

Autoreferat

dr inż. Agnieszka Honorata Kowalczyk

Szczecin, grudzień 2016

1. Imię i nazwisko

Agnieszka Honorata Kowalczyk (z d. Butwin)

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

A) Uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera

- uczelnia: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;
- kierunek: Technologia Chemiczna;
- specjalność: Technologia Chemiczna Organiczna;
- tytuł pracy dyplomowej: „*Epoksydacja alkoholu krotylowego na katalizatorze Ti-MCM-48*”;
- miejsce realizacji pracy: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- promotor pracy: dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska;
- data obrony pracy dyplomowej: 26 czerwca 2007 r.

B) Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej

- uczelnia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- specjalność: Technologia Polimerów;
- tytuł pracy doktorskiej: „*Badania nad syntezą i sieciowaniem samoprzylepnych klejów strukturalnych na bazie poliakrylanów*”;
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech;
- data obrony pracy doktorskiej: 27 września 2011 r.;
- recenzenci pracy:
 - prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów);
 - prof. dr hab. inż. Zbigniew Roślaniec (Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej);

Praca doktorska została wyróżniona decyzją Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

A) Zatrudnienie na stanowisku specjalisty

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- okres zatrudnienia: od listopada 2015 r.

B) Zatrudnienie na stanowisku asystenta naukowego

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- okres zatrudnienia: listopad 2012 r. - październik 2015 r.;
- funkcje pełnione w trakcie zatrudnienia: główny wykonawca projektu pt.. „Przemysłowe kleje konstrukcyjne o właściwościach samoprzylepnych” (kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech) Programu Badań Stosowanych Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Moim osiągnięciem naukowym, uzyskanym po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej Technologia Chemiczna i określonym w art. 16. ust. 2 Ustawy jest cykl powiązanych tematycznie publikacji pt.:

„Wpływ chemicznej i fizycznej modyfikacji materiałów adhezyjnych na ich wybrane właściwości”

Cykl prac obejmuje 17 publikacji ([H-1]÷[H-17]) w czasopismach ze współczynnikiem *Impact Factor* oraz 3 patenty krajowe ([H-18]÷[H-20]) dokumentujące osiągnięcia techniczne. Ponadto, opis osiągnięcia naukowego odnosi się do niepublikowanych raportów etapowych i końcowych ze współrealizowanych przeze mnie projektów badawczych, co jest dopuszczalne zgodnie z art. 16. ust. 3 Ustawy.

B) Lista publikacji i patentów

[H-1] Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, Janina Kabatc, Jolanta Świdarska, 2012, „*UV-cross-linkable acrylic pressure-sensitive adhesives for industrial application*”, *Polymer Bulletin*, 69, 71-80.

[H-2] Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, 2011, „*Development of photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives coated at room temperature and use for removable and repositionable self-adhesive materials*”, *Polish Journal of Chemical Technology*, 13, 31-34.

[H-3] Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, Janina Kabatc, Jolanta Świdarska, Lu Shao, Yongping Bai, 2012, „*Influence of selected photoinitiators type II on tack, peel adhesion and shear strength of UV-crosslinked solvent-borne acrylic pressure-sensitive adhesives used for medical applications*”, *Polymer Bulletin*, 68, 441-452.

- [H-4] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Janina Kabatc, Jolanta Świdarska, **2012**, „*Photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives containing copolymerizable photoinitiators based on benzophenones*”, *European Polymer Journal*, 48, 1446-1454.
- [H-5] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Karolina Górka, Urszula Głuch, Lu Shao, **2012**, „*Influence of the unsaturated photoinitiators kind on the properties of UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives*”, *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 83-87.
- [H-6] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Janina Kabatc, Lu Shao, Yongping Bai, Jolanta Świdarska, **2013**, „*UV-initiated crosslinking of photoreactive acrylic pressure-sensitive adhesives using excimer-laser*”, *Polymer Bulletin*, 70, 479-488.
- [H-7] Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, Urszula Głuch, Janina Kabatc, **2012**, „*Influence of selected photoinitiators on important properties of photoreactive acrylic pressure-sensitive adhesives*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 118-123.
- [H-8] Zbigniew Czech, Lu Shao, Agnieszka Kowalczyk, Janina Kabatc, Jolanta Świdarska, **2013**, „*Photocrosslinking of solvent-based acrylic pressure-sensitive adhesives by the use of selected photoinitiators type I'*”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22, 2398-2410.
- [H-9] Zbigniew Czech, Agnieszka Butwin, Janina Kabatc, **2011**, „*Photoreactive s-triazine as crosslinking agents for UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 3621-3627.
- [H-10] Zbigniew Czech, Janina Kabatc, Agnieszka Kowalczyk, Dominika Sowa, Ewa Madejska, **2015**, „*Application of selected 2-methylbenzothiazoles as cationic photoreactive crosslinkers for pressure-sensitive adhesives based on acrylics*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 58, 1-6.
- [H-11] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*UV-curable epoxy varnishes modified with polyvinyl resins*”, *Progress in Organic Coatings*, 89, 100-105.
- [H-12] Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk, **2016**, „*Characterization of self-adhesive structural tapes modified with polyvinyl acetal resins*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 67, 44-48.
- [H-13] Zbigniew Czech, Walerian Arabczyk, Agnieszka Helminiak, Agnieszka Kowalczyk, **2013**, „*Influence of iron carbide filler in carbon matrix on the tack, peel adhesion, shear strength of acrylic pressure-sensitive adhesives*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 40, 210-214.
- [H-14] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Robert Pełech, Rafał Wróbel, Lu Shao, Yongping Bai, Jolanta Świdarska, **2012**, „*Using of carbon nanotubes and nano carbon black for electrical conductivity adjustment of pressure-sensitive adhesives*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 36, 20-24.

[H-15] Zbigniew Czech, Robert Pelech, Agnieszka Kowalczyk, Arkadiusz Kowalski, Rafał Wróbel, „Electrically conductive acrylic pressure-sensitive adhesives containing carbon black”, 2011, Polish Journal of Chemical Technology, 13, 81-85.

[H-16] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Lu Shao, Xi-Quan Cheng, Shai Quan, Yong-Ping Bai, 2013, „Novel acrylic pressure-sensitive adhesives (PSA) containing silver particles”, Journal of Adhesion Science and Technology, 13, 1446–1454.

[H-17] Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk, Zbigniew Czech, 2012, „Synthesis and properties of solid structural adhesives modified in-situ using 1D and 2D-type microfillers”, International Journal of Adhesion and Adhesives, 32, 76-81.

[H-18] Janina Kabatc, Zbigniew Czech, Katarzyna Jurek, Agnieszka Kowalczyk, Joanna Ortyl, 2015, „Sieciowalna promieniowaniem UV kompozycja polimerowa”, patent PL 218917, Polska, Urząd Patentowy RP.

[H-19] Janina Kabatc, Zbigniew Czech, Katarzyna Jurek, Agnieszka Kowalczyk, Joanna Ortyl, 2015, „Zastosowanie pochodnych 2-metylobenzoksazolu jako kationowych fotoinicjatorów do sieciowania fotoreaktywnych kopolimerów poliakrylanowych”, patent PL 219937, Polska, Urząd Patentowy RP.

[H-20] Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, 2014, „Sposób wytwarzania prekursora samoprzylepnych taśm strukturalnych przewodzących prąd elektryczny oraz połączenie materiałów przewodzących prąd elektryczny”, patent PL 216734, Polska, Urząd Patentowy RP.

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

W zarysie, przedstawiony cykl prac naukowych dotyczy modyfikacji chemicznej (za pomocą związków (foto)reaktywnych, w tym fotoinicjatorów, oraz żywic poliwinylacetalowych) i fizycznej (napełniaczami mikro- i nanocząstkowymi) spoiw klejowych i powłokowych w celu nadania im odpowiednich właściwości, głównie samoprzylepnych, wytrzymałościowych i specjalnych (tj. przewodnictwa elektrycznego). Wspomniane spoiwa bazowały na kopolimerach (met)akrylanowych, zawierających grupy epoksydowe i/lub hydroksylowe, oraz na mało- i średnicząsteczkowych żywicach epoksydowych (dianowych i cykloalifatycznych). Spośród przedstawionych prac publikacje [H-1]÷[H-7] traktują o modyfikacji chemicznej kopolimerów akrylanowych za pomocą ketonów aromatycznych jako rodnikowych fotoinicjatorów kopolimeryzujących, zaś publikacje [H-8]÷[H-10] oraz patenty [H-18] i [H-19] odnoszą się do modyfikacji chemicznej wspomnianych kopolimerów fotoinicjatorami pierwszego- lub drugiego rodzaju oraz nowymi fotoinicjatorami kationowymi. W dwóch pracach ([H-11],[H-12]) omówiono modyfikację chemiczną, za pomocą żywic poliwinylacetalowych, kopolimerów zawierających grupy epoksydowe, a w publikacjach [H-13]÷[H-17] oraz w patencie [H-20] opisano modyfikację fizyczną wybranych grup materiałów adhezyjnych z wykorzystaniem napełniaczy mikro- i nanocząstkowych. Część przytoczonych

w niniejszym załączniku wyników prac badawczych zawarto ponadto w nieopublikowanych sprawozdaniach etapowych i końcowych z realizacji projektów badawczych.

W celach redakcyjnych w niniejszym przewodniku stosowano następujące skróty monomerów:

AA	– kwas akrylowy	BEA	– akrylan benzoiny	HBA	– akrylan 4-hydroksybutylu
MA	– akrylan metylu	EHA	– akrylan 2-etyloheksylu	GMA	– metakrylan glicydyłu
EA	– akrylan etylu	HEA	– akrylan 2-hydroksyetylu	HDDA	– diakrylan 1,6-heksanodiolu
n-BA	– akrylan n-butylu	HPA	– akrylan 2-hydroksypropylu	ABP	– 4-akryloilooksybenzofenon

Procesy polimeryzacji/sieciowania monomerów i żywic reaktywnych, inicjowane promieniowaniem ultrafioletowym, znane są od ponad 60 lat i stosowane np. do wytwarzania powłok dekoracyjnych i ochronnych oraz w technice dentystycznej [1,2]. Kluczową rolę odgrywa w nich rodzaj zastosowanego fotoinicjatora, który to pod wpływem promieniowania ultrafioletowego generuje rodniki bądź jony inicjujące proces polimeryzacji monomerów nienasyconych, epoksydowych bądź oksetanowych. Ze względu na mechanizm inicjowanej fotopolimeryzacji wyróżnia się ogólnie dwa typy fotoinicjatorów (FI), tj. rodnikowe i kationowe. Rodnikowe FI dzielą się na:

- fotoinicjatory pierwszego rodzaju (FI-I), które po absorpcji kwantu promieniowania UV ulegają α - lub β -rozszczerpieniu (tzw. fotofragmentacji) w reakcji jednocząsteczkowej. Do FI-I należą pochodne benzoiny, benzyloketale, α -hydroksyalkilofenony oraz tlenki acylofosfiny [1,3];
- fotoinicjatory drugiego rodzaju (FI-II), które do utworzenia rodników (po absorpcji promieniowania UV) wymagają obecności koinicjatora, tj. donora elektronów (zazwyczaj w tej roli stosuje się aminy trzeciorzędowe [3]). Do FI-II zalicza się pochodne aromatycznych ketonów (najczęściej benzofenonu, tioksanonu oraz kamforochinonu), w których grupami chromoforowymi mogą być m.in. grupy alkilowe, aryłowe, halogenowe, alkilosulfonowe czy nadestrowe [1].

