Współpraca z instytucjami i ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą:

- Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, dr hab. inż. Janina Kabatc-Borc, prof. PBS i dr inż. Alicja Balcerak-Woźniak

- Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, dr hab. n. med. Anna Nowak, prof. PUM
- Université de Haute-Alsace, Functional Polymers Engineering, CNRS, IS2M, UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France, Professor Jacques Lalevée
- Harbin Institute of Technology, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Professor Yongping Bai

W ramach współpracy z wyżej wymienionymi jednostkami prowadzę wspólne badania, czego dowodem są wspólne publikacje z pracownikami reprezentującymi powyższe jednostki w kraju i za granicą. Ponadto, na Politechnice Bydgoskiej zatrudniona byłam jako adiunkt naukowy, w ramach czego powstały 4 zgłoszenia patentowe związane z fotopolimeryzacją oraz aplikacja o grant w konkursie Sonatina 8 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki we współpracy z jednostką z Francji. Aktualnie współpracuję z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie w ramach konsorcjum w realizacji projektu OPUS 25.

- I. **Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich** – w ramach współpracy opublikowano 1 publikację w czasopiśmie z bazy JCR w ramach badań z projektu LIDER i uzyskano 2 patenty na nowe układy fotoinicjujące. Ponadto, podjęto pracę jako adiunkt naukowy, gdzie badano nowe fotoreaktywne układy, które są przedmiotem 4 zgłoszeń patentowych i podstawą do zgłoszenia projektu naukowego do NCN.

Projekty zrealizowane we współpracy:

1. Projekt badawczo-rozwojowy pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED – INTELLAC”, finansowany przez NCBR w ramach programu LIDER X edycji, nr projektu: LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019, kierownik projektu: dr inż. Paulina Bednarczyk, miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, przy czym zadanie 3 pt. „Synteza nowych wysokoefektywnych fotoinicjatorów i badania ich właściwości” realizowano na Politechnice Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, na Wydziale Technologii Chemicznej Organicznej, w Zakładzie Chemii Organicznej przez dr inż. Alicję Balcerak-Woźniak i przy współpracy z dr hab. inż. Janiną Kabatc-Borecz, prof. PBS

Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowego w okresie od 1.02.2024 - 30.04.2024 r. W ramach zatrudnienia złożono jeden projekt naukowy do NCN, przygotowano 4 zgłoszenia patentowe i artykuł naukowy. Zakres obowiązków i obszar badawczy dotyczył m. in.: kontynuacji prac badawczych związanych z badaniem procesu fotopolimeryzacji powłok, badanie nowych układów fotoinicjujących.

Projekty wysłane:

1. Projekt w kwocie około 1 mln PLN złożony w konkursie Sonatina finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki do realizacji na Politechnice Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich we współpracy z jednostką z Francji (Université de Haute-Alsace), gdzie został zaplanowany 3-miesięczny staż naukowy kierownika projektu – dr inż. Pauliny Bednarczyk.

Publikacje:

1. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Janina Kabatc-Borc*, Zbigniew Czech, High potential of new dyeing photoinitiators for fast curing of (meth)acrylate compositions under low intensity UV-Vis light, Polymer Chemistry, 2023, 34, <https://doi.org/10.1039/D3PY00764B>

Patenty:

1. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Układ inicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie, nr zgł. P.438370, nr ewid. 34-21, data zgłoszenia: 07.07.2021, patent nr PL 244289 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 03.01.2024; (*udział PB: 55%*)
2. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową tworzyw sztucznych i jego zastosowanie, nr zgł. P.438371, nr ewid. 35-21, data zgłoszenia: 07.07.2021, patent nr PL 244249 B1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 03.01.2024; (*udział PB: 60%*)

Zgłoszenia patentowe:

1. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448508, PR.540.06.2024, 7.05.2024 (*udział PB: 40%*)
2. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448629, PR.540.8.2024, 20.05.2024 (*udział PB: 50%*)
3. Paulina Bednarczyk, Alicja Balcerak-Woźniak, Janina Kabatc-Borc, Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową (met)akrylanów i jego zastosowanie, P.448754, PR.540.12.2024, 4.06.2024 (*udział PB: 20%*)
4. Janina Kabatc-Borc, Alicja Balcerak-Woźniak, Paulina Bednarczyk, Monika Dzwonkowska-Zarzycka, System fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie, P.448753, PR.540.13.2024, 4.06.2024 (*udział PB: 10%*)

- II. **Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie** – w ramach współpracy opracowano i badano nowe fotoreaktywne kopolimery. Badania realizowano w projekcie badawczo-wdrożeniowym LIDER oraz w projekcie naukowym OPUS. Współpraca zaowocowała szeregiem publikacji naukowych i patentów.

Projekty zrealizowane lub realizowane we współpracy:

1. Projekt naukowy finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 25 nr UMO-2023/49/B/ST8/00605 pt. „Systemy przezskórnego podawania leków wspomagane polem elektromagnetycznym”, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy, Miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii

Chemicznej i Procesowej) oraz Pomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie (Wydział Nauk o Zdrowiu)

2. Projekt badawczo-rozwojowy pt. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych modyfikacji leków o zwiększonej przepuszczalności skóry - AMINOPROFEN”, finansowany przez NCBR w ramach programu LIDER XI edycji, nr projektu: LIDER/53/0225/L-11/19/NCBR/2020, kierownik projektu: dr hab. inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, prof. ZUT, miejsce realizacji projektu: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych.

Publikacje:

1. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Joanna Rokicka, Adam Klimowicz, Zbigniew Czech, Sustainable UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for medical application, International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22, 11840. <https://doi.org/10.3390/ijms222111840>
2. Paula Ossowicz-Rupniewska, Kaja Szczepkowska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Łukasz Struk, Adam Klimowicz, New amino acid propyl ester ibuprofenates from synthesis to use in drug delivery systems, RSC Adv., 2022,12, 35779-35792, <https://doi.org/10.1039/D2RA05804A>
3. Karolina Zyburtowicz, Paulina Bednarczyk, Anna Nowak, Anna Muzykiewicz-Szymańska, Łukasz Kucharski, Aneta Wesołowska, Paula Ossowicz-Rupniewska, Medicinal anti-inflammatory patch loaded with lavender essential oil, International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25, 6171, <https://doi.org/10.3390/ijms25116171>

Patenty:

1. Paula Ossowicz-Rupniewska, Paulina Bednarczyk, Małgorzata Nowak, Joanna Klebko, Ewelina Świątek, Anna Nowak, Wiktoria Duchnik, Łukasz Kucharski, Plaster transdermalny i sposób wytwarzania plastra transdermalnego, nr zgł. P.441307, data zgłoszenia: 30.05.2022, patent nr PL 441307 A1, Urząd Patentowy RP, data udzielenia patentu: 04.12.2023 (*udział PB: 38%*)

III. **Université de Haute-Alsace, Functional Polymers Engineering** – w ramach współpracy rozpoczęto badania związane z fotoreaktywnymi układami i zgłoszono projekt naukowego do NCN w konkursie Sonatina, w którym zaplanowano staż naukowy dr inż. Pauliny Bednarczyk w jednostce we Francji.

IV. **Harbin Institute of Technology, Department of Polymer Science and Engineering** – w ramach współpracy realizowano badania związane z pracami w projekcie LIDER zakończone m. in. publikacją w czasopiśmie z bazy JCR.