Powstało wiele opracowań naukowych o nowych substancjach fotoinicjujących polimeryzację rodnikową akrylanów czy polimeryzację jonową (szczególnie kationową) epoksydów i układów epoksydowo-akrylanowych, a także nt. fotopolimeryzacji układów dyspersyjnych czy też fotopolimeryzacji kontrolowanej [2]. Pod koniec lat 90. ubiegłego wieku Allen i współpracownicy przewidywali, że w przyszłości głównym kierunkiem w fotochemii będą fotoinicjatory zdolne do współreagowania (np. kopolimeryzacji) z monomerami oraz fotoinicjatory oligo- lub polimeryczne [1]. Pierwsze prace na ten temat ukazały się już w latach 80. ub.w.; Carlini i inni otrzymali kopolimery ABP (FI-II) oraz 4-winylobenzofenonu (FI-II) z wybranymi komonomerami akrylanowymi, tj. MA, HEA lub akrylanem mentylu. Porównanie wspomnianych fotoinicjatorów kopolimerowych z małącząsteczkowym fotoinicjatorem benzofenonowym, tj. 4-(2-metylopropionyloksy)benzofenonem, w reakcji fotopolimeryzacji diakrylanów wykazało, że te pierwsze odznaczają się wyższą aktywnością fotochemiczną, przy czym aktywność ta zależy od rodzaju komonomera akrylanowego

użytego do otrzymania fotoinicjatora polimerycznego. Potwierdzono także, że mechanizm tworzenia rodników przebiega na drodze wewnątrzcząsteczkowego odszczepienia wodoru zarówno z łańcucha głównego jak i bocznego kopolimeru [4,5]. Zespół Carliniego nie przewidział jednak obszarów potencjalnego zastosowania badanych układów. Dostrzegł je natomiast amerykański potentat na rynku produktów adhezyjnych; w 1988 r. ukazał się patent firmy 3M, w którym zastrzeżono sposób otrzymywania i zastosowanie kopolimeryzujących ketonów aromatycznych (w tym ABP) w technologii samoprzylepnych wyrobów medycznych [6]. Później tematyka fotoinicjatorów, opartych na (poli)akryloilooksybenzofenonie, była jednakże długo pomijana w pracach naukowych. W kompendium dot. fotoinicjatorów, autorstwa Fouassiera i Lalevéla z 2012 r. [7], jest tylko krótka wzmianka (poparta jedną publikacją) na temat akryloilooksybenzofenonów i ich interesujących właściwości. Chociaż do tego czasu ukazały się dwie prace na temat mechanizmu sieciowania [8] i sposobu monitorowania procesu fotopolimeryzacji z udziałem akryloilooksybenzofenonów [9] oraz cztery publikacje o sieciowaniu promieniowaniem ultrafioletowym kopolimerów akrylanowych z udziałem ABP przeznaczonych na kleje samoprzylepne [10-13]. W pracy [10] mowa jest o kopolimerach EHA-ABP (otrzymane z nich usieciowane filmy klejowe wykazywały niestety niską kohezję*), w publikacji [11] skupiono się jedynie na badaniu skurczu filmów klejowych zawierających kopolimer EHA-MA-AA-ABP, zaś w kolejnej [12] w ograniczonym zakresie testowano kopolimer EHA-AA-ABP. Natomiast w ostatnim z przytoczonych artykułów [13] omówiono wykorzystanie kopolimeru EHA-MA-AA-ABP do otrzymania termotopliwej bezrozpuszczalnikowej kompozycji klejowej. W 2011 r. prof. Krajnc z Uniwersytetu w Ljublanie podsumował, iż jest stosunkowo mało prac naukowych analizujących wpływ rodzaju kompozycji klejowej z wbudowanym fotoinicjatorem na cechy uzyskanych filmów samoprzylepnych [14]. Jak wskazują przytoczone przykłady, charakterystyka i kierunki potencjalnego zastosowania fotoinicjatorów kopolimeryzujących nie zostały dostatecznie zgłębione, co ujawnia się w niewielkiej liczbie publikacji naukowych o obiegu światowym. Warto tutaj zaznaczyć, iż o ile sieciowanie polimerowych materiałów powłokowych, zawierających fotoinicjatory kopolimeryzujące i inne, należy traktować jako metodę wytwarzania takich produktów, to w wypadku materiałów samoprzylepnych wprowadzanie FI i sieciowanie filmów winno traktować się jako sposób ich modyfikacji. Wynika to z faktu możliwości uzyskania nieusieciowanych filmów klejowych o cechach samoprzylepnych.

Z podobną sytuacją – jak w wypadku stosowania fotoinicjatorów kopolimeryzujących – mamy do czynienia w obszarze modyfikacji materiałów samoprzylepnych za pomocą napełniaczy mikro- i nanocząstkowych. Znane są tylko nieliczne doniesienia naukowe na ten temat i opisują one zastosowanie (i) mikrocząstkowego tlenku cynku, kaolinu, węglanu wapnia, tlenku magnezu,

* termin „kohezja” jest umownym synonimem wytrzymałości na ścinanie samoprzylepnych filmów klejowych (jednostka: N; lub $N/6,25 \text{ cm}^2$). W wypadku stosowania określonego obciążenia próbki jej kohezję wyraża się w jednostkach czasu (liczonego od momentu obciążenia próbki aż do jej zniszczenia).

siarczaniu sodu (w roli modyfikatorów właściwości reologicznych klejów kauczukowych [15]), (ii) mikrocząstkowego grafitu i nanocząstkowej sadzy (modyfikatory wł. elektrycznych klejów samoprzylepnym z kopolimeru styren-EHA [16]), (iii) nanocząstkowego grafitu (modyfikator przewodności cieplnej kleju poliakrylanowego [17]), (iv) nanocząstkowego grafitu pokrytego niklem (modyfikator właściwości magnetycznych kleju poliakrylanowego [18]), (v) tlenku grafenu (modyfikacja stabilności termicznej kleju samoprzylepnego z lepiszczem fotoreaktywnym [19]) lub (vi) grafenu (modyfikator przewodności elektrycznej kleju poliakrylanowego [20]). Nowsze badania ukierunkowane są na testowanie materiałów organiczno-nieorganicznych np. cząstek poli(akrylanu n-butylu) zawierającego nanocząstkową krzemionkę jako modyfikatora właściwości samoprzylepnych [21]. Należy tutaj zaznaczyć, iż jedną z pierwszych prac traktującą o zastosowaniu sadzy oraz nanorurek węglowych w roli dodatków elektroprzewodzących w kleju samoprzylepnym była publikacja [H-14] o czym wspominają badacze z Chungnam National University z Korei [19]. Niemniej jednak należy stwierdzić (za słowami prof. Nováka ze Słowackiej Akademii Nauki z 2007 r.), że opracowanie kleju o cechach samoprzylepnych i relatywnie wysokim przewodnictwie elektrycznym jest ambitnym wyzwaniem badawczym [22].

W pracach [H-1] i [H-2] otrzymano i scharakteryzowano materiały samoprzylepne bazujące na produktach rodnikowej kopolimeryzacji wybranych monomerów akrylanowych z ABP w obecności rozpuszczalnika organicznego. Natomiast w artykułach [H-3]÷[H-7] stosowano ABP i jego pochodne (FI-II), otrzymane przez Habilitantkę podczas praktyki przemysłowej w firmie PolyChem (Niemcy), a także inne doświadczalne produkty tej firmy, tj.:

- 4-akryloilooksyetyloksybenzofenon (AEBP);
- 4-akryloilooksybutoksybenzofenon (ABBP);
- 4-akryloilooksyheksoksybenzofenon (AHBP);
- 4-akryloilooksyoktoksybenzofenon (AOBP);
- 4-akryloilooksyetyloksykarbonylo-4'-chlorobenzofenon (ACCP).

Dodatkowo testowano także inne kopolimeryzujące FI-II, tj. akrylan benzoiny (BEA) oraz mieszaninę 4-akryloilooksyoligoetylenoksykarbonylobenzofenonów (Uvecryl P36; UCB, Belgia).

W publikacji [H-1] opisano wpływ chemicznej modyfikacji kopolimeru EHA-EA-AA, przeznaczonego do formułowania kleju samoprzylepnego, za pomocą fotoinicjatora ABP (dodatek w zakresie 0,1÷0,8 % wag. masy wszystkich monomerów). Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem zawartości ABP w układzie wzrasta jego lepkość - nawet o 100% po wprowadzeniu 0,8 % wag. ABP. Nieznacznie wzrosła też wagowo średnia masa cząsteczkowa (o ok. 3%) oraz polidispersja takiego kopolimeru (o ok. 6%). Uległa obniżeniu natomiast liczbowo średnia masa cząsteczkowa (o ok. 3,1%). W uzyskany fotoreaktywnych lepiszczach poliakrylanowych wykryto jedynie obecność nieprzereagowanego EHA (0,09 % wag.) i EA (0,04 % wag.). Wytworzone z ich udziałem filmy klejowe (o gramaturze 60 g/m²) naświetlono promieniowaniem UV o dł. fali w zakresie 315-380 nm. Ujawniono wpływ czasu naświetlania oraz dawki promieniowania UV na właściwości samoprzylepne

uzyskanych produktów, tj. kleistość, adhezję do stali oraz kohezję w temp. 20°C oraz 70°C. Stwierdzono, że wydłużenie czasu naświetlania (w zakresie do 1 min) jak i zwiększenie gęstości dawki promieniowania (do 100 mJ/cm²) redukuje kleistość taśm. Ponadto kleistość była tym niższa im wyższa była zawartość ABP, co wytłumaczono jego wpływem na wzrost gęstości usieciowania naświetlonego filmu klejowego. Co ciekawe, adhezja filmów poliakrylanowych zależała od dodatku ABP oraz (nieliniowo) od czasu naświetlania i osiągnęła wartość maksymalną (ok. 19 N/25 mm) przy najwyższej zawartości ABP (0,8 % wag.) i po 1 min napromieniania. Taki film klejowy cechował się także najwyższą kohezją w temp. 20°C (120 N) i 70°C (40 N). Generalnie kohezja filmów polimerowych także rosła wraz ze zwiększeniem udziału ABP w układzie i wydłużeniem czasu naświetlania próbek (w zakresie do 1 min). Generalnie, przeprowadzone badania wskazały, iż taśmy o wysokich właściwościach samoprzylepnych można uzyskać sieciując (1 min, 100 mJ/cm²) kopolimer akrylanowy zawierający 0,3 % wag. ABP. Warto zaznaczyć, iż tego typu filmy poliakrylanowe mogą znaleźć zastosowanie w produkcji medycznych artykułów adhezyjnych ze względu na znikomą zawartość nieprzereagowanych monomerów.

W publikacji [H-2] opisano natomiast modyfikację fizyczną fotoreaktywnego lepiszcza stanowiącego produkt kopolimeryzacji EHA, MA, AA i ABP (2 % wag.). Badania te miały na celu otrzymanie filmów klejowych (o adhezji rzędu 2÷4 N/25 mm) do wytwarzania łatwousuwalnych wyrobów samoprzylepnych, a przez to ukazanie nowych potencjalnych zastosowań fotoreaktywnych kopolimerów akrylanowych. Jako modyfikator właściwości reologicznych lepiszcza bezrozpuszczalnikowego zastosowano akrylan 2-[(butylokarbamylo)oksy]etylu (Genomer 1122; Rhan, Szwajcaria), zaś jako modyfikatory właściwości adhezyjnych (tj. adhezji do stali, PP oraz PVC) użyto glikolu polialkilenowego, polioksyetylenowanego oktylofenolu, polioksyetylenowanej pochodnej kwasu fosforowego (dodatek rzędu 0,5÷7 % wag.) lub też kwasu stearynowego (10 % wag.). Stwierdzono, że zastosowanie już 4 % wag. wspomnianych dodatków umożliwia wytworzenie filmów klejowych o pożądanej adhezji (≤ 4 N/25 mm); szczególnie korzystne okazało się wprowadzenie do układu polioksyetylowanego oktylofenolu (2,5 N/25mm) lub nasyconego kwasu tłuszczowego (< 1 N/25mm). W artykule ujawniono także zależność między gramaturą filmu klejowego (z udziałem wspomnianego kwasu), jego kleistością oraz adhezją do stali. Okazało się, że gramatura nie determinuje kleistości filmu, natomiast jej wzrost (z 15 do 120 g/m²) powoduje ponad 2,5-krotne zwiększenie adhezji. Wszystkie badane próbki naświetlano średniociśnieniową lampą rtęciową stosując gęstość dawki energii promieniowania UV równą 1,5 J/cm². Opublikowany sposób wytwarzania samoprzylepnych filmów klejowych o niskiej adhezji, z zastosowaniem mało lepkiej, fotosieciowalnej i bezrozpuszczalnikowej kompozycji polimerowej, pozwala uzyskać wyroby klejowe o pożądanej przyczepności do podłoża, które zachowują swoje właściwości nawet po dłuższym czasie sezonowania w podwyższonej temperaturze (28 dni w temp. 60°C). Rozwiązanie to było możliwe dzięki wbudowaniu fotoinicjatora ABP w strukturę kopolimeru akrylanowego.

Biorąc pod uwagę pozytywne rezultaty badań przedstawionych w [H-1] i [H-2] zrealizowano serię prac dot. porównania właściwości klejów samoprzylepnych, z kopolimerów akrylanowych zawierających ABP, z klejami modyfikowanymi kopolimeryzującymi FI-II będącymi pochodnymi ABP ([H-3]÷[H-5]). W artykule [H-3] omówiono badania produktów kopolimeryzacji EHA, MA i AA (~71:25:4 m/m) z ABP, AEBP, ACCP lub komercyjną mieszaniną 4-akryloilo-oksyoetylenoksykarbonylobenzofenonów, Uvecryl P36 (0,1÷2 % wag.). Natomiast w [H-4] kopolimer EHA-MA-AA (65:30:5 m/m), modyfikowano chemicznie za pomocą ABP, AEBP, ABBP lub AHBP (0,05 ÷ 1 % wag.), przy czym filmy samoprzylepne otrzymywano z układów bezropuszczalnikowych (zastosowano dwuetapowe oddestylowanie rozpuszczalnika z kopolimeru). W pracy [H-5] do modyfikacji innego kopolimeru (tj. EHA-AA) zastosowano ABP, AEBP, ABBP, AHBP i AOBP (0,05 ÷ 1,5 % wag.).

W pracy [H-3] stwierdzono, że modyfikacja chemiczna kopolimeru akrylanowego EHA-MA-AA, za pomocą pochodnych ABP, zwiększa lepkość jego roztworów; przykładowo wprowadzenie 2 % wag. FI-II spowodowało wzrost lepkości o 50% (ABP), 33% (AEBP) lub 20% (ACCP). Tylko próbki zawierające Uvecryl P36 (tj. komercyjną mieszaninę FI-II o dłuższym łańcuchu oksyetylenowym) charakteryzowały się mniejszą lepkością niż wyjściowy roztwór kopolimeru. W pracy tej stwierdzono (stosując metodę chromatografii gazowej) tylko nieznaczną zawartość nieprzereagowanych monomerów w uzyskanych kopolimerach, tj. EHA (< 0,09 % wag.) oraz MA (< 0,03 % wag.) co wskazało, że testowane FI łatwo ulegają kopolimeryzacji. Natomiast badania wpływu testowanych modyfikatorów na masy cząsteczkowe i polidispersję otrzymanych kopolimerów dowiodły, iż dodatek FI-II generalnie podwyższa wagowo średnią masę cząsteczkową i polidispersję kopolimerów zaś obniża ich liczbowo średnią masę cząsteczkową (podobne zależności zauważono także w pracach [H-4] i [H-5]). Jedynie w wypadku kopolimerów z Uvecryl P36 zarejestrowano spadek M_w o ok. 10% [H-3]. Otrzymane filmy klejowe (o gramaturze 60 g/m²) naświetlano przez 1 min promieniowaniem UV-A, stosując gęstość dawki energii rzędu 800 mJ/cm² [H-3] lub 120 mJ/cm² ([H-4] i [H-5]). Zbadano wpływ testowanych fotoinicjatorów na kleistość, adhezję i kohezję w temp. 20 i 70°C, a także na skurcz polimeryzacyjny/sieciowania wytworzonych filmów klejowych. Przeprowadzone badania wskazały, iż wraz ze wzrostem zawartości FI-II w kopolimerze kleistość filmów polimerowych maleje, ich kohezja rośnie, zaś adhezja początkowo rośnie a następnie ulega obniżeniu. Najwyższe spadki kleistości odnotowano dla próbek zawierających ABP, tj. o 45% [H-3], 47% [H-4] i 53% [H-5]; filmy klejowe z pozostałymi fotoinicjatorami cechowały się kleistością niższą o ok. 30÷40% względem taśm bez FI-II. Stwierdzono także, że kleistości filmów zależy od masy cząsteczkowej zastosowanego FI-II. W omawianych pracach stwierdzono, że dodatek (do 0,3 % wag.) testowanych FI-II powoduje wzrost adhezji filmów klejowych w porównaniu do próbek referencyjnych, przy czym najwyższą wartość analizowanego parametru zarejestrowano dla próbek zawierających 0,1 % wag. ABP lub AEBP ([H-3]÷[H-5]). Uzyskanie kohezji filmów klejowych (rzędu 120 N) możliwe jest natomiast w efekcie wprowadzenia

do kopolimeru 0,3 % wag. ABP, 0,5 % wag. AEBP lub 1,5 % wag. ACCP [H-3]; w pracach [H-4] i [H-5] opisano filmy o niższej kohezji (90 N) przy zastosowaniu wspomnianych ilości ABP lub AEBP. Udowodniono ponadto, że zastosowanie testowanych fotoinicjatorów - w roli modyfikatorów chemicznych kopolimerów akrylanowych - wpływa korzystnie na zmniejszenie skurczu usieciowanych filmów klejowych. Szczególnie dobre rezultaty osiągnięto w wypadku filmów zawierających ABP (skurcz poniżej 0,5%). Generalnie stwierdzono, że filmy klejowe z ABP charakteryzują się lepszymi właściwościami względem próbek z pozostałymi fotoinicjatorami kopolimeryzującymi. Pozytywny wpływ ABP na testowane cechy przypisano długiemu czasowi życia rodnika ABP w stanie tripletowym. Ponadto cząsteczka ABP jest mała (w porównaniu z innymi testowanymi FI-II) co wpływa na bliskość usieciowanych łańcuchów kopolimerowych, a zatem powoduje powstanie gęstej sieci polimerowej. Uznano więc, że pozostałe fotoinicjatory, tj. AEBP, ABBP, AHBP oraz AOBP są mniej reaktywne (w porównaniu z ABP) ze względu na występującą w strukturze grupę etylenową (stwierdzono, że pełni ona funkcję grupy osłabiającej indukcję rodników, a co za tym idzie zmniejszającą efektywność fotosieciowania) ([H-4], [H-5]). Z kolei zaproponowano, że niska efektywność ACCP w procesie fotosieciowania jest spowodowana obecnością atomu chloru w cząsteczce tego FI, który to przyczynia się do skrócenia czasu życia rodnika poprzez tzw. efekt dużego atomu [H-3]. Niemniej jednak podsumowano, że aby otrzymać filmy klejowe o bardzo dobrych właściwościach samoprzylepnych (tj. kleistości >11 N, adhezji >16 N, kohezji >90 N) oraz niskim skurczu sieciowania, zaleca się stosować 0,1÷0,3 % wag. ABP lub 0,5 % wag. AEBP (w zależności od użytych komonomerów akrylanowych).

W badaniach opisanych w [H-1]÷[H-5] naświetlanie próbek prowadzono z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej (MPM). W pracy [H-6] porównano natomiast właściwości filmów klejowych napromienionych światłem emitowanym przez MPM (200÷400 nm, gęstość dawki energii 600 mJ/cm², czas naświetlania 20 s) lub światłem monochromatycznym emitowanym przez laser ekscymerowy (EXL) (351 nm, 5,4 mJ/cm², 20 s). W badaniach stosowano kopolimery EHA (94,9÷93 % wag.), AA (5 % wag.) oraz ABP, ACCP lub BEA (0,1÷2 % wag.). Ocenie poddano kleistość, adhezję, kohezję i skurcz usieciowanych filmów polimerowych (gramatura 60 g/m²) z różnym udziałem wspomnianych FI. Wykazano, iż zastosowanie światła monochromatycznego do naświetlania filmów poliakrylanowych nie wpływa znacząco na ich właściwości; odnotowano jedynie nieznaczny wzrost kleistości i adhezji filmów (o 0,2÷0,8 N/25mm) w stosunku do próbek naświetlanych lampą rtęciową. Warto jednak zaznaczyć, iż zastosowanie lasera umożliwia uzyskanie filmów klejowych o wysokiej kohezji (120 N, 20°C) przy niższym udziale ABP (0,1 % wag.) niż ma to miejsce w wypadku stosowania MPM (0,3 % wag. ABP). Próbki traktowane EXL cechowały się ponadto mniejszym skurczem (< 0,5 mm). Ze względów ekonomicznych lasery ekscymerowe nie są jak dotąd wykorzystywane w przemyśle klejów samoprzylepnych.