Projekty zrealizowane we współpracy:

1. Projekt badawczo-rozwojowy pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED – INTELLAC”, finansowany przez NCBR w ramach programu LIDER X edycji, nr projektu: LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019, kierownik projektu: dr inż. Paulina Bednarczyk

Publikacje:

1. Paulina Bednarczyk*, Paula Ossowicz-Rupniewska, Joanna Kleboko, Joanna Rokicka, Yongping Bai, Zbigniew Czech, Self-healing UV-curable urethane (meth)acrylates with various soft segment chemistry, *Coatings* 2023, 13(12), 2045, <https://doi.org/10.3390/coatings13122045>

Wyjazdy, staże, praktyki oraz zatrudnienie w innych podmiotach:

1. Wykonawca pracy badawczej pt. „Opracowanie składu 3 formułacji na bazie składników o wysokim stopniu biodegradowalności. Formułacje różnią się zastosowaniem: a) środek do czyszczenia pokładów jachtów i łodzi (koncentrat); b) środek do czyszczenia burt z laminatu (koncentrat); c) uniwersalny środek do czyszczenia wnętrza jachtu-powłoki typu: drewno, tworzywa sztuczne, laminat (atomizer). Wykonanie oceny organoleptycznej (wygląd, zapach, kolor, stan skupienia) i badań fizykochemicznych, w tym oznaczenia: pH, gęstości, lepkości, rozpuszczalności w wodzie, współczynnika załamania światła); o numerze ODB nr 515-011132-ODB.2024.00392-05-8010111, w okresie 19.09.2024 – 31.12.2024 r., kierownik pracy naukowo-badawczej: dr hab. inż. Paula Ossowicz-Rupniewska; miejsce realizacji pracy: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych.
2. PPR ChemInnoTech sp. z o.o., Szczecin – Członek zarządu, COO (od 19.04.2024 r. do teraz); realizacja prac B+R dot. nowych kompozytów z materiałów odpadowych, w tym prace badawcze zostały kilkakrotnie nagrodzone oraz częściowo zastrzeżone w postaci zgłoszenia patentowego:
 - Laureat w konkursie „Szczecin_UP!” organizowanym przez Gminę Miasto Szczecin i koordynowane przez Szczeciński Park Naukowo-Technologiczny Sp. z o.o., nadzorowany przez Wydział Zarządzania Projektami Urzędu Miasta Szczecin za projekt pt. Bio-Photo-Polymer - Zrównoważona rewolucja w materiałach polimerowych, Szczecin, 7.03.2024
 - Laureat w konkursie 3W Challenge organizowanym przez Bank Gospodarstwa Krajowego, Idea 3W i The Heart; za projekt pt. ReBioComposite - Materiały kompozytowe na bazie żywic o wysokiej zawartości biowęgla i napelniaczy polimerowo-węglowych uzyskiwanych z przetwórstwa odpadów kompozytowych z sektora jachtowego i elementów konstrukcyjnych z farm wiatrowych, Warszawa, 26.02.2024
 - dokonanie zgłoszenia patentowego pt. Chemoutwardzalny kompozyt polimerowy” o numerze P.450351

3. Indigo sp. z o.o., Łódź, Szczecin – specjalista ds. B+R (od 1.09.2016 r. do teraz); Kierowanie projektami dot. prac badawczo-wdrożeniowych, dotyczących w szczególności opracowywania nowych fotoutwardzalnych spoiw lakierowych oraz nowatorskich fotoreaktywnych kompozycji lakierowych, opracowywanie receptur, specyfikacji produktów, koordynacja procesów wdrażania nowych produktów z przeznaczeniem na rynek polski i ogólnoswiatowy oraz wykonywanie analizy stanu techniki i rynku pod względem konkurencyjności i innowacyjności wdrażanych produktów. Ponadto: planowanie, organizowanie, koordynowanie oraz dokumentowanie działalności badawczo-rozwojowej laboratorium; wykonywanie planu i harmonogramu prac B+R oraz nadzorowanie ich przebiegu, zarządzanie projektami i ich koordynacja; przygotowywanie projektów, programów badawczych oraz badawczo-rozwojowych i udział w wykonaniu tych projektów; dokonywanie wyboru metodologii badań naukowych, opracowywanie prototypów i projektów pilotażowych, testowanie i walidacja nowych i ulepszonych produktów; tworzenie nowych receptur produktów kosmetycznych oraz ulepszenie obecnych; prowadzenie dokumentacji dla wdrażanego produktu w tym: specyfikacje jakościowe; karty technologiczne, protokoły z badań wewnętrznych i zewnętrznych, analiza dokumentów dla komponentów kosmetycznych; tworzenie dokumentacji PIF kosmetyków, roboczej wersji raportu bezpieczeństwa kosmetyku; analiza problemów technologicznych kosmetyków przy wdrażaniu do produkcji i rozwiązywanie tych problemów; przygotowanie, nadzorowanie i analiza testów aplikacyjnych; parametryzacja produktu oraz przeprowadzanie testów stabilności i kompatybilności; zlecenie i koordynowanie badań zewnętrznych; wsparcie merytoryczne działu marketingu; kontakt z dostawcami surowców; kontrola pomiarowych urządzeń laboratoryjnych oraz nadzór nad ich dokumentacją.
4. Danolit, Police – Konsultant ds. technologii (od 2020 roku do teraz) oraz Specjalista ds. rozwoju i jakości (od 12.08.2019 – 11.11.2019); Konsultacje technologiczne, wsparcie techniczne i merytoryczne w zakresie technologii procesowej i produktu. Doradztwo w zakresie formulacji i składników polimerowych, utwardzaczy i substancji pomocniczych. Planowanie i wykonywanie badań jakościowych oraz analiza badań realizowanych zewnętrznymi.

V. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

Promotor pomocniczy w przewodach doktorskich:

mgr inż. Małgorzata Nowak

- ORCID: 0000-0001-8756-990X,
- temat rozprawy doktorskiej: „Żywe fotoreaktywne zawierające biokomponenty i ich zastosowanie”,
- promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech
- cel rozprawy doktorskiej: Inspiracją do podjęcia prezentowanego zagadnienia badawczego w ramach rozprawy doktorskiej jest podyktowane dużym zapotrzebowaniem rynku na bioalternatywę dla polimerów otrzymywanych z surowców syntetycznych (pochodzących

z surowców ropopochodnych) spowodowanym sytuacją gospodarczą w Polsce i na świecie. Biosurowce stosowane w fotopolimeryzacji stanowią ważny kierunek rozwoju przemysłu chemicznego. Obecnie większość surowców wykorzystywanych w fotochemii polimerów pochodzi z wyczerpujących się zasobów paliw kopalnych, a przemysł polimerów odpowiada za około 7% światowego zużycia ropy i gazu. Zasoby kopalne są nieodnawialnym źródłem surowców i już się wyczerpują, a jeśli ich wykorzystanie nie będzie się zmniejszać, według prognoz wyczerpią się około roku 2050. Biosurowce stanowią ważną alternatywę dla surowców syntetycznych m.in. inne, ze względu na dobre właściwości fizykochemiczne i stosunkowo niskie koszty produkcji, które często pozyskiwane są ze źródeł odnawialnych lub w wyniku przerobu odpadów roślinnych. Przykładem zasobów odnawialnych wykorzystywanych do produkcji fotoreaktywnych surowców pochodzenia biologicznego są oleje roślinne. Zwykle wymagają wstępnej obróbki chemicznej, w wyniku której możliwe jest otrzymanie materiałów biologicznych, które w przyszłości mogą zastąpić surowce petrochemiczne. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się akrylowe oleje roślinne i ich pochodne, stosowane w „zielonych” fotoutwardzalnych polimerach, głównie ze względu na szereg zalet technicznych i handlowych. Celem pracy jest opracowanie metody otrzymywania biokomponentów fotoreaktywnych z surowców pochodzenia naturalnego oraz badanie ich właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych.