Zastosowanie fotoinicjatorów kopolimeryzujących, tj. ABP, AEBP lub ABBP (udziały w zakresie 0,05÷1 % wag.) do modyfikacji chemicznej układu obejmującego EHA (50 % wag.), n-BA

(24 % wag.), MA (20 % wag.) i AA (4,8-3,9 % wag.) omówiono w pracy [H-7]. W celach porównawczych testowano również klasyczne środki sieciujące znane w technologii klejów samoprzylepnych, a mianowicie acetyloacetonian glinu (AlACA), acetyloacetonian tytanu (TiACA) oraz żywicę melaminowo-formaldehydową (Cymel 303; Cytec, Belgia). Dowiedziono, że fotosieciowanie kopolimerów, zawierających pochodne benzofenonu, daje filmy wyższej jakości niż sieciowanie termiczne wyjściowego kopolimeru (podczas odparowania rozpuszczalnika z filmów klejowych w temp. 105°C). Wprowadzenie ABP (0,1 % wag.) podwyższyło kleistość filmów o 10% względem próbki z AlACA (0,1 % wag.; najwyższa kleistość spośród filmów sieciowanych termicznie); zwiększenie dodatku ABP (do 0,3 % wag) spowodowało dalszy wzrost tej cechy (o ok. 20%). Filmy klejowe poddane fotosieciowaniu wykazywały także wyższą adhezję - o 20% w porównaniu do próbek z AlACA i o ok. 40% względem próbek z żywicą melaminowo-formaldehydową. W wypadku kohezji filmów w temp. 20°C to najwyższą jej wartość (ok. 120 N) odnotowano dla próbek z ABP (0,3 % wag.), AlACA (0,8 % wag.), TiACA lub Cymel 303 (1 % wag.). Powyższe dane wskazały, iż fotosieciowanie cienkich filmów poliakrylanowych stanowi bardziej dogodny/efektywny sposób wytwarzania klejów samoprzylepnych w porównaniu do powszechnie stosowanych metod sieciowania termicznego.

Dalsze badania porównawcze w zakresie modyfikacji klejów, poprzez ich fotosieciowanie lub sieciowanie termiczne, prowadzono w ramach projektu pt. „Przemysłowe kleje konstrukcyjne o właściwościach samoprzylepnych” (Program Badań Stosowanych, NCBR), którego Habilitantka była głównym wykonawcą oraz autorem sprawozdań etapowych i raportu końcowego [23]. Zamierzeniem wspomnianego projektu było otrzymanie klejów konstrukcyjnych w postaci taśm dwustronnie klejących. Wyroby takie, po aplikacji na łączone podłoża (metalowe lub szklane), poddaje się utwardzeniu termicznemu uzyskując wysokowytrzymałe spoiny klejowe. Docelowo projektowane taśmy miały charakteryzować się długim czasem życia w temperaturze pokojowej (powyżej 1 miesiąca), wysokimi właściwościami samoprzylepnymi oraz wytrzymałością na ścinanie powyżej 7 MPa. W trakcie realizacji projektu otrzymano i scharakteryzowano serię kopolimerów epoksyakrylanowych (zawierających 0,1÷0,5 % wag. ABP oraz GMA, n-BA i zamiennie HEA, HPA lub HBA), które stanowiły główny składnik lepiszczący (oprócz dianowej żywicy epoksydowej, utwardzacza utajonego i promotora adhezji) klejów/taśm dwustronnie klejących (o gramaturze 120÷150 g/m²). Okazało się, iż takie stosunkowo grube filmy klejowe wykazują niedostateczną kohezję po procesie naświetlania (obserwowano zniszczenie kohezyjne w trakcie badania). Dlatego też kompozycje klejowe były dodatkowo modyfikowane nienasyconymi monomerami lub oligomerami (w ilości 1 lub 2 nst), tj. aromatycznymi epoksyakrylanami, alifatycznymi lub aromatycznymi uretanoakrylanami (15 produktów firmy BASF, Niemcy) oraz komercyjnymi FI-I (0,5, 1 lub 2,5 nst) z grupy α -hydroksyketonów, aromatycznych estrów kwasu glikoksalowego, tlenku acylofosfin i ich mieszanin (łącznie osiem różnych FI-I). W ramach projektu zbadano przebieg procesów fotosieciowania nienasyconych monomerów inicjowanych wspomnianymi FI-I metodą foto-

DSC (promieniowanie w zakresie dł. fali 320÷480 nm). Analiza uzyskanych wyników wykazała, iż α -hydroksyketon i tlenek acylofosfiny są bardziej aktywne w procesie fotosieciowania epoksyakrylanów i uretanoakrylanów niż pozostałe testowane FI-I. Generalnie, zastosowanie modyfikatorów z grupy aromatycznych epoksyakrylanów oraz wspomnianych FI-I skutkowało najbardziej wyraźną poprawą nie tylko właściwości samoprzylepnych (zarejestrowano nawet 70% wzrost adhezji przy akceptowalnej kohezji), ale także wytrzymałości na ścinanie utwardzonych spoin [23]. Wyniki tych badań zostały dodatkowo zaprezentowane przez Habilitantkę w formie komunikatu na 8. Kongresie Technologii Chemicznej w Rzeszowie (2015). Metodę kopolimeryzacji ABP z wybranymi monomerami akrylanowymi, umożliwiającą otrzymanie fotoreaktywnych spoiw do samoprzylepnych klejów konstrukcyjnych (strukturalnych), zastrzeżono w patencie [24].

W trakcie realizacji omawianego projektu [23] otrzymano także kopolimery GMA i n-BA (oraz zamiennie HEA, HPA lub HBA) bez udziału ABP. Przygotowane z nich lepiszcza (jak poprzednio z udziałem dianowej żywicy epoksydowej, utwardzacza utajonego i promotora adhezji) modyfikowano za pomocą acetyloacetonianu glinu, acetyloacetonianu cyrkonu lub acetyloacetonianu żelaza (dodatek 0,05÷2,0 nst). Spośród filmów sieciowanych termicznie (gramatura 120÷150 g/m²) najlepszymi właściwościami samoprzylepnymi cechowały się te z AlACA. Jednakże kompozycje (i filmy) z udziałem acetyloacetonianu glinu miały zbyt krótki czas życia (czas przydatności do utwardzenia termicznego) w temp. pokojowej, aby zastosować je do otrzymywania samoprzylepnych klejów konstrukcyjnych. Prowadzono także badania nad sieciowaniem kopolimerów hydroksyakrylanowych (otrzymanych z udziałem HEA, HPA lub HBA) za pomocą diizocyjanianu izoforonu (IPDI), diizocyjanianu dicykloheksylometanu (dodatek 1÷7 nst), a także blokowanego IPDI (b-IPDI; dodatek do 5 nst). Z przeprowadzonych badań wynika, iż kompozycje klejowe z izocyjanianami cechują się krótkim czasem przydatności do aplikacji, zaś po usieciowaniu termicznym (w temp. 120°C) wykazują niższą adhezję do stali (<12 N/25 mm) niż filmy z ABP poddane fotosieciowaniu. W ramach badań testowano także alkoksytitaniany i cyrkoniany jako związki sieciujące kopolimery z grupami hydroksylowymi i ew. epoksydowymi. Badania wskazały, że szczególnie reaktywny jest polimeryczny tytanian butylu. Większość uzyskanych filmów klejowych cechowała się niestety niską kohezją (do kilkunastu godzin) oraz występowaniem pęknięć kohezyjnych podczas badań adhezji i kohezji (czego nie obserwowano dla wcześniej omawianych próbek z ABP, nienasyconymi monomerami oraz FI-I poddanych fotosieciowaniu).

Dalsze badania nad fotosieciowaniem filmów samoprzylepnych, z wykorzystaniem fotoinicjatorów niekopolimeryzujących, opisano w pracach [H-8]÷[H-10]. W pierwszym artykule [H-8], wspólnie z badaczami z Harbin Institute of Technology z Chin, oceniono wpływ modyfikacji nienasyconego kopolimeru akrylanowego (EHA-MA-AA-HDDA) za pomocą komercyjnie dostępnych α -fotodysocjujących FI-I. W tym zakresie przetestowano eter izopropylowy benzoiny (Trigonal 15; AkzoNobel, Japonia), 1-hydroksycykloheksyloacetofenon (Irgacure 184; BASF, Niemcy), 1,1,1-trichloroacetofenon (Trigonal P1; AkzoNobel), 2-hydroksy-2-metylo-1-fenilo-

propanon (Darocure 1173; BASF) oraz tlenek benzoilodietylfosfiny (APO, BASF). W trakcie fotolizy wspomnianych inicjatorów tworzą się rodniki benzoilowe, którym przypisano wiodący udział w procesie fotosieciowania nienasyconego poliakrylanu. W przypadku dwóch FI, tj. Irgacure 184 i Darocure 1173 powstają także rodniki wodorowe wpływające dodatkowo na poprawę właściwości fotosieciowanych filmów polimerowych (próbki z udziałem tych fotoinicjatorów miały najlepsze właściwości samoprzylepne, głównie kohezję). Niemniej jednak osiągnięte rezultaty (np. kohezja rzędu 50 N) nie dorównywały tym zarejestrowanym dla układów z ABP i jego pochodnymi.

W pracy [H-9] opisano wpływ fotoinicjatorów trichlorometylo-*s*-triazynowych na kleistość, adhezję i kohezję filmów poliakrylanowych (EHA-MA-AA-HDDA, gramatura 60 g/m²). Przetestowano pięć fotoinicjatorów różniących się rodzajem podstawnika w pozycji 6 pierścienia *s*-triazyny, w tym 2,4-bis-(trichlorometylo)-6-(*p*-metoksystrylo)-*s*-triazynę (MOST). Próbki z MOST cechowały się najłabszymi właściwościami, co wytłumaczono obecnością wiązania nienasyconego w cząsteczce związku (spowodowało to wzrost gęstości usieciowania napromienionych filmów). W pracy [H-9] zaproponowano także mechanizm fotosieciowania kopolimerów (poza działaniem wolnych rodników generowanych przez pochodne *s*-triazyny), w którym następuje odszczepienie atomu wodoru z łańcucha EHA, co skutkuje powstaniem cząsteczki HCl jako produktu ubocznego. Jakkolwiek rozważane *s*-triazyny (oprócz MOST) okazały się stosunkowo aktywnymi fotoinicjatorami to uzyskane z ich udziałem filmy ustępowały - pod względem właściwości samoprzylepnych - filmom z akryloilooksybenzofenonami.

Omówione powyżej prace dotyczyły tematyki modyfikacji właściwości samoprzylepnych klejów akrylanowych w efekcie ich fotosieciowania według mechanizmu rodnikowego. Natomiast artykuł [H-10] dotyczył badań nad sieciowaniem kopolimerów epoksyakrylowych z zastosowaniem fotoinicjatorów kationowych (wytworzonych przez zespół dr hab. inż. Janiny Kabatc z Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy). Do lepiszcza akrylanowego typu BA-GMA (80:20 m/m) wprowadzano dijononowe pochodne 2-metylobenzotiazolu, różniące się długością łańcucha (łącznika) alifatycznego w strukturze [odpowiednio pięć grup metylenowych (fotoinicjator o symbolu SS5) lub dziesięć grup metylenowych (SS10)]. Jak dowiedziono, wielkość cząsteczki FI ma wpływ na jego zdolność inicjowania polimeryzacji (sieciowania) lepiszcza; w układzie zawierającym SS10 otwarcie pierścienia epoksydowego przebiega łatwiej (niż w wypadku SS5). Dlatego też samoprzylepne filmy klejowe modyfikowane SS10 cechowały się niższą kohezją (spowodowaną wysokim stopniem usieciowania kopolimeru). Niemniej jednak zastosowanie obu wspomnianych pochodnych 2-metylobenzotiazolu umożliwiło otrzymywanie filmów o akceptowalnych właściwościach samoprzylepnych. Układy zawierające 1 % wag. analizowanych FI wykazywały adhezję rzędu 14 N/25 mm, zaś kohezja wynosiła 90 N. Podobne, pozytywne rezultaty uzyskano w efekcie fotosieciowania kompozycji epoksyakrylowych z fotoinicjatorami kationowymi pochodnymi 2-metylobenzoksazolu. Skład wspomnianych kompozycji oraz zastosowanie wymienionych FI objęto ochroną patentową ([H-18],[H-19]).

W pracy [H-11] przedstawiono wyniki badań fotoreaktywnych kompozycji powłokowych, modyfikowanych żywicami poliwinylacetalowymi, przeprowadzonych w ramach projektu pt. „*Materiały powłokowe sieciowane wysokoefektywnymi fotoinicjatorami kationowymi z zastosowaniem techniki UV-LED*” [25]. Jakkolwiek w podstawowej substancji błonotwórczej, tj. w 3,4-epoksycykloheksanokarboksylanie-3,4-epoksycykloheksylometylu (EEC), jedynie rozpuszczono żywice poliwinylbutyralowe (o symbolach PVB-1 lub PVB-2) lub żywicę poliwinylbutyralowo-stat-etylalową (PVBA), to dodatki te pełniły funkcję modyfikatorów chemicznych utwardzonej żywicy EEC. Wiadomo bowiem, iż grupy hydroksylowe (a takie były obecne w stosowanych żywicach PVB i PVBA) biorą udział w reakcji polimeryzacji kationowej grup epoksydowych. Proces polimeryzacji inicjowano handlowym FI jodoniowym, a mianowicie heksafluoroantymonianem bis(4-dodecylo-fenyl)jodoniowym (Deuteron UV1240; Deuteron, Niemcy). Aspektem nowości naukowej w pracy było zastosowanie wspomnianych żywic poliwinylacetalowych, głównie w celu poprawy jakości powierzchni wymalowań. W ramach badań przeprowadzono analizę procesu fotosieciowania kompozycji lakierowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV (foto-DSC) stosując promieniowanie o długości fali 320-500 nm. Stwierdzono, że stopień konwersji grup reaktywnych w układzie, w momencie największej szybkości wydzielania ciepła reakcji polimeryzacji, ulega obniżeniu w efekcie wprowadzenia żywic PVB-1 i PVBA (udział modyfikatora na poziomie 10 lub 20% wag. lakieru). Ponadto uległ wydłużeniu czas, liczony od rozpoczęcia naświetlania próbki do momentu, w którym wydziela się największa ilość ciepła (t_{max}), oraz czas do osiągnięcia 50% konwersji grup epoksydowych ($t_{0.5}$). Tylko w wypadku kompozycji z żywicą PVB-2 obecność wspomnianego modyfikatora nie spowodowała wyraźnych zmian analizowanych parametrów (t_{max} oraz $t_{0.5}$) co powiązano z ogólnie niższą zawartością grup hydroksylowych w tym poliwinylacetalu. Dodatkowo przeanalizowano (z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera; FTIR) wpływ testowanych pochodnych poli(alkoholu winylowego) na konwersję grup epoksydowych żywicy EEC. Stwierdzono, iż wartość konwersji tych grup maleje wraz ze wzrostem zawartości żywicy poliwinylacetalowej w kompozycji powłokowej (najbardziej w wypadku PVB-2 i PVBA), co było oczywiście spowodowane obecnością grup hydroksylowych w układzie; wiadomo bowiem z literatury, iż hydroksyzwiązki wpływają na wartość rozpatrywanej cechy w układach epoksydowych (sieciowanych w efekcie fotopolimeryzacji kationowej) przy czym ważny jest stosunek grup epoksydowych do hydroksylowych (tzw. parametr R). W artykule zauważono także, iż na właściwości badanej kompozycji powłokowej wpływa struktura chemiczna zastosowanych żywic. Próbki cechujące się podobną wartością parametru R (EEC+PVB-1, EEC+PVBA), różniły się bowiem stopniem konwersji grup epoksydowych (niższy odnotowano dla kompozycji z PVBA). Zaproponowano, iż jest to spowodowane różnicą lepkości (długością łańcuchów polimerowych i ich strukturą) i różnicą temperatur zeszklenia modyfikatorów. Obie te cechy wpływają na mobilność łańcuchów i przez to na reaktywność żywic w układzie. Niemniej jednak zastosowanie żywic poliwinylacetalowych (szczególnie PVB-1 oraz PVB-2) jako

modyfikatorów fotosieciowalnych lakierów epoksydowych pozwala na uzyskanie dobrej jakości powłok lakierniczych (gładkich, o wysokim połysku) o dobrych właściwościach mechanicznych. Poza przytoczoną pracą [H-11], udział Habilitantki w projekcie Lider III obejmował także badania (foto-DSC, FTIR) procesów fotopolimeryzacji kationowej wytworzonych bezrozpuszczalnikowych kopolimerów epoksyakrylanowych. Do ich sieciowania wykorzystywano FI kationowe handlowe oraz nowe, wytworzone przez dr inż. Joannę Ortyl z Politechniki Krakowskiej. Wyniki przeprowadzonych badań zawarto w raportach etapowych oraz końcowym projekcie [25].

Wspomniane żywice poliwinylacetalowe zostały także wykorzystane do modyfikacji fizycznej/chemicznej lepischer samoprzylepnych termoutwardzalnych klejów konstrukcyjnych. W pracy [H-12], której fragmenty zaprezentowano na międzynarodowej konferencji pt. „*International Conference on Structural Adhesive Bonding AB2015*” w Portugalii, przedyskutowano wpływ wspomnianych wcześniej żywic PVB-1, PVB-2 i PVBA [H-11] (tu o symbolach odpowiednio M-B20, M-B30 i P-BL16) na konwersję grup epoksydowych i stopień usieciowania kleju, cechy samoprzylepne (adhezję i kohezję), a także na wytrzymałość mechaniczną spoin klejowych. W omawianej pracy [H-12] przeprowadzono modyfikację kompozycji klejowej składającej się z fotosieciowalnego kopolimeru epoksyakrylanowego, zawierającego fotoinicjator ABP, oraz dianowej żywicy epoksydowej. W artykule ujawniono, iż dodatek wspomnianych żywic poliwinylacetalowych (w ilości do 1 cz. wag./100 cz. wag. kompozycji klejowej) powoduje wzrost adhezji filmów polimerowych do stali (nawet o 60% w wypadku M-B30 i P-BL16). Efekt ten wytłumaczono zjawiskiem istnienia plastyfikatu żywic poliwinylacetalowych z kopolimerem epoksyakrylanowym i żywicą dianową (wspomniane dwa modyfikatory polimerowe cechowały się wyższym stopniem acetalizacji niż M-B20, co skutkowało zapewne lepszą kompatybilnością z pozostałymi składnikami spoiwa klejowego). Wzrost zawartości modyfikatorów (> 1 nst; szczególnie P-BL16) powodował już jednak spadek adhezji filmów, co powiązano ze wzrostem średniej temp. zeszklenia spoiwa (P-BL16 cechował się wyższą temp. zeszklenia niż pozostałe żywice poliwinylbutyralowe). Przeprowadzone testy ujawniły także, że udział poliwinylacetalu w kleju wyraźnie wpływa na wytrzymałość na ścinanie złączy aluminiowych. Przy mniejszym udziale (tj. 0,5 nst) żywice poliwinylbutyralowe (M-B20, M-B-30) bardziej poprawiają właściwości mechaniczne spoin niż żywica poliwinyl-butyralowa-*stat*-etylalowa (P-BL16). Natomiast w wypadku większej zawartości modyfikatora wyższą wytrzymałość na ścinanie zanotowano dla spoin z P-BL16. W artykule [H-12] wskazano na zależność wytrzymałości mechanicznej i stopnia usieciowania spoiwa klejowego; ten ostatni parametr (oznaczony metodą DSC) nie korelował jednak z wartością konwersji grup epoksydowych (FTIR) (podobnie jak w [H-11]). Ogólnie, konwersja grup epoksydowych rosła wraz ze wzrostem zawartości testowanych modyfikatorów w kompozycji klejowej (nawet o 80 % w przypadku zastosowania poliwinylbutyralu o najwyższej zawartości grup wodorotlenowych, tj. M-B20). Wiadomo, że grupy te biorą udział w kationowym procesie polimeryzacji żywic epoksydowych, jednakże zbyt duża zawartość grup OH skutkuje znacznym obniżeniem wytrzymałości mechanicznej

materiału. Wpływ testowanych żywic poliwinylacetalowych na stopień usieciowania i konwersję grup epoksydowych termoutwardzalnych spoiw klejowych przypisano więc głównie zawartości niezacetalizowanych grup hydroksylowych w tych modyfikatorach.

Kolejnym osiągnięciem naukowym dot. materiałów adhezyjnych jest cykl prac na temat fizycznej modyfikacji klejów samoprzylepnych, bazujących na kopolimerach (epoksy)akrylanowych, za pomocą napełniaczy nano- i mikrocząstkowych ([H-13]÷[H17] oraz [H-20]). Badania te prowadzono głównie w celu nadania przewodnictwa elektrycznego spoinom klejowym oraz poprawy ich wytrzymałości mechanicznej.

W pracy [H-13] przedstawiono wyniki modyfikacji fizycznej kleju, zawierającego kopolimer typu EHA-AA (97:3 m/m), za pomocą nanocząstek Fe₃C wytworzonych w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Ochrony Środowiska (ZUT w Szczecinie). Wspomniany nanonapełniacz (o średnicy ziarna ok. 32 nm i powierzchni właściwej 4,3 m²/g) zdyspergowano w kleju za pomocą disolwera, przy czym jego zawartość w kompozycji wynosiła 1,3÷10 % wag. Filmy klejowe (60 lub 90 g/m²) były sieciowane za pomocą acetyloacetonianu tytanu (0,35 % wag.). W pracy określono wpływ Fe₃C na podstawowe właściwości uzyskanych filmów klejowych, tj. kleistość, kohezję oraz adhezję (w tym w funkcji czasu kontaktu filmu z podłożem stalowym i szklanym, czyli tzw. usuwalność kleju). Odnotowano, iż wprowadzenie modyfikatora nanocząstkowego powoduje wyraźną redukcję kleistości filmów polimerowych (nawet o ok. 80%), kohezji (ponad 60% już przy minimalnej zawartości Fe₃C) oraz adhezji (o ok. 40%). Zjawisko to wytłumaczono tym, że cząstki nanonapełniacza (o nieregularnym kształcie ziarna), znajdujące się na powierzchni filmu klejowego, zmniejszają powierzchnię styku pomiędzy matrycą polimerową z podłożem. Co ciekawe, zastosowanie nanonapełniacza wpłynęło korzystnie na usuwalność filmów klejowych. Nawet po trzech miesiącach, od zaaplikowania filmu klejowego na podłoże stalowe lub szklane, nie zaobserwowano zjawiska wzrostu adhezji względem wartości wyjściowej (badanie po 1 dniu), które to często występuje w wypadku klejów samoprzylepnych (adhezja wzrasta w funkcji czasu). Zaproponowano, iż fizyczna modyfikacja kleju napełniaczem nanocząstkowym typu Fe₃C jest dogodną metodą otrzymywania filmów o akceptowalnych właściwościach samoprzylepnych (przy minimalnej zawartości dodatku) i dobrej usuwalności uwzględniając długi czas kontaktu taśm z podłożem.