Opiekun grantu naukowego:

Projekt pt. „Fotoreaktywne materiały polimerowe otrzymywane z biokomponentów” finansowany był w ramach grantu Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i realizowany w ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzata Nowak; numer grantu: 540/106; okres realizacji: 01.06-31.12.2022 r. (łącznie 6 miesięcy); miejsce realizacji: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Promotor pomocniczy/opiekun prac magisterskich:

2019 - „Opracowanie, wytwarzanie i testowanie fotoutwardzalnych powłok na bazie biokomponentów”; mgr inż. Małgorzata Nowak, promotor: prof. Zbigniew Czech

2017 - „Badanie przyczepności fotoreaktywnych lakierów bezrozpuszczalnikowych utwardzanych promieniowaniem UV do szkła, stali, ABS i drewna”; mgr inż. Magdalena Kościelska, promotor: prof. Zbigniew Czech; ZUT in Szczecin

2014 - „Primery do paznokci stosowane do lakierów utwardzanych promieniami UV”; mgr inż. Monika Pawlikowska, promotor: prof. Zbigniew Czech; ZUT in Szczecin

Osiągnięcia organizacyjne:

Członek Rady dyscypliny Inżynieria Materiałowa w kadencji 2024-2028

Osiągnięcia popularyzujące naukę:

W trakcie swojej kariery naukowej brałam aktywny udział w 25 konferencjach naukowych, o zasięgu krajowym i międzynarodowym, podczas których prezentowałam wyniki swoich badań. Szczegółowy wykaz konferencji został umieszczony w załączniku nr 4. Ponadto, współorganizowałam międzynarodową konferencję naukową dotyczącą klejów i materiałów adhezyjnych („International Conference Pressure-Sensitive Adhesives and Adhesive Materials – research, development, technology and application”; 2015 i 2027 r. w Szczecinie oraz 2019 r. w Chinach). Brałam udział w wydarzeniach popularyzujących naukę, takich jak „Moc Naukowców” (2017 r.) oraz „Noc Innowacji” (2020 r.), gdzie prowadziłam warsztaty dotyczące fotoutwardzalnych powłok, dni otwarte dla uczniów szkół podstawowych oraz średnich, mających na celu zapoznanie zwiedzających z charakterystyką pracy na WTiCh ZUT w Szczecinie, tematyką inżynierii materiałowej, procesami otrzymywania powłok, ich utwardzania i charakterystyki właściwości, prowadziłam prezentacje dla uczniów szkół średnich (Technikum Informatyczne w Szczecinie) oraz pracowników otoczenia gospodarczego (jak np. Indigo sp. z o.o., Danolit, Jupiter Bach Polska) w ramach akcji promocyjnych, zachęcających do podjęcia studiów na oferowanych przez nas kierunkach lub współpracy naukowej.

VI. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej

Współpraca z biznesem lub instytucjami otoczenia biznesu:

1. Umowa poufności dotycząca wdrożenia wynalazku projektu LIDER dot. układu fotoinicjującego z polską firmą (umowa w całości objęta klauzulą poufności), umowa przygotowana przy współpracy z Regionalnym Centrum Innowacji i Transferu Technologii Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i Centrum Transferu Technologii (2023 r.)
2. Umowa poufności dotycząca wdrożenia wynalazku projektu LIDER dot. nowego spoiwa epoksy(met)akrylanowego z firmą z województwa zachodniopomorskiego (umowa w całości objęta klauzulą poufności), umowa przygotowana przy współpracy z Regionalnym Centrum Innowacji i Transferu Technologii Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i Centrum Transferu Technologii (2023 r.)

Kursy i szkolenia:

1. Szkolenie pt. „Zarządzanie projektami” organizowane przez Pomorze Zachodnie w ramach programu Akademickie Piątki Przystani Nauki, 2022 r.
2. Warsztaty/Szkolenie pt. „Zarządzanie i wdrażanie projektów B+R” organizowane przez Pomorze Zachodnie w ramach programu Akademickie Piątki Przystani Nauki, 2022 r.
3. Warsztaty/Szkolenie pt. „Ocena potencjału rynkowego pomysłu i/lub nowej technologii” organizowane przez Pomorze Zachodnie w ramach programu Akademickie Piątki Przystani Nauki, 2022 r.

4. Szkolenie pt. „Chiny partnerem gospodarczym dla zachodniopomorskich firm”, RCiTT, Szczecin, 2013 r.
5. Szkolenie pt. „Public Relations w nauce”, RCiTT, Szczecin, 2013 r.
6. Szkolenie pt. „ABC przedsiębiorczości akademickiej”, RCiTT, Szczecin, 2013 r.