W pracach [H-14]÷[H-16] skupiono się na uzyskaniu elektroprzewodzących filmów klejowych w efekcie ich modyfikacji napełniaczami nanocząstkowymi. Warto zauważyć, iż handlowe, przewodzące prąd elektryczny bezośnikowe taśmy samoprzylepne dostępne są dopiero od 2011 r., a więc od czasu opublikowania ww. prac. Niemniej jednak najbardziej rozpowszechnione są taśmy na nośnikach, jak np. najnowszy wyrób firmy 3M obejmujący – oprócz przewodzącego filmu klejowego z proszkiem niklu – dwie warstwy przewodzącej folii poliestrowej zawierającej miedzionikiel. Jak dotąd ukazało się niewiele publikacji naukowych na temat modyfikacji kopolimerów akrylanowych dodatkami przewodzącymi prąd elektryczny.

W pracach [H-14] i [H-15] jako modyfikatory właściwości elektrycznych filmów klejowych zastosowano nanonapełniacze węglowe, tj. sadzę (CB) o średnicy cząstek ok. 30 nm lub nanorurki węglowe (NT) o średnicy 50 nm; natomiast w [H-16] wykorzystano proszek srebra ($\phi 60\div 100$ nm). Głównymi lepiszczami testowanych klejów były (ko)polimery akrylanowe: w [H-14] był to poli(akrylan n-butyłu), w [H-15] kopolimer EHA-AA (96:4 m/m), zaś w [H-16] kopolimer EHA-BA-AA (50:45:5 m/m). Przed wprowadzeniem dodatków elektroprzewodzących przeprowadzono dodatkową modyfikację fizyczną (ko)polimerów za pomocą żywic terpeno-fenolowych (Detrophene T105 lub Detrophene T115, DRT, Francja) i estrów kalafonii (Bevelite 62-L z firmy Hercules, Holandia lub Tragum 2331 WS, Tramaco, Japonia). Skutkowało to wysoką adhezją filmów odniesienia (> 40 N/25mm) w stosunku do ich gramatury (60 g/m²). Niestety zastosowanie dodatków nanocząstkowych (CB, NT lub Ag) znacząco obniżyło kleistość i adhezję próbek [nawet do ok. 2,5 N/25mm (kleistość) i ok. 7,5 N/25mm (adhezja) w wypadku układów zawierających 40 % wag. CB [H-15]; wzrosła natomiast kohezja badanych materiałów. Najwyższy przyrost tej właściwości odnotowano w wypadku klejów z poli(akrylanu n-butyłu) zawierających 25 % wag. nanorurek węglowych (+112%) lub sadzy (+75%) [H-14]. Wprowadzenie większej ilości sadzy (40 % wag., lepiszcze typu EHA-AA) podwyższyło kohezję tylko o 16% [H-15]; podobnie było w wypadku zastosowania nanocząstek srebra (kopolimer EHA-BA-AA) [H-16]. Poza badaniem cech samoprzylepnych i wytrzymałościowych wyznaczono przewodnictwo elektryczne uzyskanych filmów klejowych oraz próg perkolacji. Najwyższym przewodnictwem (rzędu $110\div 120$ S/cm) charakteryzowały się filmy klejowe z wysoką zawartością srebra ($25\div 40$ % wag.) [H-16]. W dalszej kolejności były to układy zawierające poli(akrylan n-butyłu) i nanorurki węglowe (50 S/cm, 25 % wag. NT) lub sadzę (45 S/cm, 25 % wag.) [H-14]. Natomiast najniższym przewodnictwem elektrycznym charakteryzowały się filmy klejowe z kopolimeru EHA-AA modyfikowane sadzą (ok. 16 S/cm, $25\div 40$ % wag. CB) [H-15]. Reasumując powyższe można stwierdzić, iż nanocząstkowe srebro najbardziej (w stosunku do testowanych gatunków sadzy i nanorurek węglowych) podwyższyło przewodność elektryczną filmów polimerowych, redukując jednocześnie ich właściwości samoprzylepne. Analiza mikroskopowa próbek z Ag ujawniła niecałkowite rozproszenie tego napełniacza w matrycy polimerowej (pomimo zastosowania dyspergowania wysokoobrotowego). Stwierdzono ponadto, iż zaobserwowana aglomerację nanocząstek sadzy w filmach (20 i 25 % wag. CB) wpływa pozytywnie na ich przewodnictwo elektryczne. Należy zaznaczyć, iż omówione artykuły ([H-14] \div [H-16]) są jak dotąd nielicznymi opublikowanymi pracami dot. otrzymywania elektroprzewodzących bezośnikowych filmów samoprzylepnych. Ich pierwowzorem były badania dotyczące zastosowania mikrocząstek metali i stopów (m.in. proszków aluminium, cynku, molibdenu, mosiądku, srebra, złota) i/lub sadzy oraz kopolimeru akrylanowego i żywicy epoksydowej do wytwarzania przewodzących prąd materiałów klejowych (co stanowi treść patentu [H-20]).

W związku z realizacją wspomnianego już wcześniej projektu Programu Badań Stosowanych („Przemysłowe kleje samoprzylepne o właściwościach samoprzylepnych”)[23] prowadzono także

nowatorskie prace w zakresie otrzymywania elektroprzewodzących konstrukcyjnych klejów samoprzylepnych. Kompozycje takie, w postaci bezośnikowych taśm dwustronnie klejących, przeznaczone są do trwałego łączenia elementów metalowych (głównie stalowych i aluminiowych); ich utwardzanie następuje podczas zgrzewania elektrycznego łączonych elementów. Badania te zakończyły się złożeniem zgłoszenia patentowego w UPRP [26]. W przedstawionym do ochrony patentowej rozwiązaniu wartym uwagi jest aspekt zastosowania w taśmie dwóch rodzajów modyfikatorów, tj. proszku aluminium oraz cieczy jonowych (z anionem tetrafluoroboranowym). Część wyników wspomnianych badań zaprezentowano na 8. Kongresie Technologii Chemicznej w Rzeszowie (2015); rezultaty testów opisano w raportach rocznych i raporcie końcowym projektu [23].

W pracy [H-17] zaprezentowano efekty modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej, przeznaczonej do wytwarzania konstrukcyjnych klejów samoprzylepnych, za pomocą mikrocząstkowych napełniaczy typu 1D (płytkowe) i 2D (iglaste). Jako napełniacze 1D zastosowano płytki szklane GF001 (grubość $1\div 1,3\ \mu\text{m}$) i GF007 ($5,5\div 10\ \mu\text{m}$; Glassflake, Wielka Brytania), zaś jako 2D - wollastonity Vansil HR-325 ($\varnothing 0,5\div 3\ \mu\text{m}$), Vansil HR 1500 ($\varnothing 2,4\div 12\ \mu\text{m}$; R.T. Vanderbilt, USA) oraz epoksysilanowany wollastonit Tremin 939-300FST ($\varnothing 1\div 9\ \mu\text{m}$; Quartzwerke, Niemcy). Testowane samoprzylepne taśmy konstrukcyjne bazowały na fotosieciowalnym kopolimerze GMA-HPA-BA-ABP (składnik samoprzylepny) oraz krajowej dianowej żywicy epoksydowej. Wspomniane wcześniej napełniacze mikrocząstkowe wprowadzano w ilości 20 cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. wag. kopolimeru epoksyakrylanowego (dodatek na etapie jego syntezy). Przeanalizowano wpływ napełniaczy na właściwości samoprzylepne uzyskanych taśm (przed utwardzeniem termicznym), przebieg procesu utwardzania taśm (metodą DSC), konwersję grup epoksydowych (metodą FTIR) próbek utwardzonych w temp. 140°C (15 min lub 30 min) oraz wytrzymałość na ścinanie klejonych złączy aluminiowych. Stwierdzono, iż testowane napełniacze tworzą przeszkody przestrzenne w matrycy polimerowej, co wpływa znacząco na analizowane parametry; w wypadku właściwości samoprzylepnych stwierdzono, iż wprowadzenie modyfikatorów spowodowało redukcję adhezji do stali i kleistości nawet o 30% (próbki z Vansil HR-325). Tak jak w wypadku klejów modyfikowanych Fe_3C [H-13] złożono to na karb mniejszej powierzchni kontaktu filmu klejowego (matrycy) z podłożem, co było spowodowane obecnością napełniacza w próbce. Poprawę właściwości samoprzylepnych (o ok. 5%) uzyskano tylko w wypadku zastosowania wollastonitu pokrytego epoksysilanem. Prawdopodobnie było to związane z obecnością cienkiej warstwy spoiwa klejowego na organofilowej powierzchni cząstek napełniacza znajdujących się na powierzchni testowanych filmów (zapobiegło to zmniejszeniu powierzchni jego kontaktu z podłożem). Ponadto, odnotowano znaczący wpływ dodatku mikronapełniaczy na proces termicznego utwardzania próbek; stwierdzono obniżenie entalpii reakcji oraz podwyższenie temperatury pików egzotermicznych. Nie zauważono natomiast korelacji pomiędzy temperaturą zeszklenia próbek z napełniaczami a ich cechami samoprzylepnymi (szczególnie kleistością i adhezją); filmy o najniższej temperaturze zeszklenia nie

wykazywała bowiem najlepszej kleistości czy adhezji. Ponadto, wyniki badań konwersja grup epoksydowych (FTIR) w utwardzonych/wygrzanych spoinach klejowych potwierdziły wspomniane wcześniej zjawisko zahamowania procesu utwardzania lepizcza w efekcie jego modyfikacji napełniaczami mikrocząstkowymi (DSC). Wartość konwersji dla próbki odniesienia była znacznie wyższa (o ok. 20÷30%) w porównaniu do wyników dla układów modyfikowanych. Stwierdzono, że różnica ta zależy od wielkości cząstek napełniacza, a więc także od ich liczby w matrycy (mikronapełniacz o większym ziarnie stwarza mniej przeszkód przestrzennych). Chociaż znakomita większość modyfikowanych klejów pozwalała uzyskać złącza o pożądanej wytrzymałości na ścinanie (tj. >7 MPa), to próbka niemodyfikowana była pod tym względem lepsza (13,3 MPa). Powiązano to z mniejszą konwersją grup epoksydowych w testowanych układach napełnionych (a więc ich mniejszym stopniem usieciowania względem próbki referencyjnej). W pracy [H-17] wskazano ponadto, że wytrzymałość na ścinanie klejów, modyfikowanych płytkami szklanymi GF001 oraz wollastonitami Vansil HR1500 lub Vansil HR325, nie zależy znacząco od czasu utwardzania (w wypadku próbki odniesienia zaobserwowano zjawisko przehartowania). Analiza zdjęć mikroskopowych przełomów próbek klejów (po testach wytrzymałościowych) nie wykazała delaminacji pomiędzy matrycą polimerową a napełniaczami. Dodatkowo, stwierdzono jednorodne zdyspergowanie mikronapełniaczy w spoiwie klejowym. Podsumowując, w artykule ujawniono, iż modyfikacja strukturalnego kleju samoprzylepnego handlowymi napełniaczami płytkowymi i iglastymi wyraźnie wpływa na jego właściwości (w głównej mierze przyczyniają się do tego efekty steryczne). Zastosowanie takiego typu modyfikatorów daje szczególnie dobre rezultaty w wypadku konieczności dłuższego utwardzania złączy. Należy w tym miejscu nadmienić, iż praca ta została opisana jako nowość naukowa w monografii [27].

Podsumowanie - elementy nowości naukowej

Główną wartością (z)realizowanych przeze mnie prac naukowych w zakresie chemicznej oraz fizycznej modyfikacji spoiw klejowych i powłokowych jest możliwość zastosowania ich wyników w praktyce przemysłowej. Przeprowadzone badania nie są jednak pozbawione elementów nowości naukowych, które ubogacają technologię chemiczną, a w szczególności technologię fotoreaktywnych materiałów adhezyjnych. Należą do nich m.in.:

- zbadanie wpływu kopolimeryzującego fotoinicjatora ABP i jego pochodnych (tj. AEBP, ABBP, AHBP, AOBP, ACCP) oraz komercyjnych kopolimeryzujących FI-II (BEA i Uvecryl P36) na właściwości kopolimerów akrylanowych (tj. lepkość, masy cząsteczkowe, polidispersję, zawartość nieprzereagowanych monomerów) oraz cechy samoprzylepne uzyskanych z nich filmów klejowych (tj. kleistość, adhezję, kohezję);
- porównanie metody fotosieciowania filmów klejowych (modyfikowanych kopolimeryzującymi FI-II) z metodą ich sieciowania za pomocą pochodnych metaloorganicznych, żywic melaminowo-formaldehydowych oraz diizocyjanianów;

- zastosowanie fotoinicjatorów trichlorometylo-s-triazynowych (FI-I) do modyfikacji chemicznej nienasyconego kopolimeru akrylanowego oraz zaproponowanie mechanizmu sieciowania;
- zastosowanie dijonowych pochodnych 2-metylobenzotiazolu jako fotoinicjatorów kationowych epoksyakrylanowego lepiscza samoprzylepnego;
- analiza wpływu dodatku żywic poliwinylacetalowych na właściwości samoprzylepnych klejów epoksyakrylanowych oraz lakierów epoksydowych (sieciowanych wg mechanizmu kationowego);
- zbadanie wpływu nanocząstek Fe_3C na cechy samoprzylepne wybranego kleju poliakrylanowego;
- zastosowanie elektroprowadzących nanonapełniaczy węglowych (tj. sadzy i nanorurek) oraz proszku srebra do modyfikacji samoprzylepnych filmów klejowych;
- zastosowanie hybrydowych modyfikatorów właściwości elektrycznych (tj. proszku aluminium i cieczy jonowych z anionem tetrafluoroboranowym) w samoprzylepnych klejach konstrukcyjnych przeznaczonych do utwardzania w procesie zgrzewania elektrycznego;
- określenie wpływu wybranych napełniaczy mikrocząstkowych na przebieg procesu utwardzania oraz właściwości samoprzylepne kleju epoksyakrylanowego.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

W 2002 r. rozpoczęłam studia magisterskie na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Pracę dyplomową pt. „*Epoksydacja alkoholu krotkowego na katalizatorze Ti-MCM-48*”, której promotorem była dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, obroniłam w 2007 r. W trakcie studiów, jako członkini studenckiego koła naukowego „*Technolog*”, dwukrotnie prezentowałam wyniki badań naukowych, dot. epoksydacji związków allilowych na katalizatorach tytanowo-silikalitowych, na XLVIII oraz XLIX Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2005 i 2006 r.). Od 2005 r. byłam też członkinią Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Brałam również udział w Letnich Warsztatach Fizykochemii Ciała Stałego pt. „*Niskie Łąki 2005*” zorganizowanych w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz współorganizowałam Konferencję Naukową „*Dni Ziemi 2007*” na Politechnice Szczecińskiej. W 2007 roku rozpoczęłam studia doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej (Instytut Technologii Chemicznej Organicznej), realizując pracę doktorską pt. „*Badania nad syntezą i sieciowaniem samoprzylepnych klejów strukturalnych na bazie poliakrylanów*” pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Zbigniewa Czecha. W trakcie studiów doktoranckich odbyłam trzyletnie studia podyplomowe z pedagogiki w Wyższej Szkole Pedagogicznej Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Szczecinie. Podczas realizacji pracy doktorskiej uzyskałam grant promotorski MNiSW, grant z Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie oraz projekt „*Ventures*” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, którego byłam kierownikiem. Moja praca naukowa została doceniona także poprzez przyznanie mi stypendium Prezydenta Miasta Szczecin. Wyniki badań związane z realizacją pracy doktorskiej zostały upublicznione w formie wystąpień ustnych i posterów na konferencjach oraz wielostronicowych materiałach pokonferencyjnych. Natomiast opracowany w ramach doktoratu

sposób wytwarzania samoprzylepnych klejów strukturalnych na bazie poliakrylanów został zgłoszony do ochrony patentowej w UPRP, którą uzyskał w 2015 r. Realizowane podczas studiów doktoranckich badania (niezwiązane bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej), wynikały z mojego uczestnictwa w projekcie rozwojowym MNiSW pt. „*Dyspersjonalne etykiety samoprzylepne*” (kierownik prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech) oraz w innych pracach, realizowanych w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych, dotyczących technologii materiałów samoprzylepnych. W 2011 r. na mocy decyzji Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie uzyskałam stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej oraz wyróżnienie Rady Wydziału za pracę doktorską. Po zakończeniu studiów doktoranckich (do października 2012 r.) byłam zatrudniona w projekcie rozwojowym NCBR pt. „*Strukturalne taśmy samoprzylepne na bazie klejów bezrozpuszczalnikowych*” w roli głównego wykonawcy. Natomiast w okresie od listopada 2012 r. do października 2015 r. byłam zatrudniona, na stanowisku asystenta naukowego, w projekcie Programu Badań Stosowanych NCBR pt. „*Przemysłowe kleje konstrukcyjne o właściwościach samoprzylepnych*” [23] (główny wykonawca i autor sprawozdań). Od listopada 2015 r. pracuję w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej (WTiCh, ZUT w Szczecinie) na stanowisku specjalisty. Dodatkowo pełnię funkcje kierownika projektu Lider V NCBR pt. „*Wysokozaawansowane spoiwa klejowe do konstrukcji lotniczych*”, koordynując pracę ośmioosobowego zespołu naukowego (wykonawcy także spoza ZUT, tj. z Politechniki Rzeszowskiej i Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych w Warszawie).

Moja działalność naukowa po doktoracie skupiała się na badaniach z zakresu technologii poliakrylanowych i epoksydowych materiałów adhezyjnych, głównie klasycznych i konstrukcyjnych klejów samoprzylepnych oraz lakierów fotoreaktywnych. Ogólnie, moje osiągnięcia naukowe po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych (poza tymi opisanymi w punkcie 4) dotyczą:

a) zastosowania nowych inicjatorów rodnikowych w procesie kopolimeryzacji akrylanów:

- Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Monika Gąsiorowska, Jacek Soroka, Janina Kabatc, **2011**, „*Novel pyridinium derivatives as very efficient photoinitiators for UV-activated synthesis of acrylic pressure-sensitive adhesives*”; International Journal of Adhesion and Adhesives, 31, 634-638.
- Janina Kabatc, Agnieszka Zadrużyńska, Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, **2012**, „*The synthesis, spectroscopic and electro-chemical properties, and application of new dyeing photoinitiator systems for acrylate monomers polymerization*”, Dyes and Pigments, 92, 724-731.
- Janina Kabatc, Katarzyna Jurek, Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Xylene-1,4-bis[4-(p-pyrrolidino-styryl)benzothiazoliumborate] salt as new functional dye*”, Dyes and Pigments, 114, 144-145.

b) badań skurczu polimeryzacyjnego poli(met)akrylanów stosowanych w kompozycjach klejowych i wypełnieniach dentystycznych:

- Jolanta Świdarska, Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, **2012**, „*Polymerization shrinkage by investigation of UV curable dental restorative composites containing multifunctional methacrylates*”, Polish Journal of Chemical Technology, 15, 82–86.
- Anil Kumar Singh, Utpal Kumar Niyogi, Sunil Sabharwal, Agnieszka Kowalczyk, Zbigniew Czech, Dayal Singh Mehra, **2013**, „*Shrinkage studies in electron beam curable polyurethane pressure-sensitive adhesive*”, Journal of Adhesion Science and Technology, 14, 1511–1524.
- Yu Jian, Yong He, Liyan Zhao, Agnieszka Kowalczyk, Wantai Yang, Jun Nie, **2013**, „*Effect of monomer structure on real-time UV-curing shrinkage studied by a laser scanning approach*”, Advances in Polymer Technology, 32, 1–9.

c) badań stabilności termicznej poli(met)akrylanów:

- Zbigniew Czech, Magdalena Witczak, Agnieszka Kowalczyk, Jagoda Kowalska, **2012**, „*The influence of residual monomers on selected properties of acrylic pressure-sensitive adhesives*”, Drewno: Prace Naukowe, Doniesenia, Komunikaty, 55, 188, 59-70.
- Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Janina Kabatc, Jolanta Świdarska, **2013**, „*Thermal stability of poly(2-ethylhexyl acrylates) used as plasticizers for medical application*”, Polymer Bulletin, 70, 1911–1918.
- Zbigniew Czech, Agnieszka Kowalczyk, Paulina Ragańska, Adrian Antosik, **2015**, „*Thermal stability and degradation of selected poly(alkyl methacrylates) used in the polymer industry*”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119, 1157-1161.

d) otrzymywania klejów z surowców bioodnawialnych:

- Sa-Ad Riyajan, Nataphon Phupewkeaw, Sirinuch Maneechay, Agnieszka Kowalczyk, **2013**, „*An emulsion from green epoxidized skim rubber blended with poly(vinyl alcohol) for use as a bioadhesive*”, International Journal of Adhesion and Adhesives, 45, 84–89.
- Li Zhaofeng, Jian Wang, Li Cheng, Zhengbiao Gu, Yan Hong, Agnieszka Kowalczyk, **2014**, „*Improving the performance of starch-based wood adhesive by using sodium dodecyl sulfate*”, Carbohydrate Polymers, 99, 579-583.
- Duangporn Riyapan, Sa-Ad Riyajan, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Green synthesis and characterization of a maleated epoxidized natural rubber latex*”, Polymer Bulletin, 72, 671-691.