Nagrody, wyróżnienia, stypendia:

2024 - Nagroda Rektora ZUT za osiągnięcia naukowe II stopnia za rok 2023

2024 - Laureat w konkursie pt. „Szczecin_UP!” organizowanym przez Gminę Miasto Szczecin i koordynowane przez Szczeciński Park Naukowo-Technologiczny Sp. z o.o., nadzorowany przez Wydział Zarządzania Projektami Urzędu Miasta Szczecin za projekt pt. „Bio-Photo-Polymer - Zrównoważona rewolucja w materiałach polimerowych”, Szczecin, 7.03.2024

2024 - Laureat w ogólnopolskim konkursie 3W Challenge organizowanym przez Bank Gospodarstwa Krajowego, Idea 3W i The Heart; za projekt pt. ReBioComposite - Materiały kompozytowe na bazie żywic o wysokiej zawartości biowęgla i napelniaczy polimerowo-węglowych uzyskiwanych z przetwórstwa odpadów kompozytowych z sektora jachtowego i elementów konstrukcyjnych z farm wiatrowych, Warszawa, 26.02.2024
2020 – Laureat Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec Przyszłości, za realizację projektu pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED – INTELLAC”; NCBR; Program Lider, Tychy, 27 lipca 2020 r

2020 – Nominacja do ogólnopolskiej nagrody Ambasador Innowacyjności przyznawanej przez Europejski Ośrodek Rozwoju Gospodarki, za wkład w rozwój innowacji w Polsce, nieszablonowe myślenie, pionierskie projekty, nowe idee i niezwykle rozwiązania. Nagrody przyznawane były na Międzynarodowym Forum Gospodarczym organizowanym przez Europejski Ośrodek Rozwoju Gospodarki we współpracy z Polską Agencją Rozwoju Biznesu.

2017, 2016, 2015 – trzykrotne otrzymanie stypendium Prezydenta Miasta Szczecin dla najlepszych doktorantów. Jest to program stypendialny dla najzdolniejszych studentów i doktorantów jest jednym z instrumentów realizacji Polityki wspierania rozwoju nauki i szkolnictwa wyższego. Ma na celu przyciągnięcie kadry naukowej dla miasta i środowiska naukowego Szczecina oraz zapobieganie odpływowi młodych, zdolnych absolwentów uczelni i naukowców z jego terenu.

2015 - Wyróżnienie w konkursie “Innowacja jest kobietą” organizowanym przez Fundację Kobiety Nauki.

2015 - Złoty medal za wynalazek na międzynarodowych targach IENA w Norymberdze (The 67th iENA Nuremberg International Trade Fair “Ideas-Inventions-New Products”, Niemcy) za wynalazek pt. „Fotoutwardzalne lakiery uretanowoakrylanowe do zastosowań zewnętrznych”.

G. Zestawienie sumaryczne dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy obejmuje 34 artykuły w czasopismach naukowych (w tym 15 opublikowane przed otrzymaniem stopnia doktora), z czego 33 opublikowane zostały w czasopismach znajdujących się w bazie JCR, o sumarycznym współczynniku wpływu Impact Factor wynoszącym 89,571 (w tym IF = 78,789 po doktoracie). Liczba cytowań moich prac wg bazy Web of Science wynosi 267, a index Hirscha 10. W moim dorobku po uzyskaniu stopnia naukowego doktora znajduje się 1 rozdział w monografii. Wyniki mojej pracy badawczej były prezentowane na 25 krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych w formie 11 wystąpień ustnych, 60 posterów oraz 65 publikacji w materiałach konferencyjnych. Jestem autorem lub współautorem 59 patentów (w tym 10 po uzyskaniu stopnia doktora) i 5 zgłoszeń patentowych (zarejestrowanych w UPRP po uzyskaniu stopnia doktora).

.....

(podpis wnioskodawcy)