Efektom prowadzonych przeze mnie badań naukowych w obszarze technologii materiałów adhezyjnych jest 40 patentów krajowych dotyczących (m.in.):

- a) sposobów wytwarzania i modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych (patenty PL 212094, PL212143, PL 212558, PL 214052, PL 214920, PL 218756, PL 218827, PL 219374, PL 219376, PL 219947, PL 219978, PL 221363, PL 221616, PL 221659, PL 222736, PL 222722.);
- b) sposobu wytwarzania poliestrowych klejów samoprzylepnych (PL 214060);
- c) sposobu modyfikacji kauczukowych klejów samoprzylepnych (PL 218403);
- d) sposobu wytwarzania uretanoakrylanowych klejów samoprzylepnych (PL 219938);
- e) sposobów wytwarzania folii ochronnych i rozpuszczalnych w wodzie (PL 209895, PL 212332, PL 213170);
- f) sposobów wytwarzania samoprzylepnych klejów konstrukcyjnych (PL 211188, PL 216734, PL 220529, PL 223469).

Brałam także udział w badaniach dot. otrzymywania i charakterystyki fotoinicjatorów kationowych oraz fotoutwardzalnych substancji błonotwórczych i lakierów:

- Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Fotoinicjator kationowy dwucentrowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego dwucentrowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna zawierająca fotoinicjator kationowy dwucentrowy*”, zgłoszenie patentowe P.414639, Urząd Patentowy RP.
- Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Fotoinicjator kationowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna*”, zgłoszenie patentowe P.414640; Urząd Patentowy RP.
- Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Fotoinicjator kationowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna*”, zgłoszenie patentowe P.414638, Urząd Patentowy RP.
- Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, **2015**, „*Sposoby wytwarzania substancji błonotwórczej, substancja błonotwórcza oraz fotoutwardzalna kompozycja powłokowa*”, zgłoszenie patentowe P.415263, Urząd Patentowy RP.

W ostatnim czasie uczestniczyłam także w opracowaniu metod pro-adhezyjnej modyfikacji powierzchni materiałów (przed klejeniem lub malowaniem):

- Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, **2016**, „*Sposób wytwarzania warstwy szepnej na podłożu z metalu lub stopu nieżelaznego, szkła lub tworzywa sztucznego*”, zgłoszenie patentowe P.419815, Polska, Urząd Patentowy RP.
- Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, **2016**, „*Sposoby wytwarzania warstwy szepnej na podłożu z metalu lub stopu nieżelaznego, szkła lub tworzywa sztucznego*”, zgłoszenie patentowe P.419816, Polska, Urząd Patentowy RP.
- Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, **2016**, „*Sposób wytwarzania warstwy szepnej na podłożu żelaznym, stalowym lub żeliwnym*”, zgłoszenie patentowe P.419818, Polska, Urząd Patentowy RP.

- Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, 2016, „*Sposoby wytwarzania warstwy szepnej na podłożu żelaznym, stalowym lub żeliwnym*”, zgłoszenie patentowe P.419817, Polska, Urząd Patentowy RP.

Dotychczas zostałam dwukrotnie nagrodzona przez Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia w pracy naukowej w 2014 r. (nagroda III stopnia) i 2015 r. (nagroda II stopnia). Dwukrotnie recenzowałam publikacje anglojęzyczne w czasopismach naukowych. Brałam/biorę udział w 10 krajowych projektach badawczych i badawczo-rozwojowych (w tym czterokrotnie jako kierownik) realizowanych w ZUT w Szczecinie oraz 2 projektach naukowych realizowanych na Politechnice Krakowskiej. Od 2015 r. jestem członkiem komitetu organizacyjnego międzynarodowej konferencji naukowej pt. „*Pressure-sensitive adhesives and adhesive materials – research, development, technology and application*” oraz pełnię funkcję redaktora publikacji pokonferencyjnej. Zrealizowałam trzy prace na rzecz przedsiębiorstw, w tym jedną dla polskiego oddziału europejskiego koncernu produkującego wymienniki ciepła („*GEA Technika Ciepła*”, obecnie „*Kelvion*”) finansowaną w ramach projektu ze środków UE (wartość zlecenia 95 000 zł). Wykonałam także opinię o innowacyjności produktu dla czołowego krajowego producenta lakierów sieciowanych promieniowaniem UV. Jeden raz byłam recenzentem pracy dyplomowej magisterskiej. Ponadto pełnię funkcje promotora pomocniczego dwóch prac doktorskich realizowanych w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych (WTiCh, ZUT w Szczecinie).

Moja działalność w zakresie popularyzacji nauki obejmuje m.in. współorganizację i prowadzenie zajęć w ramach „*Nocy naukowców*” (2014 r.) na WTiCh ZUT w Szczecinie, zajęć „*Lekcja chemii*” w przedszkolu publicznym nr 20 w Szczecinie (2015 i 2016 r.) oraz warsztatów chemicznych „*Kleje i inne materiały adhezyjne*” (2016 r.). Pragnę nadmienić, iż mój wynalazek, tj. samoprzylepna taśma konstrukcyjna, został dwukrotnie uhonorowany srebrnymi medalami na międzynarodowych wystawach wynalazków i innowacji technologicznych w Zagrzebiu (2014 r.) i w Moskwie (2015 r.). Wspomniany wynalazek został także zaprezentowany w telewizyjnym programie popularno-naukowym na kanale Canal+Discovery (2016 r.). Podejmowałam i nadal podejmuję działania w kierunku wdrożenia do praktyki przemysłowej samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych. W związku z tym brałam udział w projekcie pt. „*InQbacja i wsparcie kapitałowe dla biotechnologii, chemii i technologii informatycznych oraz komunikacyjnych*” organizowanym przez Poznański Park Naukowo-Technologiczny w Poznaniu (do etapu negocjacji umowy inwestycyjnej) oraz „*Inkubator innowacyjności*” MNiSW, którego byłam kierownikiem.

Współprowadziłam następujące zajęcia laboratoryjne:

- „*Zagospodarowanie odpadów i recykling*”, kierunek Towaroznawstwo (2007/2008, 2009/2010);
- „*Analiza zanieczyszczeń gleby*”, Ochrona Środowiska (2007/2008, 2008/2009);
- „*Technologia chemiczna- procesy przemysłu syntezy chemicznej*”, Technologia Chemiczna (2011÷2016);
- *Pracownia (przed)dyplomowa*, Technologia Chemiczna (2008÷2011, 2015/2016).

Podsumowując, mój dorobek naukowy obejmuje autorstwo/współautorstwo:

- 39 publikacji (w tym 7 przed doktoratem) w czasopismach z *Impact Factor* (sumaryczny IF z roku publikacji wynosi 60,7 z czego dla publikacji po doktoracie 51,4 liczba cytowań obcych wg Web of Science: 140, indeks Hirscha: 7);
- 40 patentów (w tym 1 przed doktoratem) i 14 zgłoszeń patentowych;
- 17 fragmentów monografii naukowych (w tym 3 przed doktoratem);
- 7 wystąpień ustnych i 45 posterów na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych (w tym 16 przed doktoratem).

Agucenie
Koralyki

Literatura

- [1] N. Allen, „*Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 100 (1996) 101-107.
- [2] N. Zivic *et al*, „*Novel naphthalimide-amine based photoinitiators operating under violet and blue LEDs and usable for various polymerization reactions and synthesis of hydrogels*”, *Polymer Chemistry*, 7 (2016) 418-42.
- [3] P. Glöcker, „*Radiation curing coating and printing inks*”, Vincentz Network, Hannover, 2008.
- [4] C. Carlini *et al*, „*Polymeric photoinitiators containing side chain benzophenone chromophores: Relationship between structure and activity*”, *New Polymer Materials*, 1 (1987) 63-83.
- [5] C. Carlini, F. Ciardelli, D. Donati, F. Gurzoni, „*Polymers containing side-chain benzophenone chromophores: a new class of highly efficient polymerization photoinitiators*”, *Polymer*, 24 (1983) 599-606.
- [6] Patent US 4737559 (1988).
- [7] J. Fouassier, J. Lalevée, „*Photoinitiators for polymer synthesis. Scope, reactivity and efficiency*”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [8] J. Crivello, K. Dietliker, „*Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization*”, John Wiley & Sons/ SITA Technology, Londyn, 1998.
- [9] A. Tauber, T. Scherzer, I. Weiss, R. Mehnert, „*UV curing of pressure sensitive adhesive coating studied by real-time FTIR spectroscopy and laboratory scale curing experiments*”, *Journal of Coating Technology*, 74 (2002) 41-47.
- [10] Z. Czech, „*2-Ethylhexyl acrylate/4-acryloyloxybenzophenone copolymers as UV-crosslinkable pressure-sensitive adhesives*”, *Polymer Bulletin*, 52 (2004) 283-288.
- [11] Z. Czech, „*Development in the area of UV-crosslinkable solvent-based pressure-sensitive adhesives with excellent shrinkage resistance*”, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 2221-2227.
- [12] Z. Czech, „*Solvent-based pressure-sensitive adhesives for removal products*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 (2006) 414-418.
- [13] R. Milker, Z. Czech, M. Wesołowska, „*Synthesis of photoreactive solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives in the recovered system*”, *Polish Journal of Chemical Technology*, 9 (2007) 5-9.
- [14] J. Kajtna, M. Krajnic, „*Solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives*”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31 (2011) 822-831.
- [15] Patent US 3475213 (1969).
- [16] I. Novák, Š. Florián, „*Pressure-sensitive adhesives for electronic application*”, *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2003) 1237-1239.
- [17] G. Park *et al*, „*Preparation and characterization of expanded graphite intercalation compound/UV-crosslinked acrylic resin pressure-sensitive adhesives*”, *Macromolecular Research*, 23 (2015) 396-401.
- [18] Y. Zhang *et al*, „*Preparation and magnetic properties of polymer magnetic composites based on acrylate resin filled with nickel plating graphite nanosheets*”, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 732-737.
- [19] B. Pang, Ch. Ryu, X. Jin, H. Kim, „*Preparation and properties of UV curable acrylic PSA by vinyl bonded graphene oxide*”, *Applied Surface Science*, 285 (2013) 727-731.
- [20] G. Park *et al*, „*The effects of graphene on the properties of acrylic pressure-sensitive adhesives*”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 4108-4111.
- [21] Y. Yamamoto *et al*, „*Soft-polymer-silica nanocomposites particles as filler for pressure-sensitive adhesives*” *Polymer*, 70 (2015) 77-87.
- [22] I. Novák, Š. Florián, V. Pollák, „*Behavior of pressure-sensitive adhesives filled with metallized inorganic particles*”, *International Journal of Polymeric Materials*, 56 (2007) 841-849.

[23] „Przemysłowe kleje konstrukcyjne o właściwościach samoprzylepnych”, 2012-2015, projekt badawczy nr PBS1/A1/1/2012 (kierownik prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech).

[24] Patent PL 220529 (2015).

[25] „Materiały powłokowe sieciowane wysokoefektywnymi fotoinicjatorami kationowymi z zastosowaniem techniki UV-LED”, 2012-2015, projekt badawczy nr LIDER/16/181/L-3/11/NCBR/2012 (kierownik dr inż. Krzysztof Kowalczyk).

[26] Zgłoszenie patentowe P.413701 (2015)

[27] Q. Ashton, „Acyclic acids-advances in research and application”, Scholarly Edition, Atlanta, 2012.

Agnes
Kowalczyk